

Modélisation de grands réseaux par cinétique stochastique

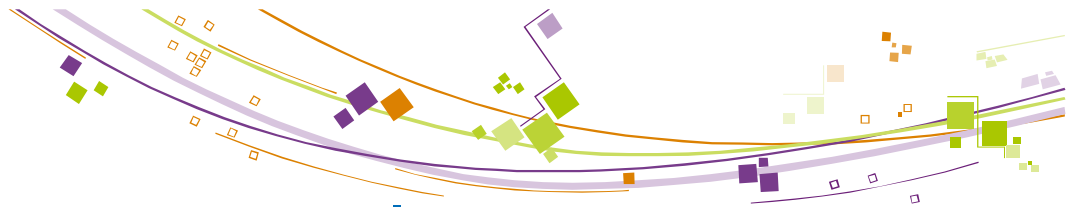
Principes et applications à
l'oligomérisation des oléfines



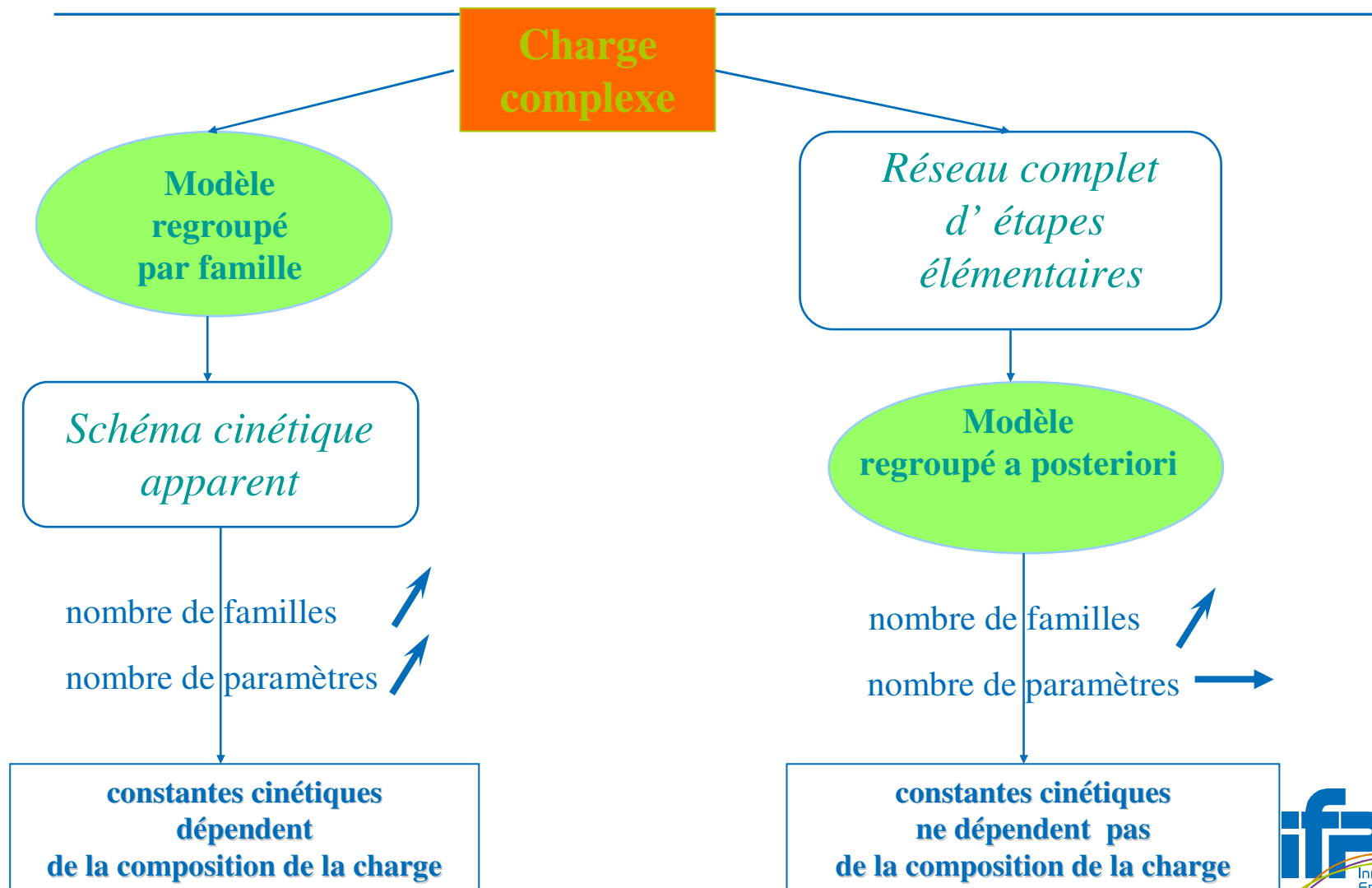


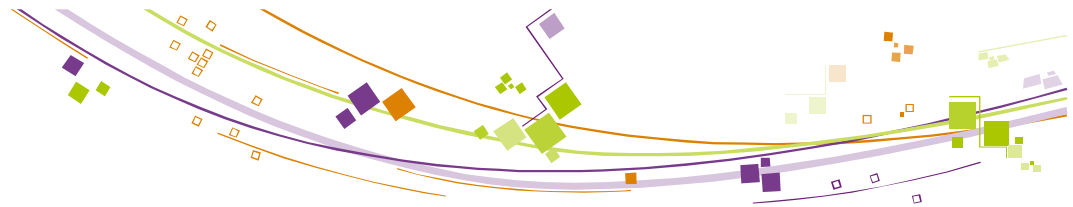
Sommaire

- **Modélisation de réseaux cinétiques complexes**
- **Oligomérisation**
 - Procédé & chimie
 - Réseau réactionnel
 - Cinétique des étapes élémentaires
- **Cinétique stochastique**
 - Principes de l'approche stochastique
 - Équation maîtresse
 - Algorithme de Simulation Stochastique (SSA)
- **Simulation des réaction d'oligomérisation**
 - Simulation sur réseau généré a priori
 - Simulation et génération simultanées
 - Simulation sans génération



Modélisation de réseaux complexes





Procédé d'oligomérisation

Charge:
oléfines C_3/C_4

Effluent:
essence, kérosène, diesel

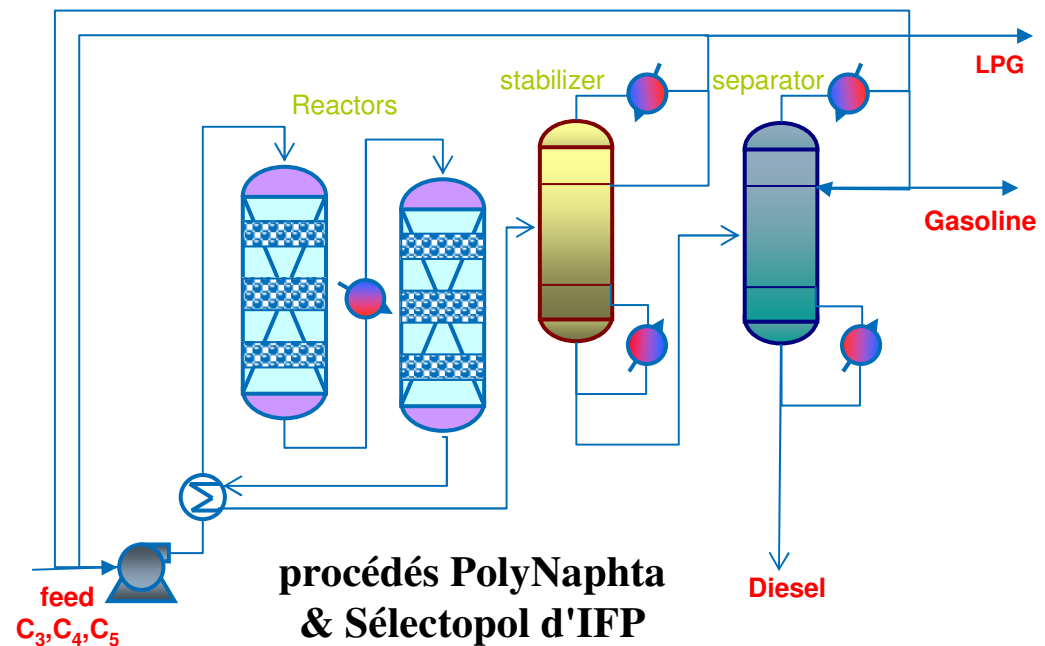
Condition général d'opération

Température: $150-200^\circ \text{C}$

Pression: 30-40 bar

Réacteur: lit fixe

Catalyseur: silica-alumina



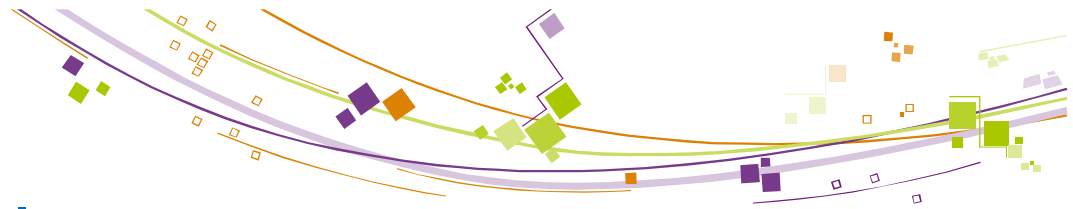
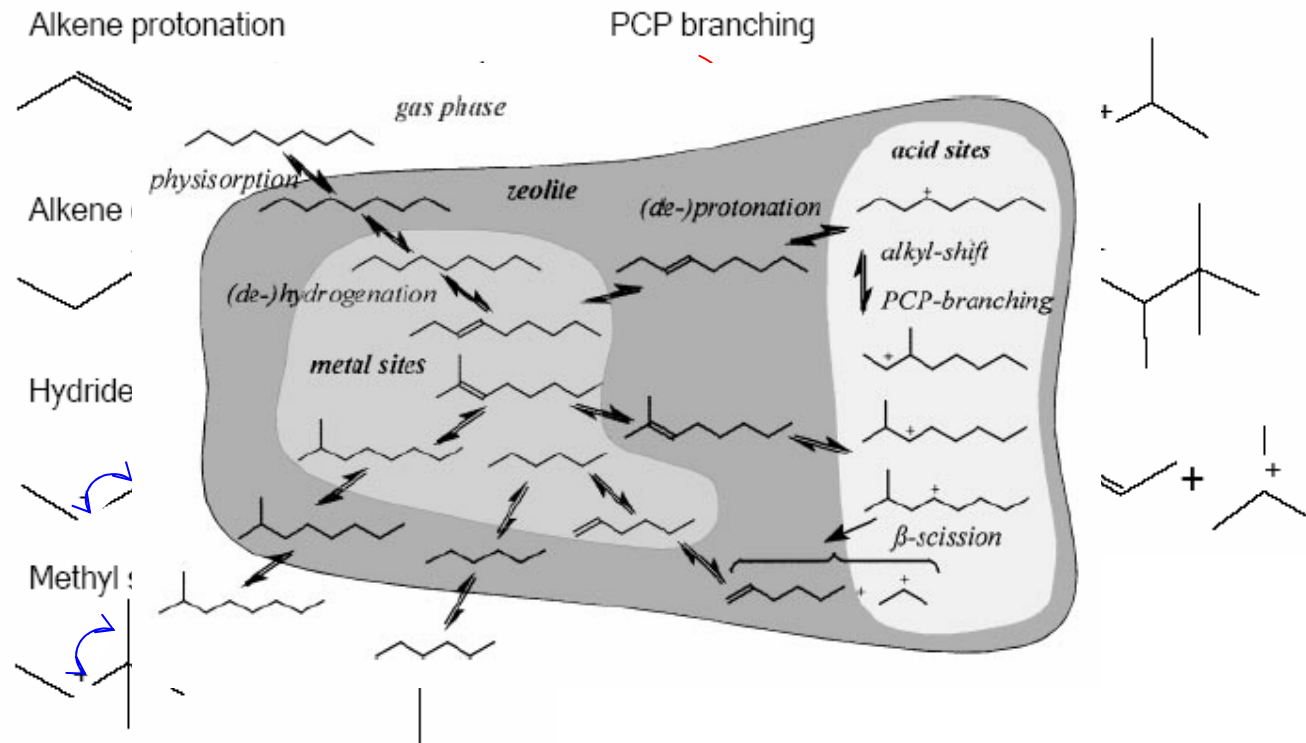


schéma réactionnel

Réaction catalyse acide:

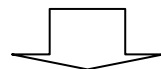
- Chimie des carbo-cations
- Réactions élémentaires



Nombre d'isomères

Carbon Number	Isomer Number		
	Alkane	Alkene	Alkyne
1	1	-	-
5	3	5	3
10	75	377	171
15	4347	36564	15167
20	366319	4224993	1679869
25	36797588	536113477	208094977
30	4 111 846 763	-	-
40	62 481 801 147 341	-	-
50	1 117 743 651 746 950 000	-	-

les réactions ne peuvent pas être écrites à la main



Outil informatique

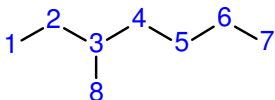
Génération du réseau

nombre limité de réactions élémentaires

Outils informatiques

génération complète du réseau (toutes les espèces et les réactions)

Matrix

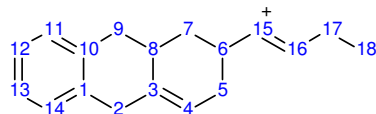


	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	1	0	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	1	0	1	0	0	0	1
4	0	0	1	0	1	0	0	0
5	0	0	0	1	0	1	0	0
6	0	0	0	0	1	0	1	0
7	0	0	0	0	0	1	0	0
8	0	0	1	0	0	0	0	0

connectivity $ij=1$ else 0

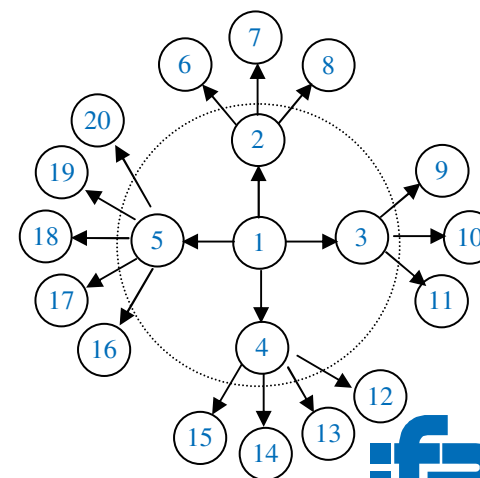
vector

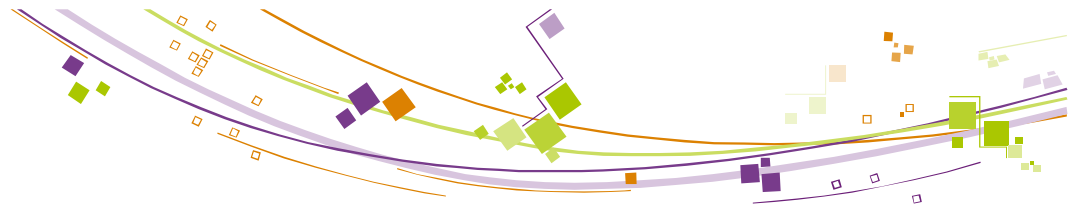
- 1= bridgehead aromatic carbon atom
- 2= bridgehead unsaturated naphthenic C-atom
- 3= bridgehead standard naphthenic C-atom
- 4= aromatic C-atom
- 5= unsaturated naphthenic C-atom
- 6= saturated naphthenic C-atom
- 7= unsaturated acyclic C-atom
- 8= saturated acyclic C-atom



charge [15
 connectivity 3 2 3 2 2 3 2 3 2 3 2 2 2 2 2 2 1 0 0
 type 1 6 2 5 6 6 6 3 6 1 4 4 4 4 7 7 8 8 0 0]

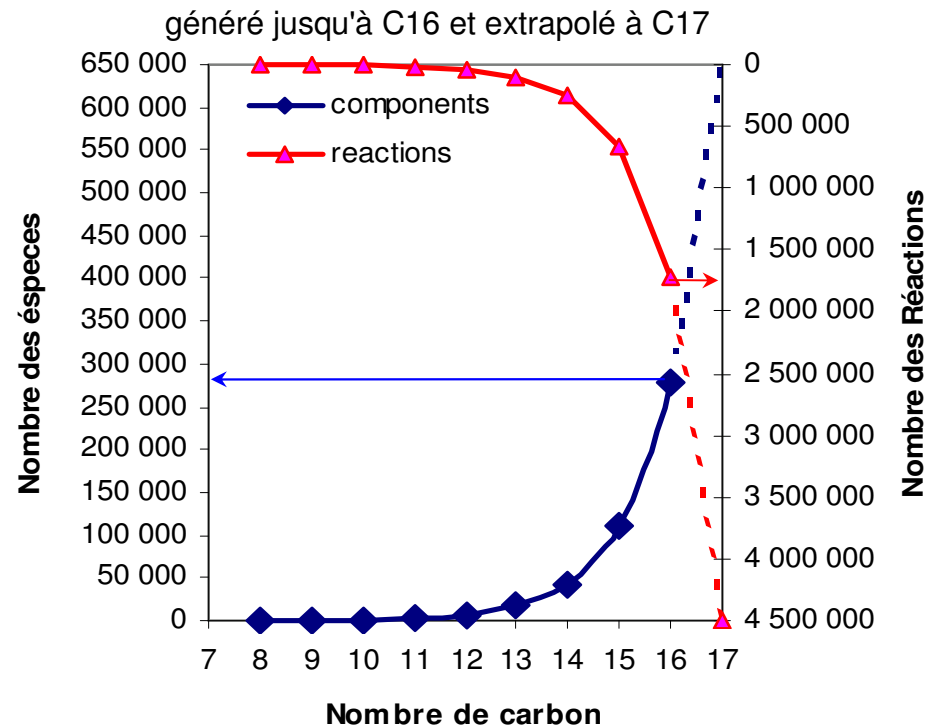
génération classique



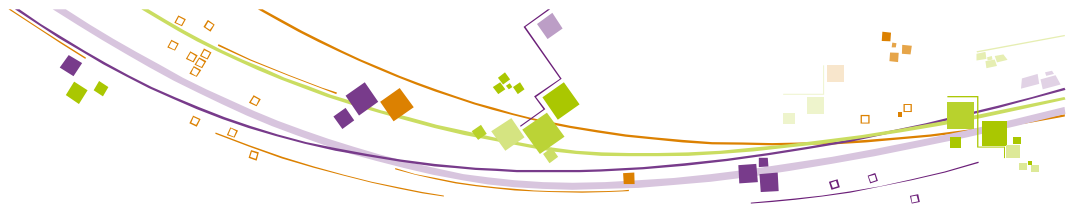


Génération du réseau

C₃→C₁₅ full network	
Components	
Olefin	60242
Carbenium ion	48590
Reactions	
Protonation	95340
Deprotonation	95340
Hydrid shift	70196
Methyl shift	19343
PCP branching	197007
Beta scission	36689
Alkylation	36689
	550604
CPU time (2.66GHz)	45 h

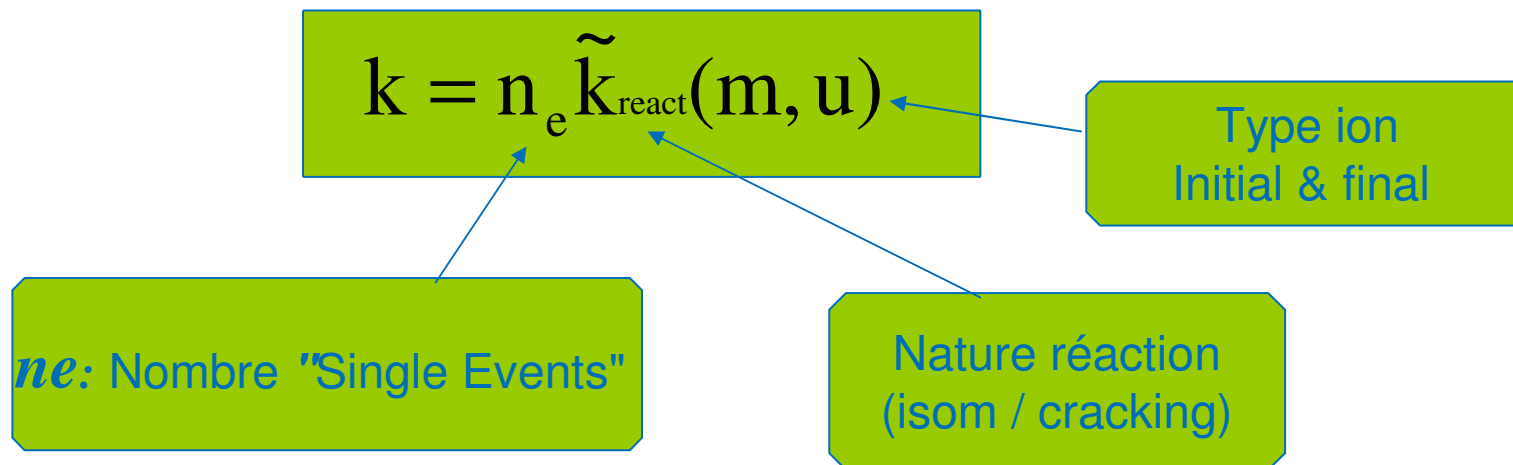


➤ Nombre de réactions et d'espèces augmentent exponentiellement

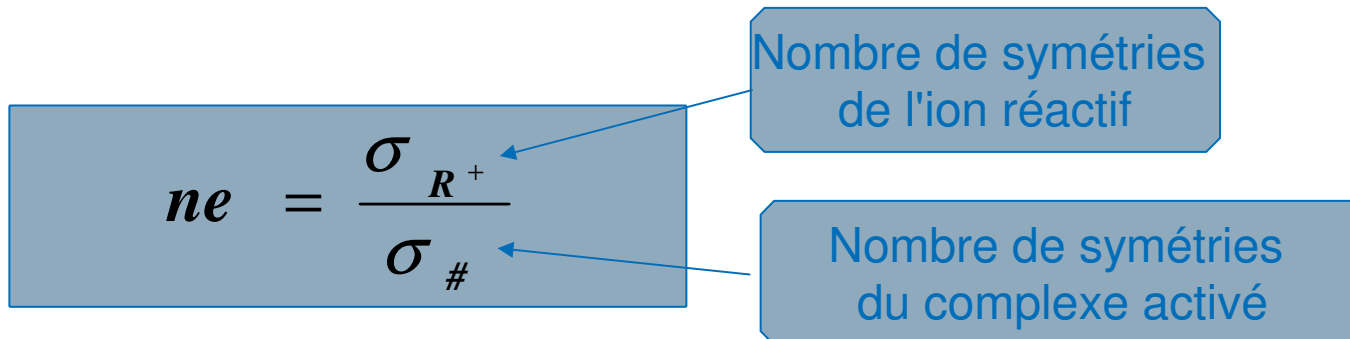


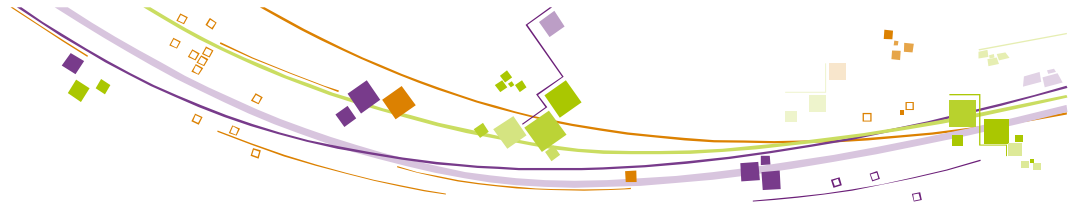
Nombre de "Single Events"

Constante cinétique de chaque étape élémentaire



Calcul du nombre de Single Events





Oligomérisation

■ Oligomérisation

- réseau réactionnel gigantesque
- réaction en catalyse acide
 - étapes élémentaires connues
 - paramètres cinétiques en nombre limité

■ Simulation

- limitations informatiques
 - stockage réseau
 - nombre d'espèces



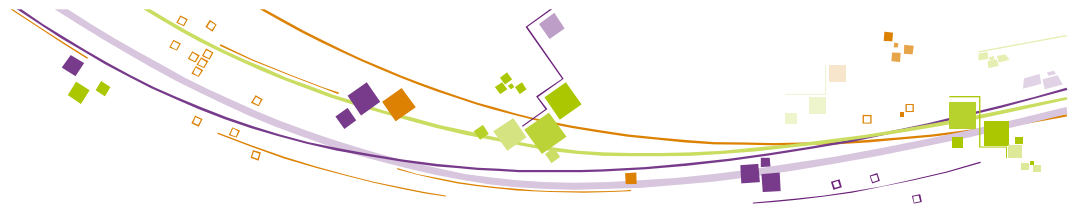
Introduction

■ Simulation de réactions chimiques:

1) Modèle cinétique

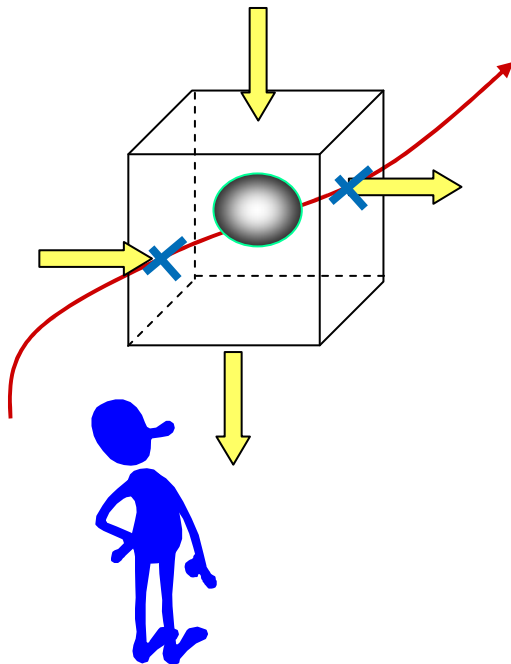
■ réseau réactionnel et espèces chimiques:

- limité à quelques réactions (simple)
 - cinétique apparente, modèles lumpés, ...
- réactions chimiques détaillés (complexe)
 - étapes élémentaires, micro-cinétique, ...

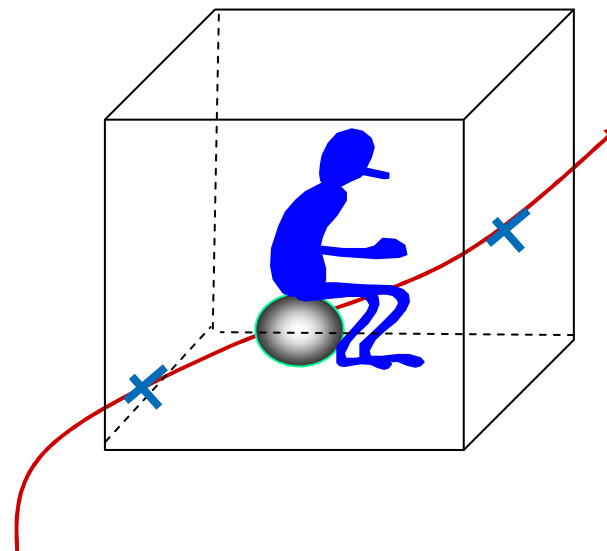


Introduction

- Simulation de réactions chimiques:
2) Méthodes mathématiques



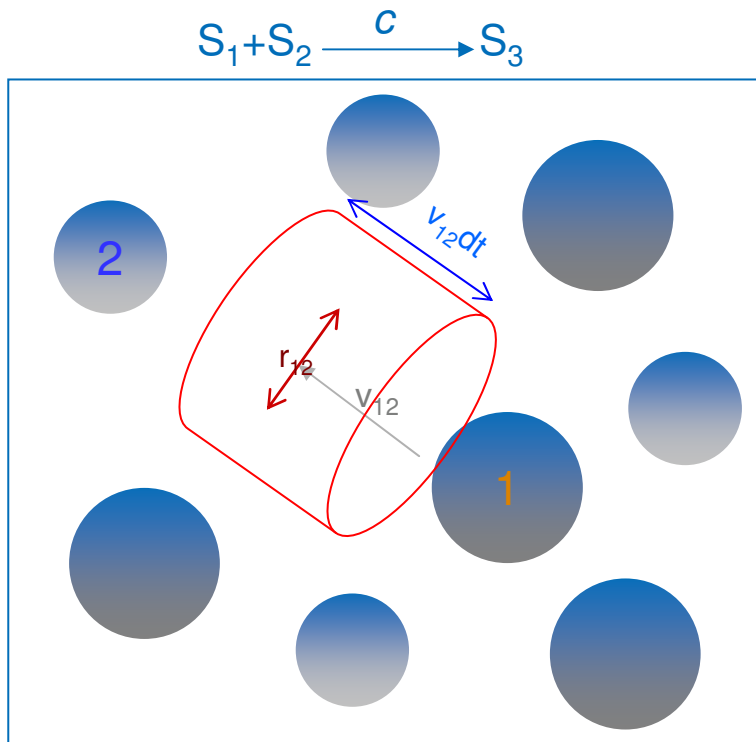
approche déterministe
(Euler, Runge-Kutta, ...)



approche stochastique
(CME, SSA, Monte Carlo)



Principes de l'approche stochastique



D'après la théorie des collisions:

$$\frac{X_1 X_2 \pi r_{12}^2 \langle v_{12} \rangle \delta t}{V} = \text{Probabilité que la collision 1-2 ait lieu dans le volume } V \text{ pendant le prochain intervalle de temps infinitésimal}$$

Stochastic kinetic constant:

$$c_1 = V^{-1} \pi r_{12}^2 (8kT / \pi m_{12})^{1/2} \exp(-u_1^* / kT)$$

$$X_1 X_2 c_1 \delta t \equiv \text{Probabilité que la réaction } R_1 \text{ ait lieu dans le volume } V \text{ pendant le prochain intervalle de temps } (t, t + \delta t)$$



Chemical Master Equation (CME)

Hypothèses:

- Parfaitement agité
- Isotherme
- Volume fixe
- N espèces
- M réactions

Probabilité qu'aucune réaction n'ait lieu pendant l'intervalle dt

$$P(X, t + dt | X_0, t_0) = P(X, t + dt | X_0, t_0) \left(1 - \sum_{\mu=1}^M (a_{\mu}(X) dt) \right) + \sum_{\mu=1}^M P(X - v_{\mu}, t | X_0, t_0) (a_{\mu}(X - v_{\mu}) dt)$$

Probabilité que l'état passe de X à $X - v_{\mu}$ par la réaction μ pendant l'intervalle dt

Analytical probability equation: Chemical Master Equation (CME)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(X, t | X_0, t_0) = \sum_{\mu=1}^M \left\{ P(X - v_{\mu}, t | X_0, t_0) \times a_{\mu}(X - v_{\mu}) - P(X, t | X_0, t_0) \times a_{\mu}(X) \right\}$$



Stochastic Simulation Algorithm (SSA) - 1

Propensity function:

$a_j(x)$ = probabilité à $X(t)=x$, que la réaction R_j ait lieu dans le volume V dans l'intervalle de temps infinitésimal $[t, t+dt)$



$p(\tau, j|x, t)d\tau$ = probabilité que la réaction suivante ait lieu entre $t + \tau, t + \tau + d\tau$ et soit la réaction R_j



Stochastic Simulation Algorithm (SSA) - 2

$$p(\tau, j|x, t)d\tau = \prod_i \left(1 - a_i(x) \frac{\tau}{n} \right)^n a_j(x) d\tau$$

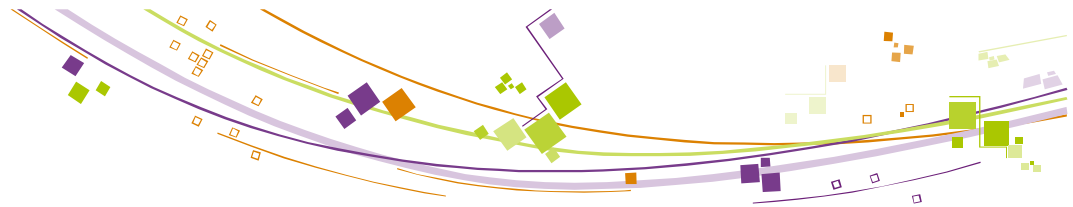
Quand n tend vers l'infini, l'équation devient:

$$p(\tau, j|x, t) = \underbrace{a_j(x)}_{\text{réaction}} \times \underbrace{\exp(-a_0(x)\tau)}_{\text{temps}} \quad a_0(x) = \sum_{j'=1}^M a_{j'}(x)$$

A τ fixé, la probabilité que la réaction j ait lieu est donnée par:

$$p(j|\tau, x, t) = \frac{a_j(x)}{a_0} \quad \text{d'où} \quad p(\tau|x, t) = a_0(x) \exp(-a_0(x)\tau)$$

Gillespie, 1976, J.Comp.Phys., 22, 403-434

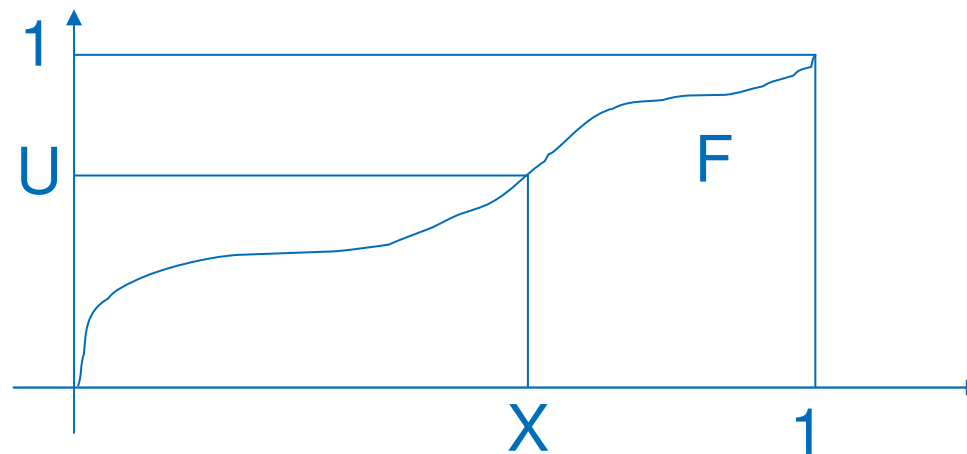


Monte Carlo - 1

- Simulation d'une variable aléatoire X dont on connaît la fonction de répartition $F(x)$:

$$X = F^{-1}(U)$$

U variable aléatoire de distribution uniforme





Monte Carlo - 2

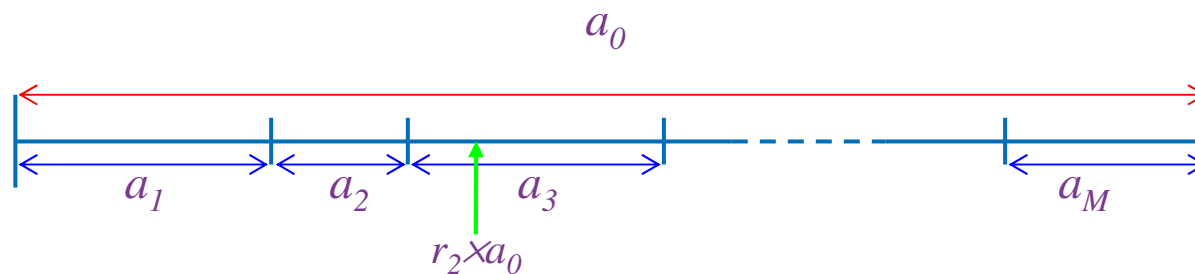
Simulation Monte Carlo

générer deux nombres aléatoires: r_1 et r_2 ($0 < r_1, r_2 < 1$)

- r_1 détermine le temps τ de la prochaine réaction
- r_2 détermine la prochaine réaction μ

$$\tau = \frac{1}{a_0} \ln \frac{1}{r_1}$$

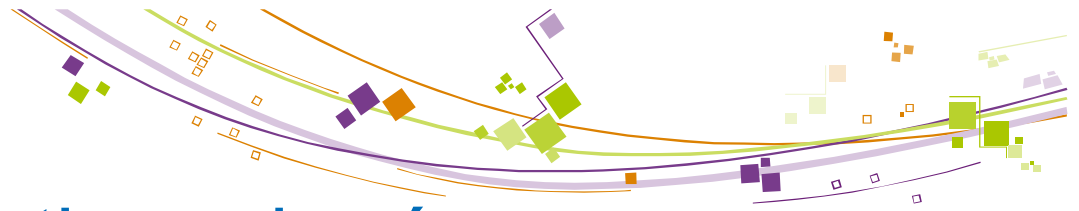
$$\sum_{v=1}^{\mu-1} a_v < r_2 a_0 \leq \sum_{v=1}^{\mu} a_v$$



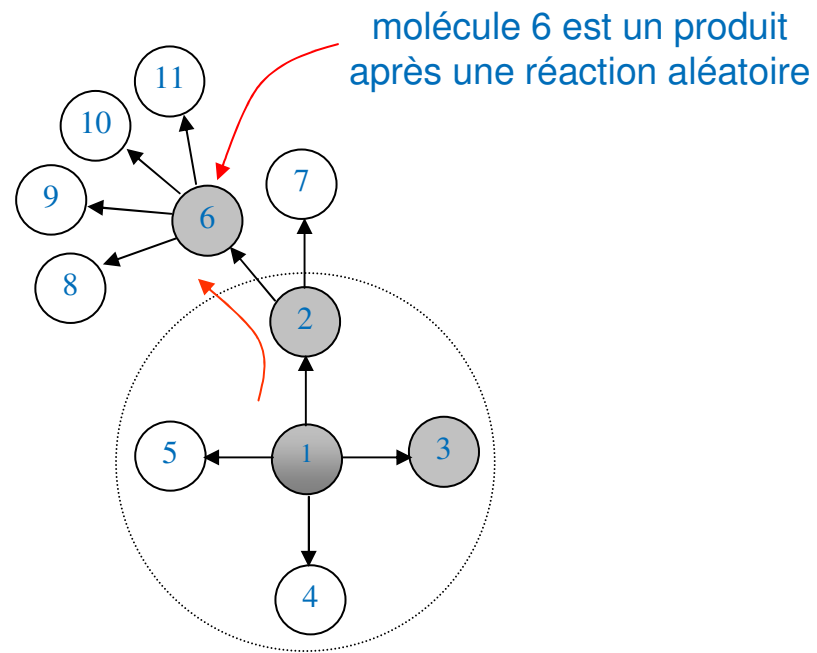


Les algorithmes étudiés & développés

- Pré génération complète de réseau et simulation stochastique
- Pré génération limitée et simulation stochastique
- Génération stochastique de réseau avec simulation stochastique sur ce réseau
- Simulation stochastique sans stockage du réseau



Génération stochastique du réseau



Génération stochastique du réseau étape par étape
(molécule par molécule)

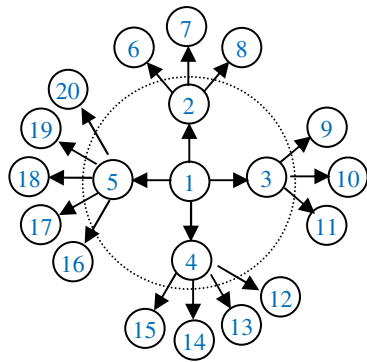


Génération stochastique du réseau Algorithmes

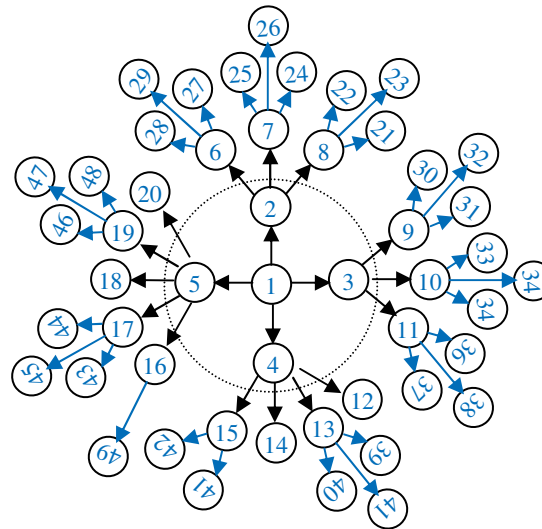
1. initialisation
 - Initialisation des variables
 - calculer les "propensity functions" des molécules
2. tirer aléatoirement par méthode SSA:
 - un temps infinitésimal
 - une molécule
 - une réaction de la molécule
3. générer toutes les voies possibles pour la molécule produite par la réaction
4. calculer les "propensity functions" des produits
5. mise à jour les "propensity functions"
6. retour à l'étape 2 et continue jusqu'à $t > t_f$



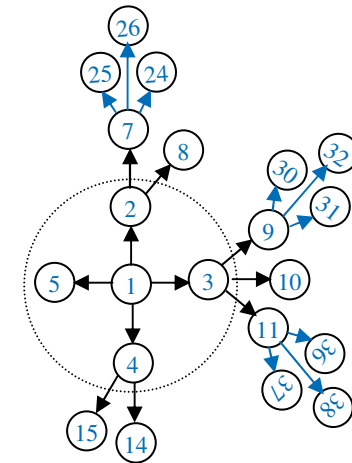
Comparaison des méthodes



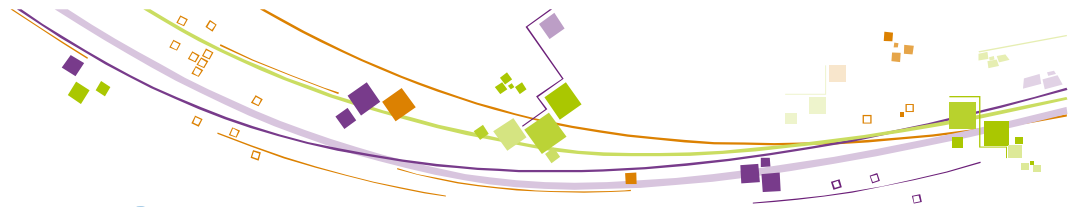
Réseau limité
génération classique



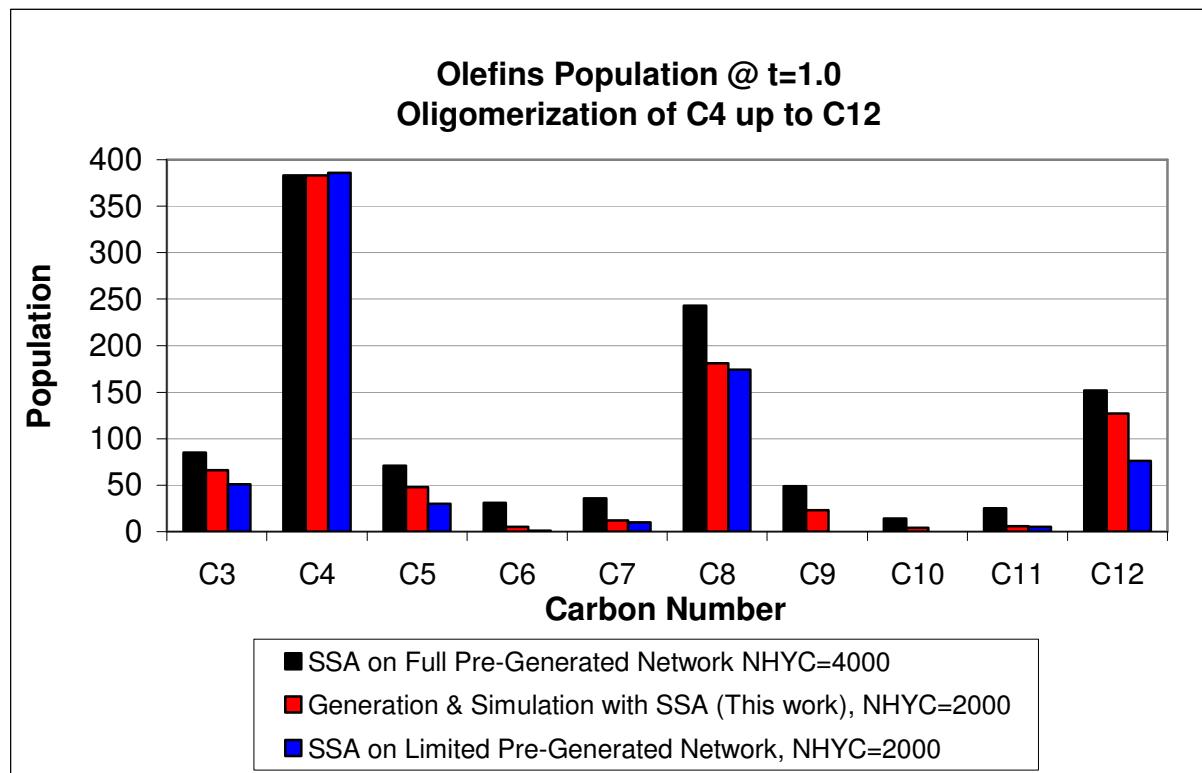
Réseau complet



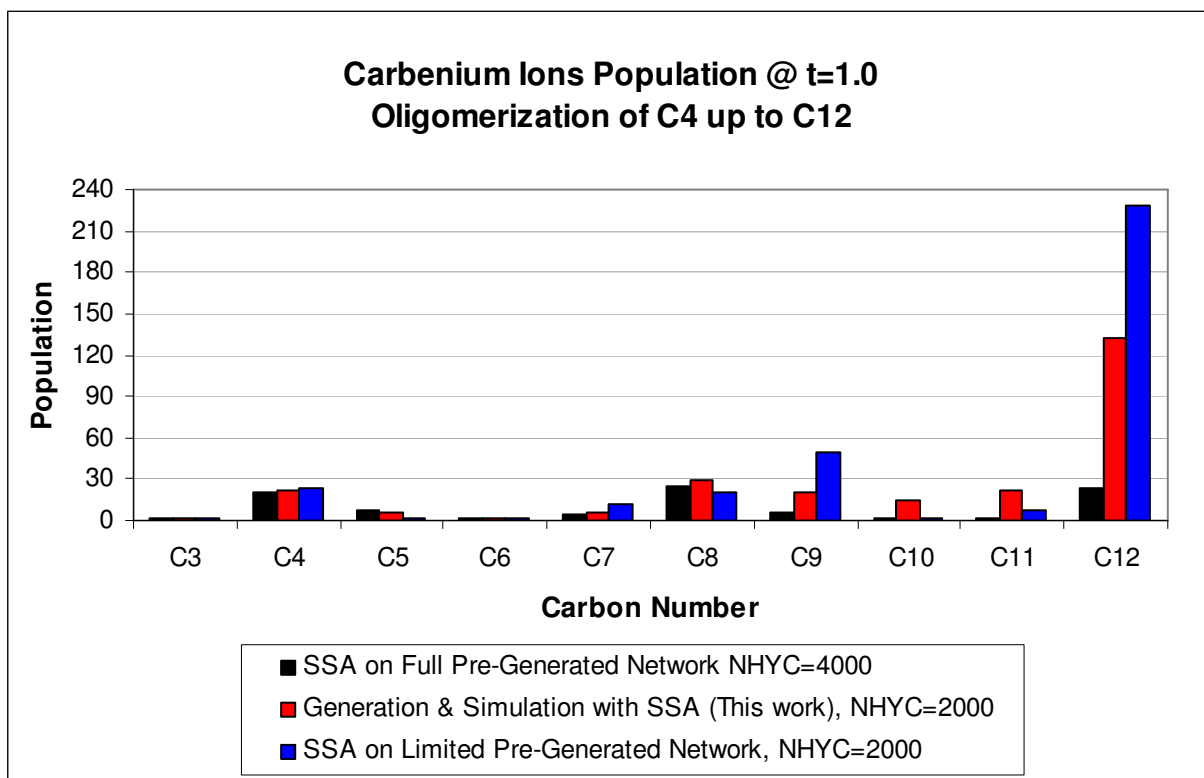
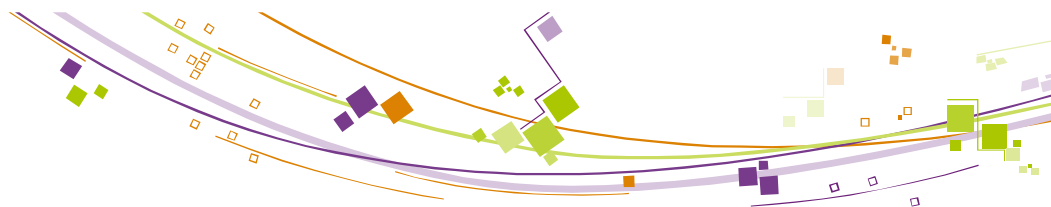
Réseau limité
génération stochastique



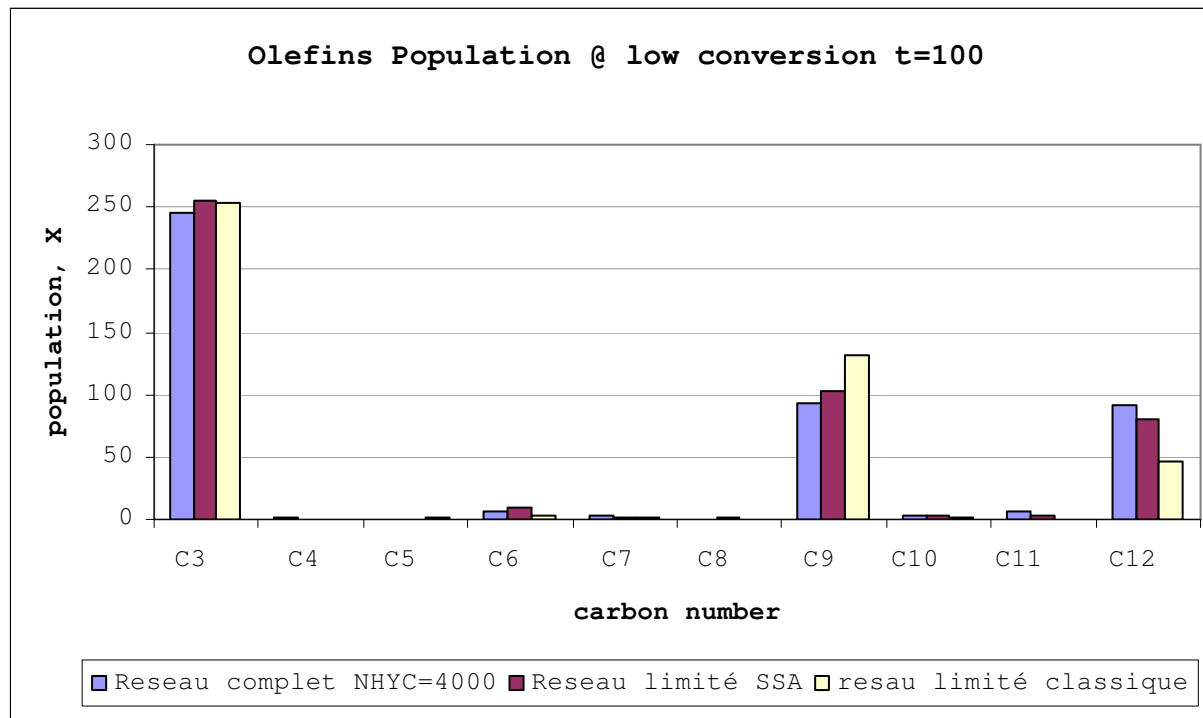
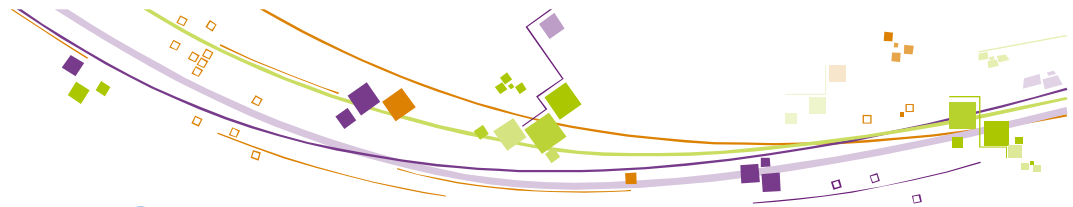
Comparaison charge C4

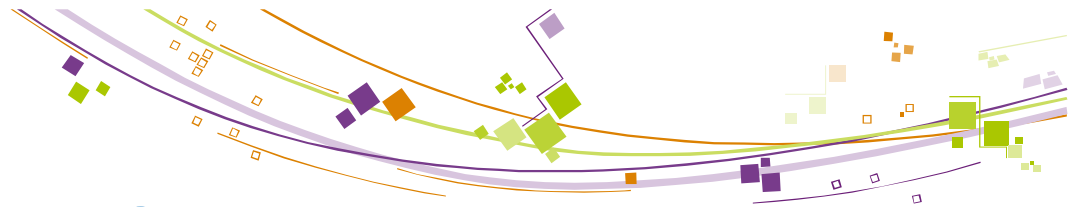


Comparaison charge C4

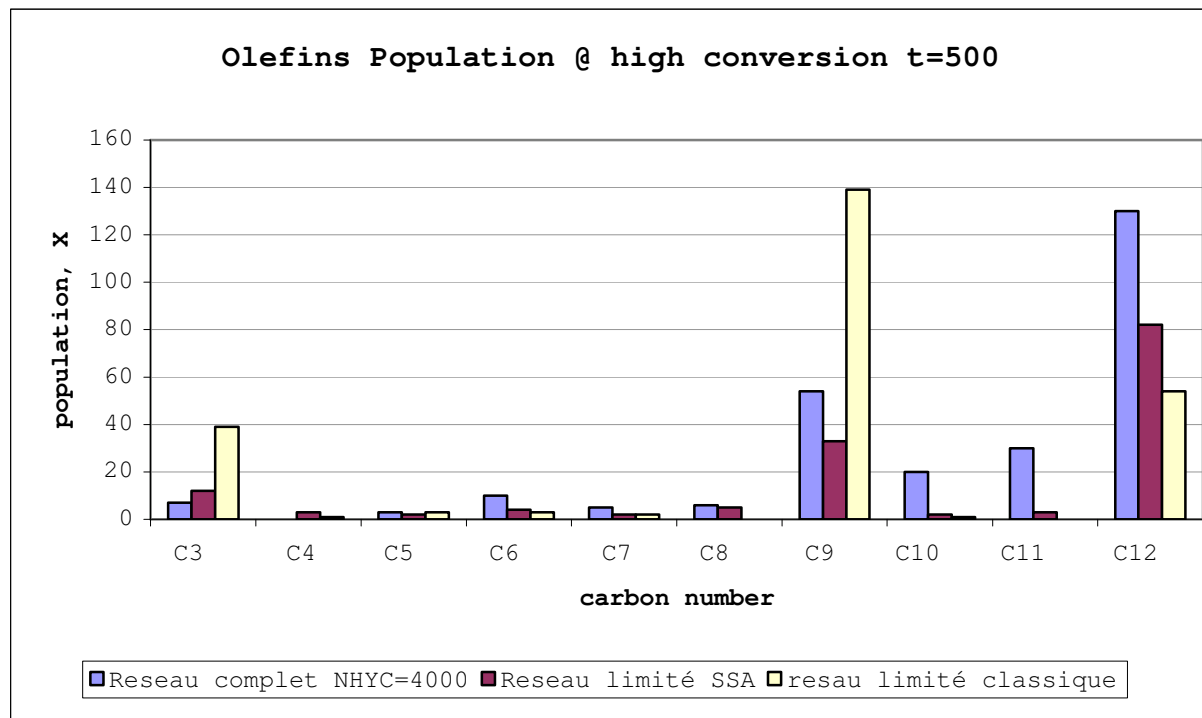


Comparaison charge C3





Comparaison charge C3

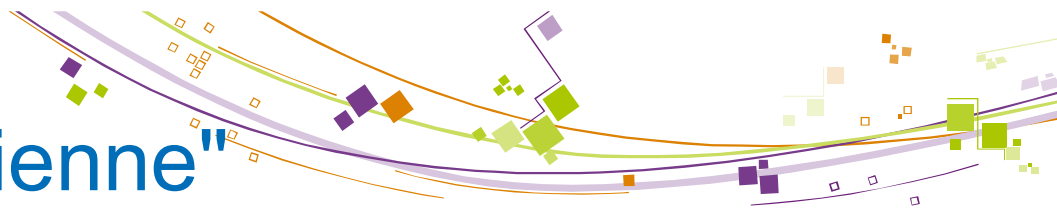


Approche "Markovienne" algorithme SSA



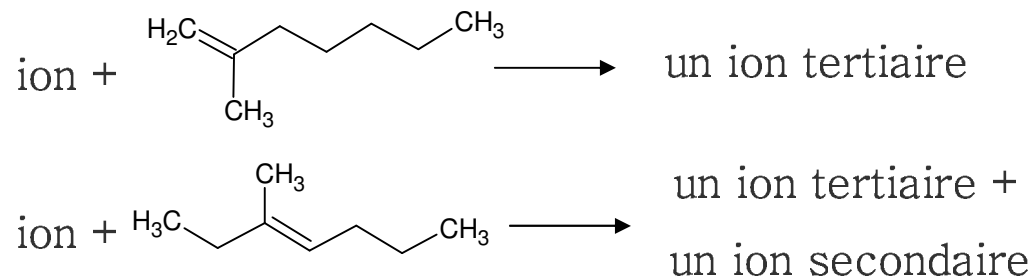
1. Initialisation
 - de les compteurs
 - de la "propensity function"
2. choisir un type de réaction aléatoirement
3. trouver aléatoirement un ion ou une oléfine qui convient le type de réaction:
 - pour Pr: une oléfine
 - pour De, HS, MS, PCP, Cr: un ion
 - **pour Alk: un ion + une oléfine**
4. mise à jour des "propensity functions" et des différents compteurs
5. retour à l'étape 2_jusqu'à fin de simulation

Approche "Markovienne" "propensity function"



cas de l'alkylation:

Le type des réactions d'alkylation est déterminé d'une part par l'ion réactif (s ou t) d'autre part par la structure de l'oléfine qui s'alkyle



$$ns = ns(3) + \dots ns(11) = \sum_{i=3}^{nc_{max}-nc} ns(i)$$

nombre maximal d'atomes de carbone des molécules

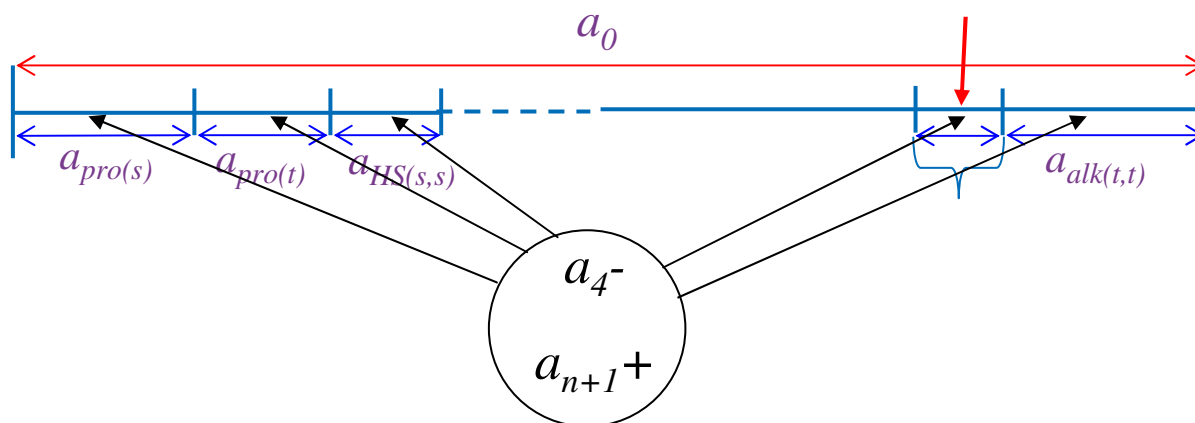
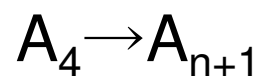
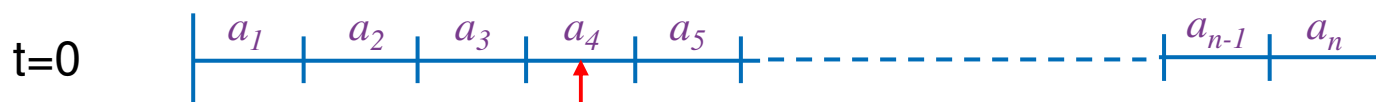
le plus petit ion qui peut exister

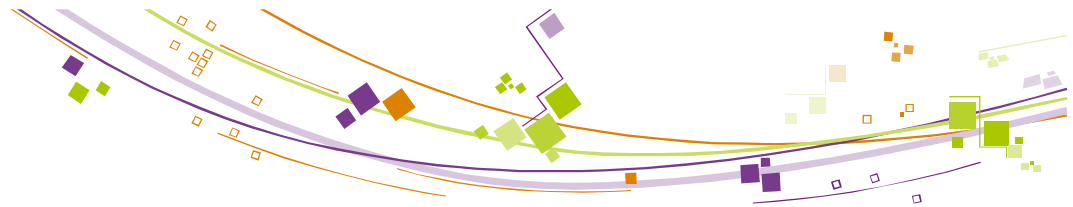
"propensity function" d'alkylation pour un ion type x

$$(a_{Alk})_i = k_{alk}(x, s) \times ns + k_{alk}(x, t) \times nt$$

Approche "Markovienne" mise à jour des "propensity functions"

$$a_i = \underbrace{\sum_{\text{rxn_possible}} a_j}_{\text{rxn_possible}} = k_{\text{dep}}(s) + \dots + k_{\text{HS}}(s,s) + \dots + n_s \times k_{\text{alk}}(s,s) + \dots$$





Perspectives - avancement

■ Oligomérisation

- Difficultés avec la dernière approche:
 - Prédiction des vitesses?
 - Nombre d'événements constitutifs?
- Comparaison expériences / modèle
- Prise en compte de descripteur de catalyseur pour orienter la conception des catalyseurs