

Méthodologie pour la conduite optimale des réacteurs discontinus 1

## Chapitre 13

# Méthodologie pour la détermination rapide de conditions opératoires optimales : application au réacteur discontinu

### 13.1. Introduction

Les molécules issues de l'industrie de la chimie fine sont souvent obtenues après une série d'étapes réactionnelles complexes. Il s'agit par exemple des quelques milligrammes de principes actifs contenus dans un médicament ou des kilogrammes d'additifs inclus dans un seau de peinture.

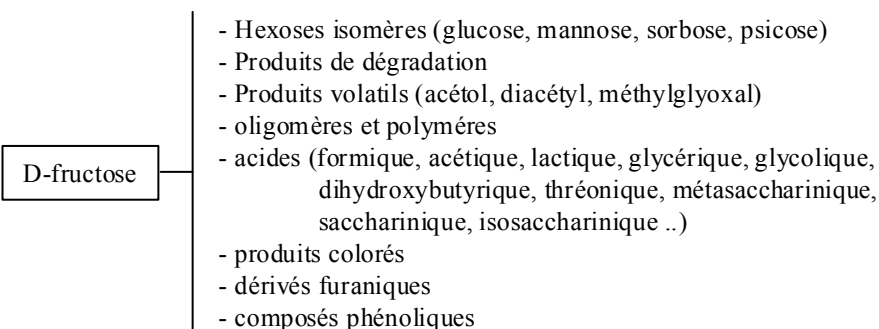
Afin de raccourcir les délais de mise sur le marché d'une nouvelle molécule (qui peuvent aller jusqu'à dix ans pour une molécule pharmaceutique), les phases de développement du procédé de synthèse doivent être les plus courtes possible. Dans ce contexte, il devient prohibitif de s'engager dans l'étude détaillée de chaque étape de la suite réactionnelle. De plus, contrairement aux procédés de synthèse de la chimie lourde pour lesquels de nombreuses données thermodynamiques et physico-chimiques ont été collectées au fil des ans, on dispose de très peu d'informations sur les synthèses nouvelles de la chimie fine. Ceci explique sans doute pourquoi l'implication du génie chimique dans les problèmes de développement de procédés soulevés par cette industrie très spécifique ne date que de quelques années. Soumise à une production par lots, l'industrie de chimie fine s'appuie principalement sur des procédés discontinus au cœur desquels on trouve le réacteur discontinu ou semi-continu. Flexible et polyvalent, ce dernier est bien adapté à une production par lots, tributaire des exigences du marché. De plus, sa conception simple et sa similitude avec les appareils de laboratoire facilitent l'extrapolation rapide des synthèses de la paillasse à la production. L'extrapolation des procédés de chimie fine consiste encore

## 2 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

trop souvent à multiplier les quantités de réactifs mises en jeu à la paillasse par un facteur  $10^n$  pour passer du ballon de 100 millilitres au réacteur pilote de quelques litres puis au réacteur de lancement de quelques centaines de litres et finalement au réacteur de production de quelques mètres cubes. Ces changements d'échelle sommaires s'accompagnent le plus souvent d'une baisse importante du rendement et de la sélectivité du procédé. De plus, ils s'accompagnent de problèmes cruciaux de sécurité de procédés en raison des quantités de chaleur à évacuer démultipliées. Dans ce contexte, un nouveau défi doit être relevé : il s'agit d'adapter les conditions opératoires à chaque synthèse, en tenant compte en particulier des limitations physiques du réacteur. On trouve ici une démarche qui s'écarte notablement de la démarche classique du génie chimique qui consiste à dimensionner le réacteur le plus performant pour une synthèse donnée. Ici, le réacteur est figé et les seuls moyens d'action sont les temps de réaction, la vitesse de coulée des réactifs, les profils de température. Dans ces conditions, il est nécessaire d'adopter une démarche scientifique novatrice, qui tienne compte des contraintes industrielles et qui permette d'adapter la production au procédé et non le procédé à la production comme en génie chimique traditionnel.

La démarche exposée ici vise à développer une méthodologie pour la conduite optimale des réacteurs discontinus. La première étape consiste à identifier un modèle de la synthèse envisagée. Il faut ici réaliser un compromis entre la représentativité du modèle qui doit être la meilleure possible et le temps d'élaboration de ce modèle qui doit être le plus court possible afin de ne pas retarder les phases de développement du procédé. Ce modèle permet ensuite l'optimisation des conditions opératoires de synthèse (profils de température et de débit d'introduction des réactifs ...). A ce stade, il faut intégrer les caractéristiques du réacteur industriel envisagé et ses contraintes de fonctionnement afin de proposer des solutions réalisables industriellement. La dernière étape consiste à mettre en œuvre la réaction dans les conditions opératoires optimales précédemment déterminées (profils de coulée et de température). Se pose alors le problème de la conduite du procédé et plus particulièrement le contrôle thermique du réacteur. Cet aspect ne sera pas développé dans cet ouvrage, mais on peut trouver un développement complet dans [LE LAN 01].

L'ensemble de la méthodologie a été appliquée au cas de la dégradation du fructose en milieu alcalin pour la production d'acide lactique. Les nombreuses propriétés de ce composé étendent son utilisation à de nombreux domaines de la chimie : cosmétique, pharmacie, agro-alimentaire, polymères, détergents ... Cette transformation réalisée de manière discontinue n'est pas sélective et conduit à travers un schéma réactionnel complexe à un nombre important de sous produits :



## Méthodologie pour la conduite optimale des réacteurs discontinus 3

Le déroulement complet de la méthodologie appliquée à cet exemple permet de montrer les gains de productivité, de sélectivité mais aussi de temps de développement.

### 13.2. Modélisation des réacteurs discontinus

#### 13.2.1. Bilan matière

De façon générale, à tout instant  $t$ , la loi de conservation de la matière appliquée au volume réactionnel  $V$  du réacteur et pour le constituant  $A_j$  s'écrit :

$$\text{Débit d'accumulation de } A_j = \text{Débit d'introduction de } A_j - \text{Débit de sortie de } A_j + \text{Débit de transformation de } A_j$$

Dans le cas des réacteurs discontinus ou semi-continus (alimentés), le débit de sortie de  $A_j$  est nul.

Si on définit, pour l'expérience  $p$ , par :

- $n_{jp}$  le nombre de moles du constituant  $A_j$  dans le réacteur à l'instant  $t$  (mol)
- $Fe_{jp}$  le débit d'introduction du constituant  $j$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- $V_p$  le volume du milieu réactionnel à l'instant  $t$  ( $\text{m}^3$ )
- $R_{jp}$  la vitesse de réaction du constituant  $j$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ )

le bilan s'écrit :

$$\frac{dn_{jp}}{dt} = Fe_{jp} + V_p R_{jp} \quad [13.1]$$

En considérant que la cinétique suit une loi d'Arrhenius, on obtient alors le système de  $NC$  équations suivantes :

$$\frac{dn_{jp}}{dt} = Fe_{jp} + V_p \sum_{i=1}^{NR} v_{ij} k_i^0 \exp\left(\frac{-E_i}{RT_p}\right) \prod_{k=1}^{NC} C_{kp}^{a_{ik}} \quad \text{pour tout } j=1,NC \quad [13.2]$$

#### 13.2.2. Bilan thermique

#### 4 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

Dans cet ouvrage, le cas d'application considéré ne présente pas d'effet thermique marqué. En conséquence, nous nous limiterons à présenter les bilans thermiques globaux dans les cas les plus fréquemment rencontrés.

Dans la pratique industrielle, le contrôle thermique des synthèses chimiques mises en œuvre dans les réacteurs discontinus est réalisé par action sur un fluide caloporteur circulant dans la double-enveloppe. Dans la cas d'un système monofluide, la température du fluide est régulée de façon à maintenir la température réactionnelle à sa valeur de consigne.

##### 1.3.2.2.1. Bilan thermique général

Dans ce paragraphe, nous présentons la modélisation des échanges thermiques entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur circulant dans la double-enveloppe. On établit un bilan thermique en tenant compte des réactions chimiques, de l'ajout des réactifs et du système de chauffage-refroidissement.

Echauffement du milieu réactionnel = Chaleur générée par les réactions + Chaleur fournie par la coulée des réactifs - Chaleur évacuée par le fluide caloporteur

Le bilan thermique simplifié utilisé pour modéliser les échanges thermiques entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur s'écrit :

$$\frac{dT_m}{dt} = \frac{F C_{p_c} (T_c - T_m) - U_{mfc} \cdot A_{mfc} (T_m - T_{fc}) - \sum_{i=1}^{n_r} r_i V_r \Delta H_i}{m_m C_{p_m}} \quad [13.3]$$

$U_{mfc}$  : coefficient global d'échange thermique entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ )

$A_{mfc}$  : aire d'échange thermique entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur ( $m^2$ )

$T_{fc}$  : température du fluide caloporteur considérée constante ( $^{\circ}C$ )

$T_m$  : température du mélange réactionnel ( $^{\circ}C$ )

$t$  : temps d'opération (s)

$F$  : débit massique d'alimentation ( $kg \cdot s^{-1}$ )

$C_{p_c}$  : capacité thermique du mélange de réactif(s) coulé ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$T_c$  : température du mélange de réactif(s) coulé ( $^{\circ}C$ )

$r_i$  : vitesse de la réaction  $i$  ( $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ )

$V_r$  : volume du mélange réactionnel ( $m^3$ )

$\Delta H_i$  : chaleur générée par la réaction  $i$  ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$m_m$  : masse du mélange réactionnel (kg)

$C_{p_m}$  : capacité thermique du mélange réactionnel ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$n_r$  : nombre de réactions

Le coefficient global d'échange thermique entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur  $U_{mfc}$ , est calculé selon la relation [DRE 99] :

$$\frac{1}{U_{mfc}} = \frac{1}{h_{rpr}} + \frac{e}{\lambda_{pr}} + \frac{1}{h_{prfc}} \quad [13.4]$$

$h_{r,pr}$  : coefficient local d'échange thermique entre le milieu réactionnel et la paroi de la cuve du réacteur ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )

$h_{pr,fc}$  : coefficient local d'échange thermique entre la paroi du réacteur et le fluide circulant dans la double enveloppe ( $J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$ )

$e$  : épaisseur de la paroi du réacteur (m)

$\lambda_{pr}$  : conductivité thermique de la paroi du réacteur ( $J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$ )

### 13.2.2.1. Marche adiabatique

Un réacteur fonctionne en mode adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur ni avec la double-enveloppe, ni avec l'extérieur. Ainsi, toute la chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer le mélange réactionnel.

Dans ce cas, le risque d'un emballement thermique est important pour une transformation chimique fortement exothermique. Ces conditions dangereuses peuvent être provoquées par exemple par un dysfonctionnement du système de chauffage-refroidissement. Afin d'optimiser la qualité de la production dans une telle situation, on peut déterminer le profil optimal de coulée des réactifs qui respecte les contraintes de sécurité. Pour cela, nous avons considéré le bilan thermique suivant :

$$\frac{dT_m}{dt} = \frac{F C_{p_c} (T_c - T_m) - \sum_{i=1}^{n_r} r_i V_r \Delta H_i}{m_m C_{p_m}} \quad [13.5]$$

L'équation 13.4 permet de calculer la température maximale atteinte par le mélange réactionnel dans le cas d'une panne du système de chauffage-refroidissement et de définir ainsi une contrainte sur la température du milieu réactionnel lors de l'optimisation.

## 13.2. Modélisation stoechio-cinétique d'une réaction chimique

L'obstacle essentiel à l'application des méthodes numériques pour l'optimisation, la simulation et la conduite avancée des procédés est la nécessité de disposer d'un modèle. Si, pour les grands produits de l'industrie chimique à fort tonnage et longue durée de vie, des études cinétiques classiques et détaillées sont

## 6 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

généralement menées, pour les produits de chimie fine ou pharmaceutique, de telles recherches ne sont généralement pas réalisées pour des raisons à la fois de durée et de coût. En effet, la fabrication de ces produits passe généralement par des schémas complexes pour lesquels les campagnes de production sont courtes, les tonnages limités et l'évolution des marchés très rapide, ce qui demande une phase de développement rapide.

### 13.3.1. Données disponibles

Pour s'adapter à ces caractéristiques, nous avons étudié la mise en œuvre de nouveaux outils de modélisation qui donnent la possibilité de travailler avec des systèmes mal définis et en utilisant un minimum de données. Nous supposons donc que les seules informations disponibles sont de type entrée - sortie, à savoir que l'on ne peut mesurer que les concentrations initiales et finales des réactifs et produits dans un réacteur de type discontinu. La seule mesure réalisable facilement au cours du temps est la mesure de température.

Le problème de la recherche d'un modèle représentatif de la transformation chimique a été décomposé en trois sous-problèmes :

- déterminer un schéma stœchiométrique,
- estimer les paramètres cinétiques associés à chaque réaction du schéma,
- estimer l'enthalpie de chaque réaction.

Dans l'ensemble des exemples traités, les enthalpies réactionnelles sont fournies par des études calorimétriques classiques ou par des méthodes d'estimation (Cameo, ...).

### 13.3.2. Matrice stœchiométrique

La première étape consiste à déterminer la stœchiométrie ou du moins une stœchiométrie apparente de la transformation. La stœchiométrie d'une transformation chimique détermine les proportions suivant lesquelles les différents constituants réagissent ou se forment. Ces proportions sont en général dans un rapport assez simple : entier ou demi-entier.

Comme il est admis classiquement en génie de la réaction chimique [VIL 82], il ne s'agit pas ici de raisonner à partir des mécanismes intimes des réactions dont l'étude relève de la cinétique chimique. L'objectif est de traduire la synthèse par des équations de bilan qui indiquent le nombre de moles consommées et produites. Ce sont simplement des bilans stœchiométriques qui traduisent des filiations possibles entre certains constituants et la conservation des éléments.

La matrice stœchiométrique de la transformation permet de représenter dans quelles proportions les différents constituants réagissent ou se forment.

Considérons  $NC$  constituants  $A_j$  ( $j=1,NC$ ) intervenant dans  $NR$  réactions  $r_i$  ( $i=1, NR$ ). Si l'on appelle  $v_{ij}$  le coefficient stœchiométrique du constituant  $A_j$  dans la

réaction  $r_i$ , la matrice stœchiométrique (de dimension  $NR \times NC$ ) s'écrit :

$$\begin{array}{cccc}
 & A_1 & A_2 & \dots & A_j & \dots \\
 r_1 & v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1j} & \dots \\
 r_2 & v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2j} & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \\
 r_i & v_{i1} & v_{i2} & \dots & v_{ij} & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & 
 \end{array}$$

pour chaque réaction  $i$ , on a la relation :

$$\sum_{j=1}^{NC} v_{ij} A_j = 0 \quad [13.6]$$

si  $A_j$  est un réactif dans la réaction  $r_i$ , alors  $v_{ij} < 0$

si  $A_j$  est un produit dans la réaction  $r_i$ , alors  $v_{ij} > 0$

si  $A_j$  n'intervient pas dans la réaction  $r_i$ , alors  $v_{ij} = 0$

### 13.3.3. Méthodologies pour l'identification

La recherche de la matrice stœchiométrique est basée sur l'exploitation des bilans de matière dans le cas de réactions conduites en mode discontinu, donc sans ajout de réactif. Rappelons que les hypothèses de base sont que l'on ne peut disposer que des mesures des concentrations initiales et finales de tous les constituants (réactifs et produits).

Si l'on dispose d'un ensemble de  $NR$  expériences, l'expression du nombre de moles d'un constituant  $A_j$  dans l'expérience  $p$  à l'instant  $t$  est donnée par :

$$n_{jp} = n_{jp}^0 + n^0 \sum_{i=1}^{NR} v_{ij} X_{ip} \quad [13.7]$$

où :

- $n_{jp}$  est le nombre de moles du constituant  $A_j$  dans l'expérience  $p$  à l'instant  $t$
- $n_{jp}^0$  est le nombre de moles initial du constituant  $A_j$  dans l'expérience  $p$
- $X_{ip}$  est l'avancement de la réaction  $i$  dans l'expérience  $p$  défini par rapport au terme  $n^0$
- $n^0$  est un facteur de normalisation. Par la suite, nous prendrons pour  $n^0$  la somme des nombres de moles initiaux des réactifs :

## 8 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

$$n^0 = \sum_{j=1}^{NC} n_{jp}^0 \quad p=1, NE \quad [13.8]$$

En divisant chaque terme de l'équation 13.7 par  $n^0$ , on obtient pour le constituant j de l'expérience p :

$$\frac{n_{jp}}{n^0} = \frac{n_{jp}^0}{n^0} + \sum_{i=1}^{NR} v_{ij} X_{ip} \quad [13.9]$$

En définissant alors :

- le pseudo-titre du constituant j dans l'expérience p à l'instant t par :

$$y_{jp} = \frac{n_{jp}}{n^0} \quad [13.10]$$

- le pseudo-titre initial du constituant j dans l'expérience p par :

$$y_{jp}^0 = \frac{n_{jp}^0}{n^0} \quad [13.11]$$

- la différence entre les pseudo-titres final et initial par :

$$Y_{jp} = y_{jp} - y_{jp}^0 \quad [13.12]$$

l'équation (13.9) devient :

$$Y_{jp} = \sum_{i=1}^{NR} v_{ij} X_{ip} \quad [13.13]$$

Le système d'équations que représente l'ensemble des équations 13 écrites pour tout constituant  $A_j$  et pour toute expérience p, peut être mis sous la forme matricielle suivante :

$$[Y_{jp}] = [v_{ij}]^T [X_{ip}] \quad [13.14]$$

Les mesures expérimentales de type concentrations initiales-concentrations finales permettent de construire la matrice  $[Y_{jp}]$ . Le problème est donc d'exploiter la relation 13.14 pour identifier les coefficients stœchiométriques et les avancements de chacune des réactions. Deux techniques sont proposées dans la littérature pour l'identification des schémas stœchiométriques. La première procède de façon itérative en construisant pas à pas un schéma de plus en plus complexe pour améliorer la représentativité. La seconde traite le problème de façon globale par une méthode de décomposition en valeurs singulières.

### 13.3.3.1. Méthode itérative

La méthode d'identification itérative a été proposée par Filippi [FIL 86, 87, 89]. Elle a ensuite été développée par d'autres auteurs. Une description détaillée ainsi qu'une analyse de la validité de la méthode dans le cas de données-modèle sont présentées dans la thèse de A. Rafalimanana [RAF 90].



## Méthodologie pour la conduite optimale des réacteurs discontinus 9

Il s'agit d'une procédure itérative permettant de déterminer un schéma stœchiométrique qui met en jeu NR réactions. Ce nombre de réactions NR ne peut être augmenté inconsidérément car il est lié à la quantité d'informations expérimentales disponibles.

La méthode a été formalisée dans un programme informatique d'optimisation [BAT 97] qui recherche les valeurs des coefficients  $v_{ij}$  et des avancements  $X_{ij}$  en comparant les pseudo-titres  $Y_{ij}$  expérimentaux et calculés par l'équation 13.14. Les avancements sont calculés par une méthode des moindres carrés et les coefficients stœchiométriques par une méthode de gradients conjugués. L'utilisateur doit fournir un certain nombre d'informations initiales qui sont : le nombre de constituants (produits et réactifs), le nombre d'expériences disponibles et les concentrations initiales et finales pour chacun des constituants dans chacune des expériences.

Dans la première étape, le programme essaie de traduire la transformation chimique considérée par une seule réaction. Si la précision demandée par l'utilisateur est atteinte grâce à cette seule réaction, la recherche s'arrête. Sinon, une réaction supplémentaire est ajoutée et les coefficients stœchiométriques de cette nouvelle réaction sont identifiés alors que ceux de la première réaction sont gelés. La procédure est répétée jusqu'à ce que la précision ou le nombre maximal de réactions possible soit atteint. Il faut souligner qu'à chaque étape on identifie les coefficients d'une seule réaction.

Les coefficients stœchiométriques identifiés sont des réels. L'utilisateur peut intervenir pour donner des arrondis (entiers ou demi-entiers) des valeurs proposées par le logiciel. A ce stade, il y a plusieurs façons de procéder. Soit on impose un schéma prédéfini, soit on arrondit au plus juste les valeurs proposées par le logiciel. Dans ce dernier cas, on peut alors concevoir également de développer des méthodes d'arrondi automatique. Il faut noter que le schéma déterminé n'a pas de sens chimique direct. La première réaction correspond à une représentation globale de la transformation et les autres sont ajoutées pour compenser les bilans matière.

### 13.3.3.2. Méthode globale

La méthode basée sur la technique de la décomposition en valeurs singulières (SVD) a également été développée [GAR 93]. A la différence de la méthode précédente, la technique de S.V.D. déjà utilisée par Hamer [HAM 89], Bonvin et Rippin [BON 90], Rastogi et coll. [RAS 90], est une méthode de détermination globale de la matrice stœchiométrique.

Cette méthode conduit à une première approximation de la matrice stœchiométrique, mais ses valeurs n'ont pas de sens chimique direct et sont d'ailleurs appelées "facteurs abstraits". Toute combinaison linéaire appartient à l'espace stœchiométrique. Aussi, pour obtenir des schémas plausibles chimiquement, cette méthode globale se heurte aux mêmes problèmes de recombinaison que la méthode itérative. Cependant, elle permet de déterminer le nombre de réactions nécessaires pour représenter la synthèse étudiée.

## 10 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

### 13.3.3.3. Méthode TFA

Des auteurs [HAM 89] proposent des méthodes de recombinaison analytiques ou graphiques qui sont cependant difficiles à appliquer pour des systèmes comportant plus de deux ou trois réactions.

A l'image de ce que nous avons mis en évidence avec la méthode itérative, Bonvin et Rippin [BON 90] ont proposé une méthode couplée avec la SVD permettant d'inclure dans la matrice stœchiométrique des réactions connues ou des connaissances chimiques déjà acquises sur la transformation étudiée. Il s'agit de la méthode appelée "Target Factor Analysis" (TFA) qui permet de tester si des stœchiométries supposées sont compatibles avec la matrice déterminée par SVD.

Les deux méthodes proposées (itératives et SVD) aboutissent finalement à une même conclusion, à savoir qu'il est indispensable de compléter la détermination automatique par l'intégration de connaissances a priori sur les mécanismes réactionnels. En particulier, ces techniques se révèlent surtout intéressantes pour valider des stœchiométries proposées : pour la méthode itérative en proposant à chaque étape une réaction, et pour la technique globale en utilisant la méthode "Target Factor Analysis". On peut cependant remarquer qu'avec le couplage des méthodes SVD et TFA il est nécessaire de fournir un modèle complet, alors qu'avec la méthode itérative, on peut, à chaque étape, intégrer au fur et à mesure des connaissances si on en a et laisser le logiciel compléter le schéma par des réactions supplémentaires qui permettront de mieux vérifier les bilans matière.

### 13.3.4. Identification des paramètres cinétiques

La détermination de la matrice stœchiométrique de la transformation chimique permet d'établir les proportions selon lesquelles les constituants réagissent. Il s'agit ensuite de calculer la composition du milieu réactionnel à un instant donné et pour cela de déterminer la vitesse avec laquelle se fait la transformation chimique.

L'objectif de cette partie est d'établir un modèle dynamique de la transformation chimique. En se restreignant à l'hypothèse que les seules informations de sortie disponibles sont les concentrations finales, la difficulté est alors de déterminer un modèle dynamique à partir de mesures statiques. En réalité, cette difficulté est détournée par le fait que la forme du modèle est supposée connue et que les mesures ne servent qu'à identifier les paramètres de ce modèle. D'autre part, nous traiterons le cas des réactions se déroulant en phase liquide homogène.

#### 13.3.4.1. Couplage des paramètres

Le problème consiste à déterminer les énergies d'activation ( $E_j$ ) et les facteurs de fréquence ( $k_i^0$ ) pour chacune des réactions mises en jeu, de façon à

minimiser l'écart entre les concentrations mesurées expérimentalement et les concentrations calculées à partir du système d'équations 13.2 pour chaque constituant et chaque expérience. Les ordres des constituants pour chaque réaction sont également inconnus. Certains auteurs [RAS 92] les ont intégrés dans les variables de recherche. Ici, les ordres sont considérés comme des données du problème. Généralement les ordres des réactifs seront pris égaux aux coefficients stœchiométriques en valeur absolue. Toutefois, des études peuvent être menées pour étudier l'influence de l'ordre sur l'identification des paramètres cinétiques.

#### 13.3.4.2. Reparamétrisation

Afin d'améliorer l'efficacité de la méthode de recherche et de réduire la forte corrélation qui existe entre l'énergie d'activation et le facteur de fréquence dans la relation d'Arrhenius, les variables ont été reparamétrisées de manière à ne garder que le temps comme grandeur dimensionnée. Nous avons défini un paramètre relatif à l'énergie d'activation :

$$\phi_{1i} = \frac{E_i}{RT^0} \quad [13.15]$$

et un relatif au facteur de fréquence :

$$\phi_{2i} = \log(k_i^0 C_0^{0(s_i-1)}) \quad [13.16]$$

avec  $s_i = \sum_{j=1}^{NC} a_{ij}$  (ordre global de la réaction i)

et  $C_0^0 = \sum_{l=1}^{NE} C_{1p}^0$  (somme des concentrations initiales en réactif-clé sur toutes les expériences)

#### 13.3.4.3. Définition des critères

L'établissement de la fonction objectif mérite une attention particulière car elle traduit la performance et le but recherché sur le problème à traiter et l'efficacité de la méthode numérique en dépend fortement. Deux types de formulations ont été retenues :

$$\text{Formulation 1 : } J1 = \sum_{p=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NC} \frac{C_0^0}{C_{1p}^0} \left( \frac{C_{jp,cal}^f - C_{jp,mes}^f}{C_{jp,cal}^f} \right)^2 \quad [13.17]$$

$$\text{Formulation 2 : } J2 = \sum_{p=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NC} \frac{C_0^0}{C_{1p}^0} (C_{jp,cal}^f - C_{jp,mes}^f)^2 \quad [13.18]$$

## 12 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

Dans chacune des formulations, le critère est pondéré par le rapport  $\frac{C_0^0}{C_{1p}^0}$  ce

qui permet d'affecter un poids à chaque expérience en fonction de la concentration initiale en réactif-clé, de façon à ne pas négliger les expériences réalisées à de faibles concentrations en réactifs. Le premier critère est formé de la somme des carrés de l'erreur relative entre la valeur de la concentration calculée et celle mesurée pour le constituant  $j$  dans l'expérience  $p$ . Cette formulation peut être employée dans le cas de transformations où de faibles concentrations sont mises en jeu et doivent être retrouvées avec précision. Le second critère se présente sous la forme de la somme des carrés de l'écart entre la valeur de la concentration calculée et celle mesurée, et permet de favoriser les concentrations élevées au détriment des faibles concentrations.

Le choix du critère est un problème très délicat et dans la plupart des cas, nous avons préféré utiliser un critère absolu selon la seconde formulation 13.18. Dans certains cas, il est préférable de pondérer les valeurs de façon à pouvoir affecter un poids nul à certaines mesures qui ont une erreur trop importante ou à certains corps qui ne peuvent pas être mesurés.

L'utilisation de techniques de réconciliation de données [FIL 95] qui permettent de détecter les erreurs importantes et d'analyser l'observabilité des données pourrait permettre d'améliorer la qualité des mesures disponibles. Toutefois, ces techniques sont basées sur l'utilisation de bilans matière sur les éléments atomiques. Aussi, dans le cas où l'on cherche à exploiter des données incomplètes avec certains constituants non dosés, leur mise en œuvre apparaît très difficile.

La méthode de recherche utilisée est une méthode d'optimisation qui va itérer à partir de valeurs initiales. Les variables sont bornées inférieurement et supérieurement. Pour chaque réaction et chaque expérience, l'intégration du système d'équations 13.2 est réalisée par une méthode d'intégration numérique, par exemple du type Runge-Kutta d'ordre 4 à pas variable.

Des études ont montré la forte influence de l'initialisation et du nombre de données. En particulier, il apparaît que l'élément le plus important est le choix des données, notamment le nombre d'expériences et surtout la nature de ces expériences. En effet, il est nécessaire que les réactions secondaires ne soient pas totalement négligées. Une amélioration consiste à augmenter de façon très importante le nombre d'informations disponibles, ce qui peut être obtenu par la mesure en-ligne de concentrations de plusieurs constituants simultanément, notamment par spectroscopie infra rouge [GUE 98].

Cette remarque montre toute la difficulté qu'il y a à essayer d'exploiter des données provenant des laboratoires de développement chimique. En effet, la pratique industrielle habituelle consiste à réaliser des expériences à la paillasse pour obtenir un procédé en modèle réduit de façon à l'extrapoler ensuite directement au stade industriel. Dans cette optique, toutes les expériences sont conduites en essayant de minimiser la formation des sous-produits. Les données obtenues sont

donc mal adaptées aux besoins liés à la recherche d'un modèle complet incluant les réactions secondaires.

### 13.3.5. Stratégie expérimentale

L'expérimentateur est souvent tenté de réaliser un grand nombre d'expériences pour augmenter la précision sur les paramètres et les variables. Les conditions de ces expériences (température, concentration, instant de mesure) sont souvent arbitrairement choisies selon un plan d'expériences pré-établi. L'estimation précise des paramètres ne consiste pas à atteindre les valeurs vraies des paramètres mais à réduire l'incertitude des valeurs obtenues.

Dans ce but, il est nécessaire de recueillir des données apportant un maximum d'information puisque l'incertitude est directement liée à la pertinence des observations faites. On parlera alors de planification d'expériences [WAL 94]. L'objectif est alors d'adopter une stratégie permettant de choisir les expériences à réaliser afin que les mesures effectuées assurent une réduction optimale de l'incertitude sur les paramètres. Des travaux récents [SED 99a, ISS 02] présentent un développement de ces techniques appliquées au cas des réactions chimiques avec ou sans transfert de matière.

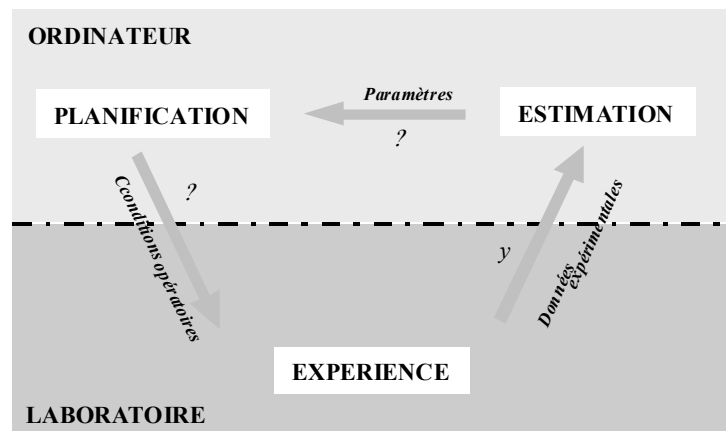


Figure 13.1. Principe de la planification séquentielle.

En pratique, il s'agit de mettre en place une procédure de planification séquentielle des expériences [SED 99b, ISS 02]. Elle consiste à alterner les phases de planification des expériences et d'estimation des paramètres comme le montre la figure 13.1.

Dans un premier temps, un petit nombre d'expériences initiales sont réalisées afin de lancer la procédure. Le choix de ces expériences doit permettre de couvrir le

## 14 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

domaine d'investigation prédéfini. Les données recueillies sont utilisées dans une phase d'estimation des valeurs nominales des paramètres. Ces valeurs sont alors utilisées pour planifier une première expérience optimale. Après recueil des données de cette expérience, les paramètres sont de nouveau estimés et une nouvelle expérience optimale est planifiée. L'approche de planification séquentielle des expériences est donc fondée sur l'amélioration régulière de la valeur nominale des paramètres utilisés, par des estimations successives. Elle permet donc d'intégrer progressivement les connaissances acquises sur les paramètres.

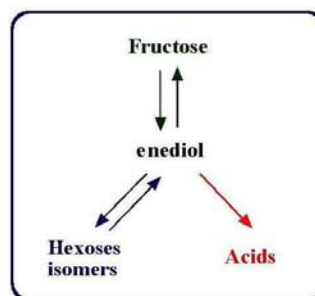
### 13.3.6. Exemple d'application : dégradation alcaline du fructose

#### 13.3.6.1. Présentation de la réaction

La transformation du fructose en milieu alcalin est, pour la phase réactionnelle, une réaction de mise en œuvre simple pour laquelle il suffit d'ajouter le fructose dans un milieu basique. Cependant, cette transformation n'est pas sélective et conduit à la formation d'un mélange complexe de plus de 100 produits répartis en différentes familles (hexoses isomères, acides, produits volatils, dérivés furanniques, composés phénoliques, oligomères et polymères, produits colorés, produits de dégradation...).

Différents travaux ont été réalisés pour tenter de proposer et valider des mécanismes. De Bruijn [DE BRU 86] a proposé un schéma détaillé extrêmement complexe. Pour simplifier, on peut dire que la transformation se déroule à travers deux types de réactions :

- des réactions d'isomérisation conduisant à la formation des sucres isomères du fructose (réactions réversibles),
- des réactions de dégradation conduisant aux différents acides (réactions irréversibles).



Dubois [DUB 92] a étudié le traitement du fructose en milieu alcalin fort, qui favorise la formation des acides. De bons résultats ont été obtenus en utilisant l'eau comme solvant et la soude comme base. Il en résulte une réaction en phase homogène, très facile à mettre en œuvre. La difficulté essentielle réside dans le dosage du milieu réactionnel et la séparation des produits. De plus, la voie biochimique de formation d'acide lactique, qui donne actuellement les meilleurs résultats, pourrait être concurrencée par ce procédé si une optimisation de ses conditions opératoires pouvait être réalisée. L'objectif essentiel est donc d'obtenir un rendement maximal en acide lactique tout en respectant si possible certaines contraintes. En effet, si la présence de sucres dans le milieu final, en dehors de la perte en rendement qu'elle entraîne, n'est pas un problème, la présence des acides est plus délicate car leur séparation ultérieure de l'acide lactique est difficile et

entraîne une augmentation du coût de ce procédé. Ainsi, la notion de sélectivité de la réaction apparaît comme un facteur important à prendre en compte.

Un plan d'expériences a été mis en œuvre par Dubois [DUB 92] afin d'étudier l'influence de différents facteurs (température, concentration en fructose, concentration en soude) et d'orienter la réaction vers la formation majoritaire d'acide lactique. Quinze expériences ont été réalisées (sur un temps d'opération de 9 heures). L'exploitation de ce plan d'expériences a donné comme conditions les plus favorables à la formation d'acide lactique : une concentration en base élevée ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ), une concentration en fructose faible ( $25 \text{ g.L}^{-1}$ ) et une température faible ( $40^\circ\text{C}$ ) (il faut cependant noter le peu d'influence de la température sur la formation des acides et notamment d'acide lactique). La sélectivité en acide lactique est alors de 65,8 % et le rendement de 64,6 %.

Cette transformation chimique très complexe constitue un exemple intéressant pour lequel la détermination d'un modèle stœchio-cinétique n'est pas envisageable par des voies classiques [GAR 94].

#### *13.3.6.2. Regroupement des constituants et formation de pseudo-constituants*

Pour établir le modèle de la transformation, on peut utiliser les informations disponibles issues du plan d'expérience qui sont :

- la température, la durée de réaction, les concentrations initiales des réactifs : fructose (F) et soude (NaOH), les concentrations molaires finales des 11 constituants dosés : le fructose (F), le glucose (G), le mannose (M), le sorbose (So), le psicose (Ps), le galactose (Ga) et les acides lactique (AL), formique (AF), acétique (AA), glycolique (Aglyco), glycérique (Aglycé).

La soude n'étant pas dosée, sa concentration finale a été calculée en supposant qu'une mole de soude intervenait par mole d'acide formée. D'autre part, les expériences menées montrent toutes une perte importante en matière provenant des produits non dosés. Les pertes en bilan matière ont été regroupées pour former un pseudo-constituant P. On a supposé que la soude n'était pas impliquée dans la formation de ce pseudo-constituant.

Il n'est pas envisageable d'utiliser les méthodes de recherche de la matrice stœchiométrique présentées précédemment sur un nombre de constituants aussi important. Aussi, il a été nécessaire de le réduire. Pour cela, en fonction de la connaissance des affinités chimiques de chacun des constituants dosés, nous avons regroupé ceux qui ont un comportement assez proche pour former des pseudo-constituants.

La soude, l'acide lactique et le pseudo-constituant P traduisant les pertes ont été conservés comme constituants. Les isomères du fructose sont regroupés en un seul constituant appelé S ( $=G+M+Ps+So+Gal$ ) et nous avons assimilé le comportement de tous les sucres (fructose et isomères) pour ne constituer qu'un seul constituant

## 16 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

noté FS (=F+S). L'ensemble des acides secondaires ont été regroupés en un pseudo-constituant noté A (=AGlycé+AGlyco+AA+AF).

On se ramène ainsi à une transformation à 5 pseudo-constituants : NaOH, FS, AL, A et P.

### 13.3.6.3. Modèle stœchiométrique

Les valeurs propres calculées par la méthode SVD montrent qu'un schéma à trois réactions doit permettre de représenter la transformation de façon satisfaisante. La matrice stœchiométrique obtenue est la suivante :

	NaOH	FS	AL	A	P
Réaction 1	0,545	0,661	-0,249	-0,296	-0,339
Réaction 2	-0,394	0,238	0,714	-0,320	-0,417
Réaction 3	0,371	-0,217	0,293	-0,664	0,536

Tableau 13.1. Matrice stœchiométrique obtenue par SVD.

La méthode itérative est ensuite utilisée pour déterminer la matrice stœchiométrique, soit en conservant les résultats calculés par le logiciel, soit en imposant des schémas en fonction de connaissances chimiques sur la transformation.

Il est alors intéressant de vérifier si les matrices obtenues par la méthode itérative appartiennent à l'espace stœchiométrique de la matrice SVD. Pour cela, nous avons utilisé la méthode TFA.

Avec la méthode itérative, dans le cas où à chaque étape on propose des arrondis des coefficients correspondants directement aux valeurs déterminées par le logiciel, la matrice finale obtenue est donnée dans le tableau 13.2. Il s'agit d'un schéma sans réelle signification chimique.

	NaOH	FS	AL	A	P
Réaction 1	-3	-4	1	2	2
Réaction 2	-6	3	8	-2	-6
Réaction 3	1	0	2	-3	3

Tableau 13.2. Matrice obtenue par la méthode itérative avec arrondis "automatiques".

A partir de la matrice du tableau 13.2, on ne peut pas proposer de recombinaisons des vecteurs permettant d'aboutir à un schéma plus en accord avec les comportements chimiques connus des différentes espèces. Aussi, nous avons choisi d'imposer différentes réactions qui permettent de séparer les objectifs à atteindre en vue de l'optimisation à savoir, la formation d'acide lactique, la minimisation des pertes en matière première, en sucres isomères et en acides secondaires (tableau 13.3).



La première réaction correspond à la formation d'acide lactique à partir de fructose. La seconde réaction traduit la formation des pertes à partir du fructose. La dernière réaction conduit à la formation des acides secondaires. Notons que ce schéma conduit à une bonne représentation des pseudo-constituants sur l'ensemble des 15 expériences. D'autre part, les comparaisons entre les pseudo-titres calculés et les pseudo-titres expérimentaux confirment la vérification des bilans par cette stœchiométrie et montrent que l'on obtient une précision tout à fait correcte.

	NaOH	FS	AL	A	P
Réaction 1	-2	-1	2	0	0
Réaction 2	0	-1	0	0	1
Réaction 3	-3	-2	0	3	0

**Tableau 13.3.** Matrice obtenue par la méthode itérative en imposant le schéma stœchiométrique.

En utilisant la méthode TFA, la matrice transformée obtenue (tableau 13.4) montre que la matrice proposée (tableau 13.3) appartient bien à l'espace stœchiométrique de la matrice obtenue par SVD.

	NaOH	FS	AL	A	P
Réaction 1	-1,987	-1,030	1,996	-0,0084	-0,029
Réaction 2	0,0071	-0,980	0,0022	0,0049	1,017
Réaction 3	-2,991	-2,022	-0,0029	2,993	-0,022

**Tableau 13.4.** Matrice de projection obtenue à partir de la matrice du tableau 13.3.

Ces résultats confirment l'intérêt d'utiliser la méthode itérative en imposant le schéma stœchiométrique à partir de considérations liées à la connaissance chimique de la transformation.

#### 13.3.6.4. Identification des paramètres cinétiques

En conservant la matrice stœchiométrique déterminée précédemment (tableau 13.3), les paramètres cinétiques (facteurs préexponentiels  $k_i^\circ$  et énergies d'activation  $E_i$ ) ont été identifiés pour chacune des trois réactions. Les ordres sur les réactifs ont été considérés égaux aux coefficients stœchiométriques. Le tableau 13.5 suivant donne les valeurs des paramètres identifiés.

$E_1=65960 \text{ J.mol}^{-1}$	$E_2=64698 \text{ J.mol}^{-1}$	$E_3=78156 \text{ J.mol}^{-1}$
$k_1^\circ=2,42 \cdot 10^6 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$k_2^\circ=2,00 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$k_3^\circ=2,70 \cdot 10^8 \text{ L}^4.\text{mol}^{-4}.\text{s}^{-1}$

**Tableau 13.5.** Paramètres cinétiques identifiés pour la réaction de dégradation alcaline du fructose en acide lactique.

#### 13.3.6.5. Validation du modèle

Sur la figure 13.2, sont donnés les suivis comparatifs entre les concentrations expérimentales de l'acide lactique (AL) et du pseudo-constituant FS et celles obtenues avec les paramètres cinétiques du tableau 13.5 pour la réaction conduite en discontinu. On observe un suivi relativement correct, bien qu'en début de réaction la consommation de sucre ne soit pas assez rapide. On peut remarquer que les concentrations finales sont bien retrouvées. Ces résultats sont assez logiques puisqu'il faut rappeler que l'identification des paramètres cinétiques n'a été réalisée qu'à partir de concentrations initiales et finales.

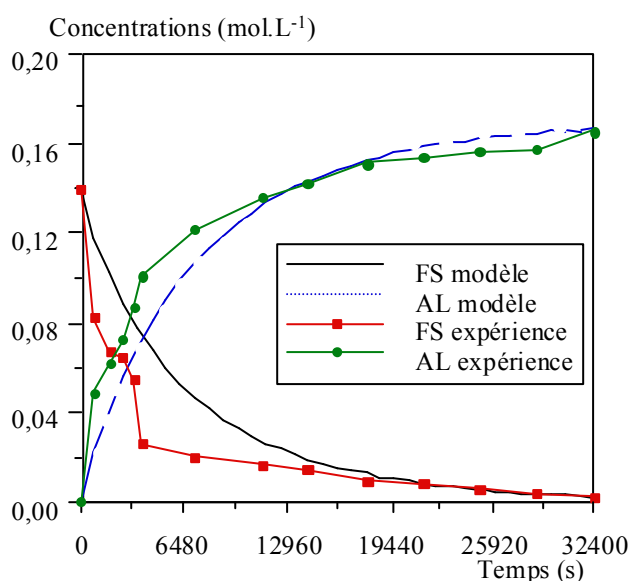


Figure 13.2. Comparaison des évolutions des concentrations fournies par l'expérience et le modèle.

#### 13.4. Optimisation

Dans la partie précédente, nous avons présenté une démarche permettant de déterminer un modèle stœchio-cinétique d'une transformation chimique dans un environnement de chimie fine ou pharmaceutique. Une fois ce modèle établi, il est possible de mettre en œuvre des méthodes permettant de déterminer les conditions opératoires optimales en fonction d'un objectif donné [GAR 95]. Il est également possible d'utiliser tout autre modèle permettant de connaître à tout moment la composition du milieu réactionnel en fonction de l'évolution des variables.

Des contraintes technologiques du procédé doivent être prises en compte, incluant la modélisation thermique du réacteur et de sa double-enveloppe [CEZ 95], pour définir des protocoles opératoires tenant compte des limites techniques des

appareils industriels [TOU 99]. L'ensemble de ces travaux a donné lieu à la mise au point du logiciel OPTIBATCH [OPT 98].

### 13.4.1. Stratégie de résolution du problème

Un outil général et flexible a été développé à partir de la résolution globale du problème [GAR 93], il permet de résoudre des problèmes différents comme la recherche de profils de température ou de débit d'alimentation des réactifs ou les deux profils simultanément ainsi que le rapport initial des réactifs.

Au plan numérique, il s'agit d'un problème complexe de contrôle optimal dans lequel plusieurs profils concernant des variables différentes doivent être déterminés simultanément. La mise en œuvre de méthodes classiques fondées sur le principe du maximum de Pontryagin conduit à itérer dans plusieurs espaces différents et les temps de calcul deviennent prohibitifs. Une approche différente a été considérée qui consiste à formuler le problème de contrôle optimal comme un problème de programmation non-linéaire (NLP). Le problème à traiter comporte alors un grand nombre de variables bornées et soumises à des contraintes linéaires ou non linéaires.

Ce problème peut être résolu par des algorithmes comme les GRG [PIB 85 a,b] ou plus efficacement encore par une méthode SQP (sequential quadratic programming) [GIL 85] disponible en bibliothèque "IMSL" standard. Cet algorithme est actuellement considéré comme le plus performant pour la résolution des problèmes NLP.

#### 13.4.1.1. Définition mathématique du problème

De façon générale, un problème d'optimisation monocritère à variables bornées et soumises à des contraintes s'exprime sous la forme générale suivante:

$$\begin{cases} \text{Min } f(x) & x \in \mathbb{R}^m \\ C(x)=0 & C: \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^p \quad (p \leq m) \\ l \leq x \leq u & l, u \in \mathbb{R}^m \end{cases} \quad [13.19]$$

Le but est de minimiser la fonction  $f$  des variables  $x$ , ces dernières étant bornées ( $l$  et  $u$  représentent les bornes inférieures et supérieures) et/ou contraintes linéairement et/ou non-linéairement ( $C$  est la fonction vectorielle représentant les contraintes). La fonction  $f$  est généralement non-linéaire et n'est pas donnée sous une forme explicite. Dans le cas du réacteur discontinu, la fonction  $f$  est représentée par l'ensemble d'équations différentielles présentées en (2.2).

#### 13.4.1.2. Discrétisation des profils

Pour traiter le problème de contrôle optimal par la programmation non-linéaire, il est nécessaire de discrétiser par intervalles finis la ou les fonctions de contrôle  $v(t)$ . L'intervalle  $[t_0, t_f]$  est discrétisé en un nombre donné (nint) de sous-intervalles. Dans chacun de ces sous-intervalles, la fonction de contrôle  $v(t)$  est représentée par une fonction  $\phi$  selon :

$$v(t) = \phi(t, z_j) \quad t \in [t_{j-1}, t_j] \quad j=1, \text{nint} \quad [13.20]$$

La fonction de contrôle  $v(t)$  est alors définie par les paramètres  $z_j$  et le temps de commutation  $t_j$ .

Lorsque la fonction  $\phi$  est assimilée à une fonction linéaire, la variation de la fonction de contrôle  $v(t)$  dans le sous-intervalle  $[t_{j-1}, t_j]$  est donnée par :

$$v(t) = z_{j-1} + (t - t_{j-1}) \left( \frac{z_j - z_{j-1}}{t_j - t_{j-1}} \right) \quad [13.21]$$

Cette formulation permet d'introduire des discontinuités dans le profil, aux bornes de chaque intervalle, et des changements d'allure de la fonction dans chaque sous-intervalle.

Les variables de contrôle possibles dans le cas des réacteurs discontinus ou semi-continus sont la température et le débit d'introduction des réactifs. La température (figure 13.3) est traitée selon la discrétisation linéaire de la formule 13.21, ce qui conduit à :

$$T(t) = T_{j-1} + (t - t_{j-1}) \left( \frac{T_j - T_{j-1}}{t_j - t_{j-1}} \right) \quad [13.22]$$

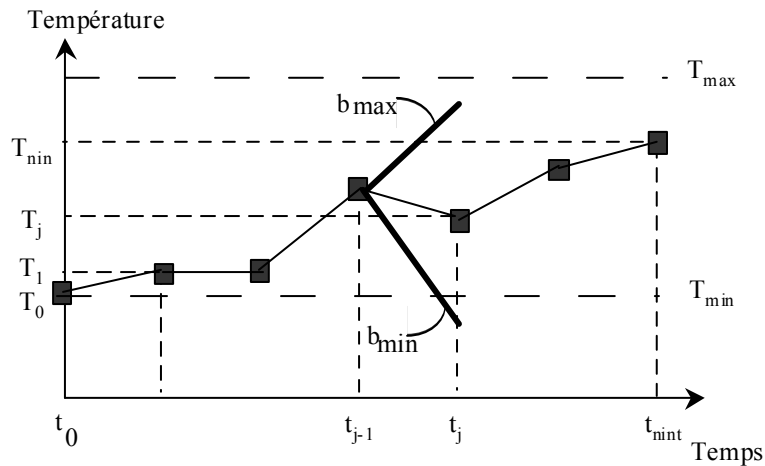


Figure 13.3. Principe de la discrétisation appliqué au profil de température.

Dans le cas du débit, on peut préférer une approche différente en considérant que le débit varie par paliers (figure 13.4).

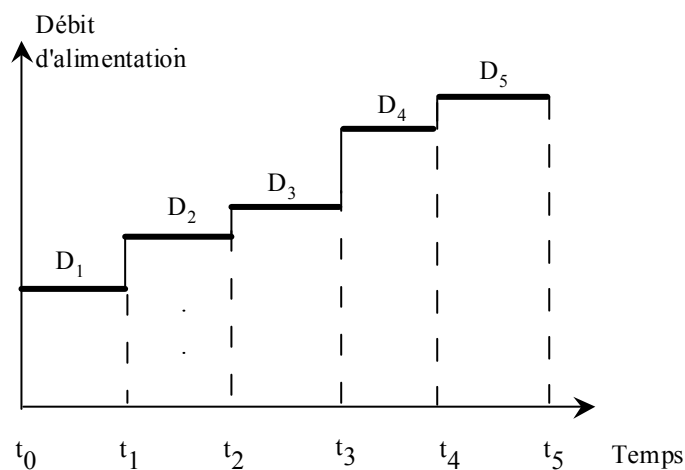


Figure 13.4. Discretisation du profil de coulée.

#### 13.4.1.3. Bornes

Toutes les variables sont bornées. Ces bornes minimales et maximales permettent de tenir compte des limites de variation possible. Par exemple, pour la température, la borne inférieure peut représenter la température minimale de réaction en dessous de laquelle il peut y avoir arrêt de la réaction et donc accumulation de réactifs, ce qui pourrait à terme provoquer un emballement s'il y a reprise de la réaction. Comme borne supérieure, on peut prendre la température d'ébullition du solvant, la température de stabilité des produits ou la température limite d'emballement thermique. Dans le cas du débit de coulée, la borne supérieure peut représenter la capacité maximale de la pompe d'alimentation.

#### 13.4.2. Elaboration d'un critère

La fonction objectif est une fonction implicite des variables. Elle est définie par l'utilisateur et peut prendre des formes très diverses. On peut considérer une simple fonction objectif à maximiser comme par exemple la concentration d'un produit désiré. Mais on peut choisir des fonctions différentes selon la nature du problème : maximisation du rendement par rapport à la quantité totale de réactif initialement présente dans le réacteur ou par rapport à la quantité totale de réactif introduit. D'autres types de fonction objectif peuvent être envisagés incluant des facteurs économiques, par exemple lorsque le coût des réactifs est un facteur limitant ou quand il est intéressant de réduire le temps ou les coûts d'opération.

## 22 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

Le logiciel optibatch [OPT] propose de formuler la fonction objectif de la manière suivante :

$$f = \frac{K_1 + \alpha}{K_2 + \beta + \delta + K_3 \cdot t_f} \quad [13.23]$$

$$\alpha = \sum_{i=1}^{n_c} \alpha_i \cdot n_i \quad ; \quad \alpha_i = 0 \text{ ou } 1 \quad ; \quad \beta = \sum_{i=1}^{n_c} \beta_i \cdot n_i \quad \beta_i = 0 \text{ ou } 1 \quad ; \quad \delta = \sum_{i=1}^{n_c} \delta_i \cdot n_i^0 \quad \delta_i = 0 \text{ ou } 1$$

$K_{i, i=1,3}$  sont des constantes fournies par l'utilisateur ;  $\alpha, \beta$  sont des coefficients à fournir par l'utilisateur qui permettent d'introduire le nombre de moles d'un ou plusieurs constituant(s) (en général des produits) du mélange réactionnel final ;  $\delta$  introduit dans le critère à optimiser le nombre de moles initial d'un ou plusieurs réactif(s) ;  $t_f$  représente la durée totale de la réaction et permet d'introduire la notion de productivité .

Ce critère, à l'expression très générale, permet d'optimiser par exemple un rendement, une sélectivité ou une productivité.

Les différents états du système sont calculés par intégration du système d'équations différentielles ordinaires 13.2 sur chaque intervalle de la discrétisation, les conditions finales d'un intervalle servant de conditions initiales au suivant.

### 13.4.3. Contraintes

L'intérêt de la résolution du problème d'optimisation par la programmation non-linéaire est nettement renforcé par l'introduction de contraintes linéaires ou non-linéaires. Ces contraintes permettent d'envisager la prise en compte des limitations physiques du procédé industriel dès la phase de définition des conditions opératoires. De plus, dans le cadre d'une stratégie de développement rapide des procédés du stade laboratoire au stade industriel, il est nécessaire de pouvoir définir des conditions opératoires qui tiennent compte :

- de la minimisation de l'impact du procédé sur l'environnement
- du fonctionnement en sécurité du procédé

#### 13.4.3.1. Contraintes physiques

Ces contraintes sont liées au procédé et en particulier à son système thermique de chauffage-refroidissement. Elles ont deux visées essentielles : assurer la faisabilité du mode opératoire optimal déterminé et amener à une meilleure pilotabilité du réacteur.

Ces contraintes permettront de respecter les capacités et les vitesses de chauffe et de refroidissement des réacteurs (par exemple, pour un réacteur industriel en acier émaillé, l'ordre de grandeur de la vitesse maximale est de 1°C par minute alors que pour un réacteur de laboratoire, il est facilement possible d'atteindre les 10°C par minute).

Si on note  $b_{\max}$  et  $b_{\min}$  les valeurs hautes et basses de ces vitesses (voir figure 13.2), les contraintes s'expriment par :

$$(z_j - z_{j-1}) - b_{\max}(t_j - t_{j-1}) < 0 \quad [13.24]$$

$$(z_{j-1} - z_j) + b_{\min}(t_j - t_{j-1}) < 0 \quad [13.25]$$

#### 13.4.3.2. Contraintes de productivité et de sélectivité

Différentes contraintes de productivité peuvent être envisagées.

Contrainte sur la masse de réactifs coulée : il s'agit d'une contrainte de productivité que nous avons traité de deux façons différentes :

- Soit en imposant une contrainte égalité sur la quantité de réactifs à introduire pour comparer des résultats à rapport de réactifs identiques, et la contrainte s'exprime par:

$$\sum_{j=1}^{n_{\text{int}}} \int_{t_{j-1}}^{t_j} \phi_j(t, z_j) dt = M \quad [13.26]$$

- Soit en utilisant une contrainte inégalité pour optimiser le rapport des réactifs à l'intérieur d'une certaine plage, la contrainte s'exprime par :

$$\sum_{j=1}^{n_{\text{int}}} \int_{t_{j-1}}^{t_j} \phi_j(t, z_j) dt \leq M_{\max} \quad [13.27]$$

(où  $M_{\max}$  est la quantité maximum pouvant être introduite)

L'utilisation de contraintes sur les produits secondaires permet de respecter des spécifications de pureté. L'intégration de ce type de considérations lors de la conception initiale et du développement du procédé permettra de rendre les étapes de purification et de séparation plus faciles et de réduire les coûts de production. L'aspect environnement peut également être pris en compte en définissant des contraintes permettant de minimiser le rejet de polluants.

Ainsi, on peut définir

- des contraintes de pureté, de façon par exemple à limiter la formation d'un sous-produit W en dessous d'un seuil  $H_1$  :

$$C_W \leq H_1 \quad [13.28]$$

- des contraintes sur la formation du produit désiré P, pour obtenir une concentration supérieure à un certain seuil  $H_2$  :

$$C_P \geq H_2 \quad [13.29]$$

#### 13.4.3.3. Contraintes de sécurité

## 24 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

La possibilité de prendre en compte des contraintes linéaires ou non-linéaires, nous a permis d'introduire des considérations liées à l'environnement (limitations de produits secondaires) ou liées à la pilotabilité du réacteur (pentes de chauffe ou de refroidissement). Des contraintes liées aux caractéristiques thermiques à la fois de la réaction et du réacteur équipé de son système de chauffage-refroidissement ont été intégrées [CEZ 95, TOU 98, AUG 03]. De cette façon, on peut définir un problème prenant explicitement en compte la conduite en sécurité du réacteur.

Les réacteurs discontinus sont impliqués dans une grande part des accidents qui surviennent dans l'industrie chimique. Actuellement, les études de sécurité interviennent en bout de chaîne et peuvent conduire à définir un mode opératoire opposé aux conditions optimales du point de vue rendement et sélectivité. Par exemple, une solution pour limiter l'exothermicité des réactions consiste à couler l'un des réactifs. Or, nous avons vu précédemment que selon le schéma stœchiométrique et les valeurs des énergies d'activation, il est préférable de réaliser l'opération en mode "batch". Il apparaît donc beaucoup plus intéressant de pouvoir introduire des considérations liées à la sécurité du procédé dès la phase de détermination des conditions opératoires optimales. Il s'agit d'une étape indispensable pour la détermination des conditions opératoires au stade industriel. En effet, l'extrapolation du procédé du pilote au stade industriel se heurte à des problèmes de limitations des capacités thermiques.

Dans le cas où l'on considère le flux thermique global dégagé par le milieu réactionnel, la contrainte est définie de façon à limiter ce flux thermique en dessous d'une valeur correspondant à la capacité d'évacuation du réacteur.

Le flux d'énergie dégagé par les réactions s'écrit :

$$Q(t) = V(t) \sum_{i=1}^{NR} r_i \Delta H_i \quad [13.30]$$

avec :

- $\Delta H_i$  : enthalpie de la réaction  $i$
- $V(t)$  : volume calculé par l'équation 2.3
- $r_i$  : vitesse de la réaction  $i$  donnée par l'équation 2.4

La contrainte de sécurité est formulée en terme de flux maximal évacuable par la double-enveloppe du réacteur, selon :

$$Q_{\max} \leq Q_r \quad [13.31]$$

où  $Q_r$  est la capacité maximale de refroidissement du réacteur et  $Q_{\max}$  est le maximum sur la durée de la réaction du flux thermique instantané dégagé par les réactions (éq. 13.30).

Cette approche a été appliquée à différents schémas réactionnels, ce qui a



permis de mettre en évidence la forte influence de cette contrainte [TOU 99].

#### 13.4.4. Application à la dégradation alcaline du fructose

##### 13.4.4.1. Recherche des conditions optimales

L'exploitation des résultats du plan d'expérience réalisé par Dubois [DUB 92] avait permis de dégager comme conditions opératoires optimales (isotherme et batch), dans le domaine étudié :

$[\text{NaOH}]^0$	$[\text{F}]^0$	T
2 mol.L <sup>-1</sup>	25g.L <sup>-1</sup>	40°C

**Tableau 13.6.** Conditions opératoires fournies par le plan d'expériences.

Si l'on définit le rendement en acide lactique par :

$$R_{AL} = \frac{C_{AL}}{2 C_F^0} \cdot 100 \quad [13.32]$$

et la sélectivité en acide lactique par :

$$S_{AL} = \frac{C_{AL}}{2(C_F^0 - C_F - C_S)} \cdot 100 \quad [13.33]$$

Le rendement et la sélectivité en acide lactique obtenus expérimentalement dans ces conditions sont :

$$R_{AL}^{exp} = 64,6\% \quad \text{et} \quad S_{AL}^{exp} = 65,8\%$$

L'inconvénient de la méthodologie de la recherche expérimentale pour la recherche de conditions opératoires optimales est qu'elle ne peut fournir que des conditions constantes. Une amélioration de la réponse étudiée grâce à un facteur évoluant dans le temps (profil) ne peut être déterminée par cette technique, ceci nécessitant l'utilisation d'un modèle dynamique. Le modèle présenté précédemment permet d'avoir à disposition un modèle dynamique. A partir de celui-ci, nous avons recherché les profils de température et de coulée en fructose en résolvant le problème de contrôle optimal par la méthode SQP et en imposant des contraintes sur les pentes de température.

Le critère utilisé est le suivant :

$$c = \frac{C_{AL}}{C_A + C_P} \quad [13.34]$$

(Notons que dans les conditions optimales du plan d'expériences, ce critère est égal à 2,5776).

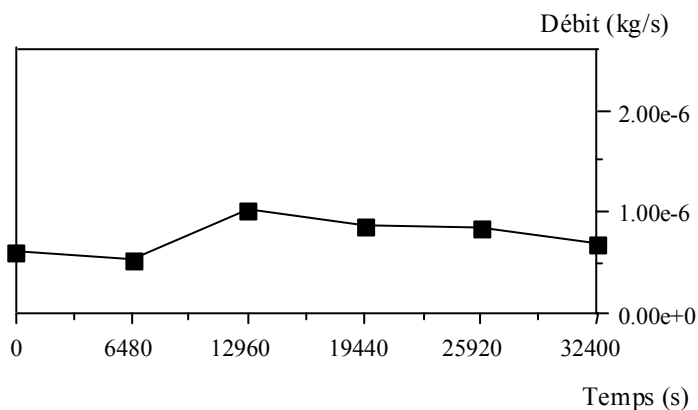
*Recherche des profils de température et débit simultanément à temps fixé*

Une recherche simultanée des profils de température et de débit a été réalisée, pour un temps d'opération de 9 heures. La température est limitée entre 40 °C et 100 °C. La masse de fructose coulée est fixée à 25 g pour 1 litre de mélange réactionnel. La concentration en soude est maintenue à 2 mol.L<sup>-1</sup>. Les contraintes suivantes sont également imposées :

- pentes de température =  $\pm 2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- volume réactionnel = 1 litre

Le profil de température retrouvé est l'isotherme maximale tandis que le profil de débit optimal est montré sur le figure 13.5. La solution se ramène donc à une isotherme et un profil de débit.

On note une nette amélioration du critère ( $c= 5,7852$ ) par rapport aux conditions optimales du plan d'expériences. Cela montre que la coulée de fructose est favorable à la formation d'acide lactique. Par rapport au batch, elle permet d'augmenter le rendement et la sélectivité en acide lactique et de limiter la formation des acides secondaires, notamment d'acide glycérique dont la présence est problématique. Les sucres restent dans le milieu en quantité plus importante par rapport au batch, mais leur présence n'est pas gênante.



**Figure 13.5.** Profil de débit optimal.

*13.4.4.2. Mise en œuvre expérimentale*

## Méthodologie pour la conduite optimale des réacteurs discontinus 27

Il s'agit d'une transformation de mise en œuvre très simple. Le réacteur utilisé est un réacteur en verre de deux litres, entouré d'une double enveloppe. Le solvant utilisé est l'eau. Les résultats obtenus (figure 13.5) montrent que le profil optimal de coulée de fructose est très proche d'une coulée constante, plus facilement réalisable expérimentalement. Une simulation de la réaction avec une coulée constante à la place du profil optimal déterminé réellement, a montré que la différence était tout à fait négligeable. Nous avons donc choisi de réaliser les expériences à coulée constante de fructose sur le temps total d'opération, à 100 °C et à concentration en soude égale à 2 mol.L<sup>-1</sup>.

Onze constituants ont été dosés, à savoir : le fructose, le glucose, le mannose, le sorbose, le psicose, le galactose, les acides lactique, glycérique, glycolique, formique et acétique. Les rendements et les sélectivités en acide lactique, obtenus au bout de 9 heures de réaction, sont donnés dans le tableau 2.6, dans lequel sont également indiquées les valeurs obtenues en simulation à partir du modèle de tendance.

	$R_{AL}^{exp}$	$R_{AL}^{sim}$	$S_{AL}^{exp}$	$S_{AL}^{sim}$
Meilleures conditions constantes (batch - isotherme 40 °C)	64,6 %	59,8 %	65,8 %	60,8 %
Conditions optimales	76,3 %	74,1 %	83,0 %	74,4 %

**Tableau 13.9.** Comparaison des rendements et sélectivités.

La figure 13.5 montre une bonne correspondance entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux.

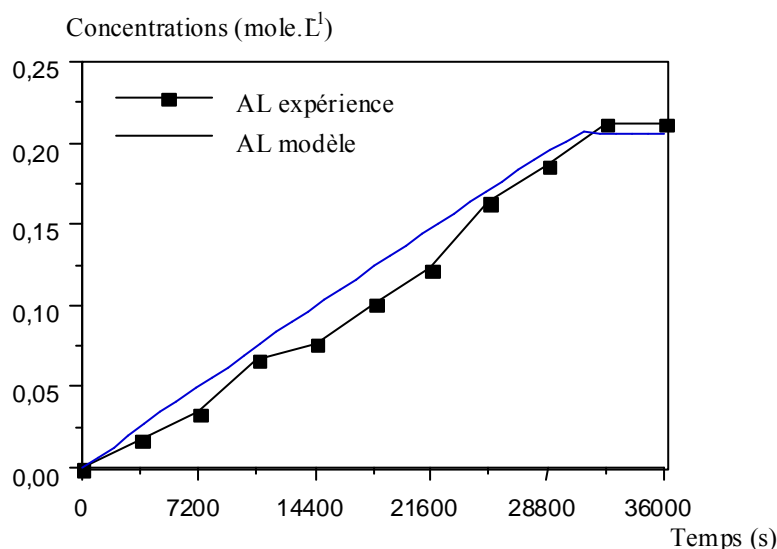


Figure 13.6. Comparaison expérience-simulation pour l'acide lactique.

#### 13.4.4.3. Conclusion

L'optimisation des conditions opératoires de la réaction de dégradation alcaline de fructose selon la méthodologie établie dans nos travaux (détermination d'un modèle stœchio-cinétique représentatif et optimisation numérique) conduit à une amélioration très nette : La coulée de fructose au cours du temps à l'isotherme maximale permet par rapport aux conditions déterminées par le plan d'expériences, une augmentation conséquente du rendement puisqu'il passe de 64,6% à 76,3% et également de la sélectivité puisqu'elle passe de 65,8% à 83%.

### 13.5. Conclusions

La détermination de politiques de conduite des réacteurs discontinus doit satisfaire différents objectifs à la fois économiques (rendement, sélectivité) et de sécurité.

Dans ce chapitre, une méthodologie a été présentée qui vise à obtenir des conditions de fonctionnement optimales permettant de maximiser un critère économique tout en satisfaisant un certain nombre de contraintes de fonctionnement.

La démarche s'appuie sur la mise en œuvre de techniques numériques pour la simulation et l'optimisation. La modélisation de l'appareil lui-même (réacteur semi-continu), sous l'hypothèse d'un milieu homogène, est bien maîtrisée. La difficulté majeure réside dans l'obtention d'un modèle de la transformation chimique suffisamment représentatif pour traduire l'influence des paramètres opératoires (température, débit d'introduction des réactifs, ...).

## Méthodologie pour la conduite optimale des réacteurs discontinus 29

Une démarche s'appuyant sur l'exploitation des bilans matières a été développée. Elle permet à partir d'un nombre limité de données expérimentales d'obtenir un modèle stoechio-cinétique représentatif. Une fois ce modèle établi et validé, il est intégré dans une méthode d'optimisation numérique sous contraintes pour déterminer les conditions optimales de fonctionnement.

Pour démontrer la faisabilité et l'intérêt de la démarche globale, celle-ci a été appliquée à une réaction particulièrement complexe : la dégradation alcaline du fructose.

## BIBLIOGRAPHIE

- [AUG 03] AUGUSTO D'ANGELO F., BRUNET L., COGNET P., CABASSUD M., *Modelling and constraint optimisation of an aromatic nitration in liquid-liquid medium*. Chemical Engineering Journal; 2003, 91, 75.
- [BAT 97] *Logiciel d'identification stoechiométrique*. Licence INPT (1997).
- [BON 90] BONVIN D. ; RIPPIN D.W.T., *Target factor analysis for the identification of stoichiometric models*. Chem. Engng. Sci. 1990, 45(12), 3417.
- [CEZ 95] CEZERAC J., *Conduite thermique d'un réacteur discontinu par la pression du ciel gazeux*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 1995.
- [DE BRU 86] DE BRUIJN J.M., Thèse T.H. Delft, The Netherlands, 1986.
- [DRE 99] Dream R.F., Heat transfer in agitated jacketed vessels. Chemical Engineering. 1999, January 1999, p. 90.
- [DUB 92] DUBOIS M.F., *Valorisation chimique du D-fructose : synthèses des acides lévulinique, arabonique et lactique*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 1992.
- [ELG 02] ELGUE S., *Optimisation de synthèses pharmaceutiques globales, intégrant les aspects environnementaux et de sécurité*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 2002.
- [FIL 86] FILIPPI C. ; GREFFE J.L.; BORDET J.; VILLERMAUX J., *Tendency modeling of semi-batch reactors for optimization and control*. Chem. Engng. Sci. 1986, 41(4), 35.
- [FIL 87] FILIPPI-BOSSY C., *Commande auto-adaptative de réacteurs discontinus*. Thèse de doctorat, I.N.P. Lorraine 1987.
- [FIL 95] FILLON M. ; MEYER M.; PINGAUD H.; JOULIA X., *Data reconciliation based on elemental balances applied to batch experiments*. Comput. Chem. Engng. 1995, 19, S293
- [GAR 93] GARCIA V., *Exploitation des modèles de tendance stochiométriques et cinétiques pour l'optimisation des réacteurs discontinus de chimie fine*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 1993.
- [GAR 94] GARCIA V. ; CABASSUD M. ; LE LANN M.-V. RIGAL L. ; CASAMATTA G., *Approche conjuguée de la modélisation de tendance et de la planification expérimentale – Application à l'amélioration de la synthèse de l'acide lactique*. Récents Progrès en Génie des Procédés, coord. Par, Paris, Lavoisier 1994, 7 (29), 70.
- [GAR 95] GARCIA V. ; CABASSUD M. ; LE LANN M.-V.; PIBOULEAU L. ; CASAMATTA G., *Constrained optimization for fine chemical productions in batch reactors*, Chem. Engng J., 1995, 59, 229-241.
- [GIL 85] GILL P.E., MURRAY W.; SAUNDERS M. A.; WRIGHT M. H., *Model building and practical aspects of non linear programming*, Computational Mathematical Programming. NATO Series., Ed. by Schittowski, Vol 15, 1985.
- [GUE 98] GUENET F., *Obtention rapide d'émodes thermo-cinétiques de réactions de chimie fine par le couplage de la calorimétrie réactionnelle et du suivi analytique par spectroscopie infra-rouge*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 1998.

- [HAM 89] HAMER J. W. *Stoichiometric interpretation of multireaction data : applicatio to fed batch fermentation data*. Chem. Engng. Sci. 1989, 44 (10), 2363.
- [ISS 02] ISSANCHOU S., *Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles cinétiques en milieu liquide-liquide*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 2002.
- [ISS 03] ISSANCHOU S., Cognet P., Cabassud M., *Precise parameter estimation for chemical batch reactions in heterogeneous medium*. Chemical Engineering Science, 2003, sous presse.
- [KUE 68] KUESTER J. L.; MIZE J. H., *Optimization techniques with fortran*. Wiley. 1968.
- [LE LAN 01] LE LANN M.-V., CABASSUD M., *Chapitre 2. La conduite thermique des réacteurs discontinus*, Commande de procédés chimiques - Réacteurs et colonnes de distillation, Paris, Hermes Science Publications, 2001 (sous la direction de Jean-Pierre Corriou)
- [OPT 98] *Logiciel d'optimisation des conditions opératoires des réacteurs discontinus*. Licence INPT (1998).
- [PIB 85a] PIBOULEAU L., FLOQUET P., DOMENECH S., *Optimisation de procédés chimiques par une méthode de gradient réduit – I Présentation de l'algorithme*. R.A.I.R.O., 19 (3), 247.
- [PIB 85b] PIBOULEAU L., FLOQUET P., DOMENECH S., *Optimisation de procédés chimiques par une méthode de gradient réduit – II Exemple d'illustration – Comparaison avec d'autres méthodes*. R.A.I.R.O., 19 (4), 321.
- [RAF 90] RAFALIMANANA A., *Contribution à la modélisation des cinétiques réactionnelles, à la simulation et à la conduite thermique des réacteurs de chimie fine*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 1990.
- [RAS 90] RASTOGI A.; VEGA A.; GEORGAKIS C.; STENGER M. G Jr, *Optimization of catalyzed epoxidation of unsaturated fatty acids by using tendency models*. Chem. Engng. Sci. 1990, 45 (8), 2067.
- [RAS 92] RASTOGI A.; FOTPOULOS J.; GEORGAKIS C.; STENGER H. G. Jr, *The identification of kinetic expressions and the evolutionary optimisation of speciality chemical batch reactors using tendency models*. Chem. Engng. Sci. 1992, 47 (9-11), 2487.
- [SED 99a] SEDRATI Y., *Stratégie expérimentale pour la détermination des modèles stœchiocinétiques*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 1999.
- [SED 99b] SEDRATI Y., CABASSUD M., LE LANN M.-V., CASAMATTA G., *Sequential experimental design strategy for kinetic parameters estimation*. Computers and Chemical Engineering. 1999, 23, S427.
- [TOU 98] TOULOUSE C., CABASSUD M., LE LANN M.-V., CASAMATTA G., *Opérations optimales dans les réacteurs discontinus sous contrainte de fonctionnement*. Entropie. 1998, 210, 29.
- [TOU 99] TOULOUSE C., *Conduite optimale sous contraintes de sécurité des réacteurs batch ou alimentés de chimie fine*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 1999.
- [UHL 92] UHLEMANN J. *Optimisation et conduite automatique d'un réacteur discontinu – Application à la synthèse du 2-furyl oxirane*. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse, 1992.

32 Méthodes de Génie des Procédés : études de cas

[VIL 82] VILLERMAUX J. *Génie de la réaction Chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs*. Ed. Technique et Documentation Lavoisier, Paris. 1982.

[WAL 94] WALTER E., PRONZATO L., *Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales*, Masson, Paris. 1994.