

N° d'ordre : 2503

THESE

présentée pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Ecole doctorale : Transfert, Dynamique des Fluides, Energétique & Procédés
Spécialité : Génie des procédés et de l'Environnement

Par

Mohamed Yessin AMMAR

Ingénieur en Génie des Matériaux (Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie)
DEA Procédés et Matériaux (ENSCI, Limoges)

MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION DE CINETIQUES REACTIONNELLES EN VUE DE LA TRANSPOSITION BATCH/CONTINU.

Soutenue le 17 juillet 2007 devant le jury composé de :

M. ESTEL Lionel	Professeur des universités	Rapporteur
M. GABSI Slimane	Professeur des universités	Rapporteur
M. CABASSUD Michel	Professeur des universités	Directeur de thèse
M. CEZERAC Jérôme	Ingénieur R&D	Membre du jury
M. COGNET Patrick	Maître de conférences	Membre du jury
M. GOURDON Christophe	Professeur des universités	Membre du jury

Mohamed Yessin AMMAR

Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition Batch/Continu.

Thèse de Doctorat de l'I.N.P. – Toulouse – 17 juillet 2007

Résumé

La simulation et l'optimisation de la conduite des réacteurs chimiques se heurtent très souvent à la difficulté de disposer d'un modèle stoechio-cinétique de la transformation chimique mise en œuvre. Dans ce travail une approche de représentation de type réseaux de neurones est proposée pour développer rapidement un modèle stoechio-cinétique à partir d'un ensemble de données obtenues par un suivi en-ligne des concentrations lors d'expériences réalisées en mode discontinu.

Dans une première partie, nous avons développé la démarche dans le cas de la réaction équilibrée d'estérification du méthanol par l'acide acétique à partir de données obtenues en mode batch isotherme. Le modèle neuronal obtenu est formé de l'association de quatre modèles, chacun spécialisé dans la prédiction de l'évolution d'une espèce chimique. Par la suite, nous avons intégré le modèle neuronal développé dans une structure de simulation hybride et nous avons pu conclure qu'il pouvait permettre de transposer la réaction d'estérification d'un réacteur batch à un réacteur semi-batch ainsi qu'à un réacteur/échangeur avec écoulement piston.

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons repris la démarche de modélisation par réseaux de neurones pour l'appliquer à la réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol, qui n'est pas équilibrée mais qui présente un comportement auto-catalytique. Le modèle obtenu a également été intégré dans une structure de simulation hybride qui permet de prédire l'évolution des différents constituants le long de la ligne réactionnelle lors de la mise en œuvre de la réaction dans un réacteur/échangeur piston de type échangeur à plaques. Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants qui témoignent de la faisabilité et la validité de notre démarche.

Mots Clés. Réseaux de neurones, estérification, modélisation cinétique, réacteur chimique, modèle hybride, transposition batch/continu.

Mohamed Yessin AMMAR

Neural networks for kinetic reaction modelling applicable to batch to continuous reactor transposition.

PhD Thesis I.N.P. – Toulouse – 17 July 2007

Abstract

Simulation and optimization of chemical reactors behaviour are very often limited by the difficulty to obtain an accurate stoichiokinetics model of the considered chemical transformation. In this work, a methodology based on artificial neural networks has been set-up to rapidly develop a model from data obtained by on-line concentrations measurement during different batch experiments.

In a first part, the methodology is developed and applied to the esterification reaction of methanol by acetic acid, which presents equilibrium. In this application case, the neuronal model consists of the association of four models, each one dedicated to the prediction of the concentration variation related to one component. Thereafter, the developed neuronal model is integrated into a hybrid simulation framework. This work allows the esterification reaction to be transposed from a batch to a semi-batch reactor and also to a plug flow heat exchanger reactor.

Lastly, the neuronal modelling methodology is applied to the esterification reaction of propionic anhydride by 2-butanol, which is not equilibrated but presents an autocatalytic behaviour. The related model has also been integrated in a hybrid simulation framework that makes it possible to predict the evolution of the various components all along a plug flow heat exchanger reactor based on plates technology. In that application case, very significant results are obtained, emphasizing the feasibility and the validity of our methodology.

Keywords. Neural Networks, esterification, kinetics modeling, chemical reactor, hybrid simulation, transposition batch/continuous.

*À mon très cher père Ahmed
À ma très chère mère Hayet*

Je ne vous remercierai jamais assez pour votre amour, soutien, bienveillance, conseil etc..., je vous offre ce travail

*À mon frère Adel Amin
À mes sœurs Thoraya, Afef et Mona*

Je suis très fier de vous offrir la primeur de mes efforts et de mes sentiments pour exprimer mon amour envers vous. Vous avez constitué toujours un point de repère et un guide.

À mes beaux frères Moneam et Salim

Je suis très honoré de vous offrir ce travail. Merci pour vos encouragements et vos soutiens.

À mes neveux Ahmad et äla et mes nièces Imen et Nour

À toute ma grande famille

*À Monsieur le Consul de la Tunisie Salim HAMMEMI
À Monsieur le président de la Communauté Tunisienne Kader JELALI*

Un grand merci pour l'aide et le soutien que vous m'avez apporté. C'est l'occasion aussi de vous exprimer ma plus grande estime et ma gratitude.

À tous mes amis Fraj, Anis, Samiha, Lobna, Mhamed, Zied, Kais, Karim, Wassim, Soufiane, Mouna, Wassila, Lotfi, Dounia, Fares, Abdelkarim, Howaida, Didier, Najib, Sirine, Ahlem, Adnen, Sonia, Lamia, Ali, Amira, Imen, Habib, Stéphanie, Kamel, Salma.....

Merci pour tout, bon courage et bonne continuation.

À A. OUEISS

Merci pour ta patience, ton soutien, ta générosité. Bon courage et bonne chance pour ta vie.

À tous ceux que j'aime et qui m'aiment

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. Je tiens à exprimer mon respect vers son directeur, Monsieur Joël BERTRAND, pour les efforts qu'il déploie afin de réunir les meilleures conditions d'intégration des doctorants au sein du laboratoire.

Cette thèse de doctorat a été dirigée par Monsieur Michel CABASSUD, Professeur à l'Institut Universitaire de Technologie de Toulouse. Ce moment est pour moi, l'occasion de vous témoigner à nouveau ma plus grande estime et ma reconnaissance. Monsieur CABASSUD a toujours fait preuve d'une infinie patience. Sa présence discrète mais ô combien efficace a été des plus précieuses et sa sempiternelle disponibilité inestimable. Monsieur, il m'est difficile de vous exprimer toute ma reconnaissance, alors tout simplement je vous dis merci.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Patrick COGNET, Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimique et Technologique, pour sa redoutable efficacité et sa disponibilité. Au-delà de ses compétences scientifiques, je tiens à souligner ses conseils et sa bonne volonté qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Slimane GABSI, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax (Tunisie), et Monsieur Lionel ESTEL, Professeur à l'INSA Rouen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et pour leur présence à ce jury.

Je remercie également Monsieur Christophe GOURDON, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimique et Technologique, et Monsieur Jérôme CEZÉRAC, Ingénieur Recherche et Développement à Sanofi-Aventis, qui ont accepté de participer au jury, malgré leurs multiples occupations.

Merci à tous les membres de l'équipe Chimie fine, en compagnie desquels j'ai eu grand plaisir à travailler ! Je garde un excellent souvenir de toute l'équipe.

Enfin un grand merci à tout le personnel technique du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse pour leur aide et leur gentillesse.

Mille pardon pour l'ingratitude des mots et mille excuses pour tous les oubliés.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	6
CHAPITRE 1. LES RESEAUX DE NEURONES	10
I. INTRODUCTION.....	11
II. HISTORIQUE SUR LES RESEAUX DE NEURONES	12
III. LES RESEAUX DE NEURONES	13
III.1. Principe du neurone artificiel	13
III.2. Définition	15
III.3. Architecture des réseaux de neurones	16
III.3.1. Les réseaux de neurones non bouclés	16
III.3.2. Les réseaux de neurones bouclés	17
III.4. Apprentissage des réseaux de neurones	19
III.4.1. Type d'apprentissage.....	20
III.4.2. Algorithme d'apprentissage	22
IV. MODELISATION A L'AIDE DE RESEAUX DE NEURONES	24
IV.1. Modèle « boîte noire »	24
IV.2. Modèle « boîte grise » ou hybride.....	25
V. CONCEPTION D'UN RESEAU DE NEURONES	27
V.1. Détermination des entrées/sorties du réseau de neurones	27
V.2. Choix et préparation des échantillons	27
V.3. Elaboration de la structure du réseau	28
V.4. Apprentissage	29
V.5. Validation et Tests.....	30
VI. APPLICATION DES RESEAUX DE NEURONES DANS LES PROCÉDES CHIMIQUES	31
VI.1. Modélisation et simulation de réactions chimiques	31
VI.2. Modélisation et simulation de réacteurs chimiques	35
VII. CONCLUSION	41
CHAPITRE 2. ESTERIFICATION DU METHANOL PAR L'ACIDE ACETIQUE. 42	
I. INTRODUCTION.....	44

II.	LA REACTION D'ESTERIFICATION	45
II.1.	Présentation de la réaction.....	45
II.2.	Aspect thermodynamique et cinétique	45
II.2.1.	Aspect thermodynamique	45
II.2.2.	Aspect cinétique	46
III.	ETUDE EXPERIMENTALE	46
III.1.	Dispositif expérimental	46
III.1.1.	Le réacteur	47
III.1.2.	Les pompes.....	47
III.1.3.	Le système de chauffage/refroidissement	48
III.2.	Protocole opératoire	50
III.3.	Chromatographie en Phase Gazeuse CPG	51
III.3.1.	Appareillage	51
III.3.2.	Réglage du Chromatographe.....	52
III.3.3.	Chromatogramme type.....	52
III.3.4.	Caractéristique d'un chromatogramme :.....	53
III.4.	Méthodes d'analyse quantitative.....	55
III.4.1.	Etalonnage de l'acétate de méthyle.....	55
III.4.2.	Etalonnage du méthanol et de l'acide acétique	56
III.4.3.	Etalonnage des 3 constituants (acide, acétate et méthanol)	57
III.5.	Protocole d'Analyse des constituants de la réaction d'estérification	57
IV.	EXPERIENCES ET RESULTATS.....	58
IV.1.	Influence de la température	58
IV.2.	Influence de la quantité de catalyseur	61
V.	MODELE CINETIQUE	62
V.1.	Programmation du modèle cinétique.....	63
V.1.1.	Modélisation du système	64
V.1.2.	Hypothèses	65
V.1.3.	Modèle mathématique	66
V.2.	Description du programme.....	67
V.2.1.	Généralités.....	67
V.2.2.	Programme Principal.....	67
V.2.3.	Sous-Programme Fonctions (FCN)	68
V.3.	Méthode numérique de Runge-Kutta	70

V.3.1. Rappels théoriques	70
V.3.2. Sous-programme IVPRK	70
V.4. Validation du modèle	71
VI. CONCLUSION	73
CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHEO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION	74
I. INTRODUCTION.....	75
II. RAPPEL DU PRINCIPE DES RESEAUX DE NEURONES.....	76
III. MODELISATION DE LA REACTION D'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES	76
III.1. Elaboration des bases de données	78
III.1.1. Plan d'expériences :	79
III.1.2. Matrice d'expériences	80
III.1.3. Base d'apprentissage	81
III.1.4. Base de test.....	82
III.2. Détermination de la structure du modèle neuronal	85
III.2.1. Période d'échantillonnage	85
III.2.2. Nombre de points	88
III.3. Structure du réseau de neurones.....	91
III.3.1. Réseau de neurones avec quatre sorties	91
III.3.2. Réseau de neurones avec une seule sortie	92
III.3.3. Nombre de neurones de la couche cachée.....	94
III.4. Validation du modèle neuronal développé.....	99
III.4.1. Courbes de validation générées par simulation.....	100
III.4.2. Courbes de validations expérimentales	103
IV. APPRENTISSAGE BRUTE.....	104
V. CONCLUSION	107
CHAPITRE 4. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES	109
I. INTRODUCTION.....	110
II. APPLICATION DU MODELE NEURONAL DEVELOPPE A UN REACTEUR SEMI CONTINU	111
II.1. Rappel du fonctionnement d'un réacteur semi-continu	111
II.2. Modélisation de la réaction d'estérification dans un réacteur semi continu	112
II.2.1. Modélisation intégrant la cinétique type Arrhénius	112

II.2.2. Modélisation par réseaux de neurones.....	114
III. UTILISATION DU MODELE NEURONAL POUR LA SIMULATION D’UN REACTEUR/ECHANGEUR CONTINU TYPE OPEN PLATE REACTOR.....	120
III.1. Rappel du Fonctionnement continu.....	120
III.1.1. Réacteur piston.....	120
III.1.2. Réacteur agité continu (RAC).....	122
III.1.3. Relation entre réacteur de type RAC et Piston.....	122
III.1.4. Echangeurs de chaleur.....	123
III.2. Description de l’Open Plate Reactor.....	123
III.3. Caractéristique de l’Open Plate Reactor.....	125
III.3.1. Intensification thermique.....	125
III.3.2. Ecoulement piston.....	125
III.3.3. Temps de séjour.....	125
III.3.4. Dynamique.....	126
III.4. Modélisation de la réaction d’estérification dans un réacteur continu type Open Plate Reactor (OPR).....	126
III.4.1. Mise en oeuvre de la réaction d’estérification dans le réacteur type OPR..	126
III.4.2. Modélisation de la réaction d’estérification dans le réacteur OPR.....	128
IV. CONCLUSION.....	131
CHAPITRE 5. MODELISATION DE L’ESTERIFICATION DE L’ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES.....	132
I. INTRODUCTION.....	133
II. ESTERIFICATION DE L’ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL.....	134
II.1. Généralités.....	134
II.2. Cinétique de la réaction.....	135
II.2.1. Réaction non catalysée.....	135
II.2.2. Réaction catalysée.....	135
III. MODELISATION DE LA REACTION D’ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES DANS UN REACTEUR BATCH.....	136
III.1. Choix des entrées/sorties du réseau de neurones.....	137
III.2. Elaboration de la base d’apprentissage et de test.....	138
III.3. Validation du modèle.....	144
IV. MODELISATION DE LA REACTION D’ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES DANS UN REACTEUR CONTINU TYPE OPR.....	149

SOMMAIRE

IV.1. Simulation de la réaction d'estérification dans l'OPR.....	149
IV.2. Simulation de la mise en œuvre de la réaction d'estérification dans le réacteur/échangeur « OPR ».....	150
V. CONCLUSION	153
CONCLUSION GENERALE	154
NOMENCLATURE	157
BIBLIOGRAPHIE	160
ANNEXE 1	165
ANNEXE 2	171

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'outil principal pour la mise en œuvre de synthèses chimiques dans le domaine de la chimie fine ou pharmaceutique reste aujourd'hui encore le réacteur discontinu. Une alternative à l'utilisation de ce type de réacteur consiste à transposer les réactions dans des réacteurs de type piston continu avec une intensification du procédé de synthèse chimique. L'intérêt provient d'une meilleure maîtrise des échanges thermiques et de la possibilité de mettre les réactifs en contact de façon optimale afin d'obtenir un meilleur rendement et une plus grande sélectivité.

Ce tournant de l'industrie chimique qui s'amorce vers l'intensification des procédés va conduire à mettre en œuvre les réactions de façon différente de ce qui est pratiqué couramment aujourd'hui en privilégiant plutôt des milieux concentrés, à haute température et avec utilisation de catalyseur. Dans ces conditions, des lois cinétiques simples de type Arrhenius ne sont plus suffisantes pour modéliser correctement l'évolution du milieu. Cette tendance vers l'intensification va toutefois nécessiter l'apport d'outils numériques de simulation et donc le développement de méthodologies spécifiques pour établir rapidement des modèles cinétiques utilisables à des fins de simulation, d'optimisation ou de contrôle.

D'un autre côté, le développement des techniques d'analyse en ligne (FTIR, NIR, Spectroscopie Raman, ...) laisse envisager la possibilité de disposer de données en nombre permettant de caractériser l'évolution des concentrations des différentes espèces lors de la mise en œuvre d'une réaction chimique.

Ces deux points nous ont amené à envisager une modélisation non conventionnelle en faisant appel à une technique qui ne nécessite pas la connaissance explicite des lois physiques (puisque'elle va l'extraire des données) mais qui nécessite des données en nombre. Les réseaux de neurones, utilisés avec succès dans la modélisation de réacteurs et de réactions chimiques (Molga E., 2003), offrent l'avantage d'être un outil non linéaire, multivariable, paramétrable par apprentissage sur des données expérimentales représentatives, et dans lequel il est possible d'inclure tout ou partie de la connaissance physique disponible.

Ne connaissant pas a priori le schéma réactionnel et donc le nombre de réactions mises en œuvre, nous avons choisi de travailler sur la prédiction directe des concentrations de l'ensemble des espèces plutôt que sur des vitesses ou des avancements de réaction.

Ainsi l'objectif du modèle élaboré sera de prédire l'évolution au cours du temps des concentrations de toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel. Pour cela, il faut nécessairement envisager l'utilisation d'un modèle récurrent ou bouclé dont le retard sera équivalent à une période d'échantillonnage.

Si l'on envisage un seul réseau qui va déterminer toutes les concentrations, on se heurte à un problème de convergence. Nous avons donc préféré développer un modèle plus complexe qui associe autant de réseaux que d'espèces, chacun ayant été élaboré pour estimer une espèce particulière en fonction des paramètres opératoires et des concentrations des autres espèces.

Nous avons alors montré qu'avec un tel modèle à base de réseaux de neurones il était possible de représenter correctement l'évolution cinétique des espèces chimiques lors d'expériences réalisées en mode batch et cela quelles que soient les conditions opératoires, bien sur en restant dans le domaine limité à celui couvert par la base d'apprentissage.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus par la suite lors de l'intégration du modèle neuronal dans un modèle hybride qui permet de représenter le fonctionnement de différents types de réacteurs chimiques : le réacteur semi-continu et le réacteur piston non isotherme.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique centrée sur les définitions essentielles des réseaux de neurones et notamment leur apprentissage. Ensuite, nous présentons la modélisation hybride qui se base sur des relations empiriques (modélisation type « boîte noire ») et sur un modèle de connaissance (équations différentielles). Puis, nous décrivons les étapes de conception d'un modèle neuronal (choix des entrées et sorties, bases de données, structure du réseau etc...). Enfin, nous exposons des applications destinées à montrer l'intérêt de l'utilisation des réseaux de neurones dans le domaine des procédés chimiques et plus particulièrement dans la modélisation et la simulation des réactions chimiques dans différents types de réacteurs.

Le deuxième chapitre présente la réaction d'estérification du méthanol par l'acide acétique, catalysée par l'acide sulfurique. Nous détaillons les conditions opératoires ainsi que les méthodes d'analyse et la mise en œuvre de la réaction dans un réacteur discontinu conçu à l'échelle pilote au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. Un programme de simulation basé sur l'écriture des bilans matières et intégrant un modèle cinétique de type Arrhenius est ensuite développé. Enfin, à l'aide d'expériences réalisées en batch, nous validons ce modèle cinétique qui sera par la suite utilisé pour générer les bases de données indispensables pour l'apprentissage du modèle neuronal que nous cherchons à élaborer.

Le troisième chapitre concerne l'élaboration d'un modèle neuronal qui permet d'estimer l'évolution des réactifs et des produits de la réaction d'estérification décrit chapitre 2 à partir des concentrations initiales et des conditions opératoires dans un réacteur batch. Nous appliquons les étapes de conception de réseaux de neurones décrits chapitre 1 à savoir l'élaboration des bases d'apprentissage et de test et le choix de la structure neuronale à utiliser pour obtenir de bonnes prédictions. La dernière partie est réservée aux résultats obtenus en vue de la validation du modèle développé. Le modèle neuronal retenu est composé de quatre réseaux de neurones, chacun élaboré pour déterminer une espèce chimique, qui sont assemblées dans une structure fonctionnant en mode bouclé. Ainsi les évolutions temporelles des espèces chimiques lors d'une expérience réalisée en mode batch peuvent être prédites à partir des seules concentrations initiales et des conditions opératoires (température et quantité de catalyseur).

Le quatrième chapitre montre comment intégrer le modèle neuronal développé au chapitre 3 dans une structure de modèle hybride pour prédire le comportement de la réaction lors d'expériences menées dans un réacteur semi-continu ou dans un réacteur continu piston de type réacteur/échangeur « OPR ». Dans la première partie, nous présentons les structures des modèles : celui classique intégrant la cinétique de type Arrhenius et le second intégrant le modèle neuronal pour le réacteur en mode semi-continu. La concordance des évolutions issues des deux modèles permet la validation du modèle hybride. Dans la deuxième partie, nous décrivons le réacteur/échangeur continu de type « OPR » et nous proposons les conditions opératoires pour la mise en œuvre de la réaction d'estérification. La comparaison, avec les données obtenues expérimentalement permet la validation du modèle neuronal développé.

Le dernier chapitre est réservé à l'application de la démarche de modélisation par réseaux de neurones à un autre type de réaction. Il s'agit de l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol qui n'est pas équilibrée et dont le comportement, en présence du catalyseur ne peut pas être modélisé par une approche de type modèle d'Arrhénius. La validation finale de cette modélisation sera assurée, dans le cas d'un réacteur/échangeur continu, par une comparaison entre les courbes issues du modèle hybride intégrant le modèle neuronal avec celles obtenues par simulation classique intégrant un modèle cinétique issu de la littérature (Benaïssa W., 2006).

CHAPITRE 1

LES RESEAUX DE NEURONES

CHAPITRE 1.

LES RESEAUX DE NEURONES

I.	INTRODUCTION	11
II.	HISTORIQUE SUR LES RESEAUX DE NEURONES	12
III.	LES RESEAUX DE NEURONES	13
III.1.	Principe du neurone artificiel	13
III.2.	Définition	15
III.3.	Architecture des réseaux de neurones	16
III.3.1.	Les réseaux de neurones non bouclés	16
III.3.2.	Les réseaux de neurones bouclés	17
III.4.	Apprentissage des réseaux de neurones	19
III.4.1.	Type d'apprentissage	20
III.4.2.	Algorithme d'apprentissage	22
IV.	MODELISATION A L'AIDE DE RESEAUX DE NEURONES	24
IV.1.	Modèle « boîte noire »	24
IV.2.	Modèle « boîte grise » ou hybride.....	25
V.	CONCEPTION D'UN RESEAU DE NEURONES	27
V.1.	Détermination des entrées/sorties du réseau de neurones	27
V.2.	Choix et préparation des échantillons	27
V.3.	Elaboration de la structure du réseau	28
V.4.	Apprentissage	29
V.5.	Validation et Tests.....	30
VI.	APPLICATION DES RESEAUX DE NEURONES DANS LES PROCEDES CHIMIQUES	31
VI.1.	Modélisation et simulation de réactions chimiques	31
VI.2.	Modélisation et simulation de réacteurs chimiques	35
VII.	CONCLUSION	41

I. Introduction

Les réseaux de neurones connaissent depuis quelques années un succès croissant dans divers domaines des sciences de l'ingénieur, celui du génie des procédés n'échappe pas à cette règle. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'application des réseaux de neurones aux procédés chimiques.

Dans un premier temps, nous rappellerons les définitions et notations de base relatives aux réseaux de neurones. Nous poursuivrons en exposant les types et la méthodologie d'apprentissage.

Nous montrerons en particulier que, les réseaux de neurones ne sont pas nécessairement des boîtes noires : en effet, il est parfaitement possible, et même vivement recommandé, d'introduire dans le réseau de neurones, dès sa conception, toutes les connaissances mathématiques disponibles concernant le processus à modéliser ou à commander.

Nous présenterons aussi, d'une manière générale, les étapes de conception d'un réseau de neurones : le choix des entrées et sorties, l'élaboration de la base de données, de la structure du réseau etc.....

Nous terminerons ce chapitre par la présentation de diverses applications qui sont destinées à montrer que dans le domaine des procédés chimiques, les réseaux de neurones sont susceptibles d'apporter des solutions efficaces et élégantes notamment dans la modélisation et simulation des réacteurs et réactions chimiques.

II. Historique sur les réseaux de neurones

Les recherches menées dans le domaine du connexionnisme ont démarré avec la présentation en 1943 par W. MCCulloch et W. Pitts d'un modèle simplifié de neurone biologique communément appelé neurone formel. Ils montrèrent également théoriquement que des réseaux de neurones formels simples peuvent réaliser des fonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes.

En 1949, D. Hebb initie, dans son ouvrage "The Organization of Behavior", la notion d'apprentissage. Deux neurones entrant en activité simultanément vont être associés (c'est-à-dire que leurs contacts synaptiques vont être renforcés). On parle de loi de Hebb et d'associationnisme.

En 1958, F. Rosenblatt développe le modèle du Perceptron. C'est un réseau de neurones inspiré du système visuel. Il possède deux couches de neurones : une couche de perception (sert à recueillir les entrées) et une couche de décision. C'est le premier modèle pour lequel un processus d'apprentissage a pu être défini.

S'inspirant du perceptron, Widrow et Hoff, développent, dans la même période, le modèle de l'Adaline (Adaptive Linear Element). Ce dernier sera, par la suite, le modèle de base des réseaux de neurones multi-couches.

En 1969, Les recherches sur les réseaux de neurones ont été pratiquement abandonnées lorsque M. Minsky et S. Papert ont publié leur livre « Perceptrons » (1969) et démontré les limites théoriques du perceptron, en particulier, l'impossibilité de traiter les problèmes non linéaires par ce modèle.

En 1982, Hopfield développe un modèle qui utilise des réseaux totalement connectés basés sur la règle de Hebb pour définir les notions d'attracteurs et de mémoire associative. En 1984 c'est la découverte des cartes de Kohonen avec un algorithme non supervisé basé sur l'auto-organisation et suivi une année plus tard par la machine de Boltzman (1985).

Une révolution survient alors dans le domaine des réseaux de neurones artificiels : une nouvelle génération de réseaux de neurones, capables de traiter avec succès des phénomènes non-linéaires : le perceptron multicouche ne possède pas les défauts mis en évidence par Minsky. Proposé pour la première fois par Werbos, le Perceptron Multi-Couche apparaît en

1986 introduit par Rumelhart, et, simultanément, sous une appellation voisine, chez Le Cun (1985). Ces systèmes reposent sur la rétropropagation du gradient de l'erreur dans des systèmes à plusieurs couches, chacune de type Adaline de Bernard Widrow, proche du Perceptron de Rumelhart.

De nos jours, l'utilisation des réseaux de neurones dans divers domaines ne cesse de croître. Les applications en sont multiples et variées.

III. Les réseaux de neurones

III.1. Principe du neurone artificiel

Chaque neurone artificiel est un processeur élémentaire. Il reçoit un nombre variable d'entrées en provenance de neurones en amont ou des capteurs composant la machine dont il fait partie. A chacune de ses entrées est associé un poids représentatif de la force de la connexion. Chaque processeur élémentaire est doté d'une sortie unique, qui se ramifie ensuite pour alimenter un nombre variable de neurones en aval. A chaque connexion est associé un poids.

Il est commode de représenter graphiquement un neurone comme indiqué sur la figure 1.1.

Cette représentation est à l'origine de la première vague d'intérêt pour les neurones formels, dans les années 1940 à 1970 (Mcculloch et al., 1943), (Minsky et al., 1969).

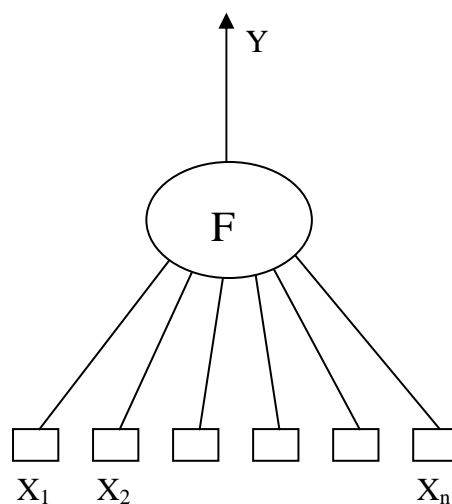


Figure 1.1. Neurone artificiel.

Le neurone réalise alors trois opérations sur ses entrées :

- ✓ Pondération : multiplication de chaque entrée par un paramètre appelé poids de connexion,
- ✓ Somme : une sommation des entrées pondérées est effectuée
- ✓ Activation : passage de cette somme dans une fonction, appelée fonction d'activation. La valeur calculée est la sortie du neurone qui est transmise aux neurones suivants.

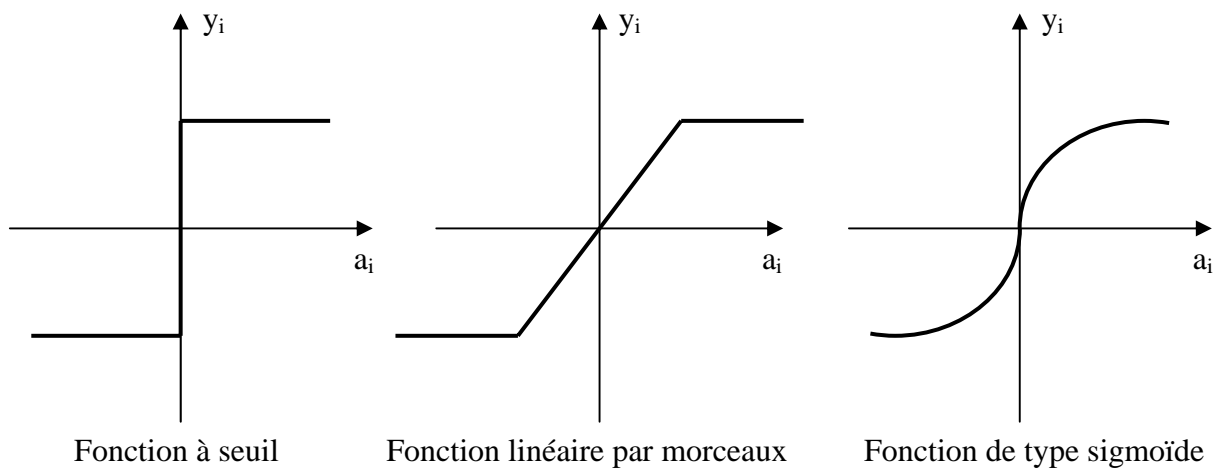


Figure 1.2. Différents types de fonction de transfert pour le neurone artificiel.

La fonction f est appelée fonction d'activation (figure 1.2). Elle peut être une fonction à seuil, une fonction linéaire ou non linéaire. La fonction sigmoïde se présente comme une approximation continûment dérivable de la fonction d'activation linéaire par morceaux ou de la fonction seuil. Elle présente l'avantage d'être régulière, monotone, continûment dérivable, et bornée entre 0 et 1 :

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)} \quad [1.1]$$

La fonction f peut être paramétrée de manière quelconque. Deux types de paramétrages sont fréquemment utilisés :

- ✓ Les paramètres sont attachés aux entrées du neurone : la sortie du neurone est une fonction non linéaire d'une combinaison des entrées $\{x_i\}$ pondérées par les paramètres $\{w_i\}$, qui sont alors souvent désignés sous le nom de poids.

$$y = \text{th} \left[w_0 + \sum_{i=1}^{n-1} w_i x_i \right] \quad [1.2]$$

- ✓ Les paramètres sont attachés à la non-linéarité du neurone : ils interviennent directement dans la fonction f ;

III.2. Définition

Un réseau de neurones peut être considéré comme un modèle mathématique de traitement réparti, composé de plusieurs éléments de calcul non linéaire (neurones), opérant en parallèle et connectés entre eux par des poids.

Les réseaux de neurones artificiels sont des réseaux fortement connectés de processeurs élémentaires fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit.

Les neurones artificiels sont souvent utilisés sous forme de réseaux qui diffèrent selon le type de connections entre les neurones, une cinquantaine de types peut être dénombrée. En guise d'exemples nous citons : le perceptron de Rosembat, les réseaux de Hopfield etc.....

Ces derniers sont les plus utilisés dans le domaine de la modélisation et de la commande des procédés. Ils sont constitués d'un nombre fini de neurones qui sont arrangés sous forme de couches. Les neurones de deux couches adjacentes sont interconnectés par des poids. L'information dans le réseau se propage d'une couche à l'autre, on dit qu'ils sont de type « feed-forward ». Nous distinguons trois types de couches :

Couche d'entrée : les neurones de cette couche reçoivent les valeurs d'entrée du réseau et les transmettent aux neurones cachés. Chaque neurone reçoit une valeur, il ne fait pas donc de sommation.

Couches cachées : chaque neurone de cette couche reçoit l'information de plusieurs couches précédentes, effectue la sommation pondérée par les poids, puis la transforme selon sa fonction d'activation qui est en général une fonction sigmoïde. Par la suite, il envoie cette réponse aux neurones de la couche suivante.

Couche de sortie : elle joue le même rôle que les couches cachées, la seule différence entre ces deux types de couches est que la sortie des neurones de la couche de sortie n'est liée à aucun autre neurone.

III.3. Architecture des réseaux de neurones

On distingue deux structures de réseau, en fonction du graphe de leurs connexions, c'est-à-dire du graphe dont les noeuds sont les neurones et les arêtes les «connexions» entre ceux-ci :

- Les réseaux de neurones statiques (ou acycliques, ou non bouclés).
- Les réseaux de neurones dynamiques (ou récurrents, ou bouclés).

III.3.1. Les réseaux de neurones non bouclés

Un réseau de neurones non bouclé réalise une (ou plusieurs) fonction algébrique de ses entrées par composition des fonctions réalisées par chacun de ses neurones. Dans un tel réseau (figure 1.3), le flux d'information circule des entrées vers les sorties sans retour en arrière. Si l'on représente le réseau comme un graphe dont les noeuds sont les neurones et les arêtes les « connexions » entre ceux-ci, le graphe d'un réseau non bouclé est acyclique.

Tout neurone dont la sortie est une sortie du réseau est appelé « neurone de sortie ». Les autres, qui effectuent des calculs intermédiaires, sont des « neurones cachés ».

Il existe deux types de réseaux de neurones : les réseaux complètement connectés et les réseaux à couche. Le réseau de neurones à une couche cachée et une sortie linéaire est un cas particulier de ce dernier type.

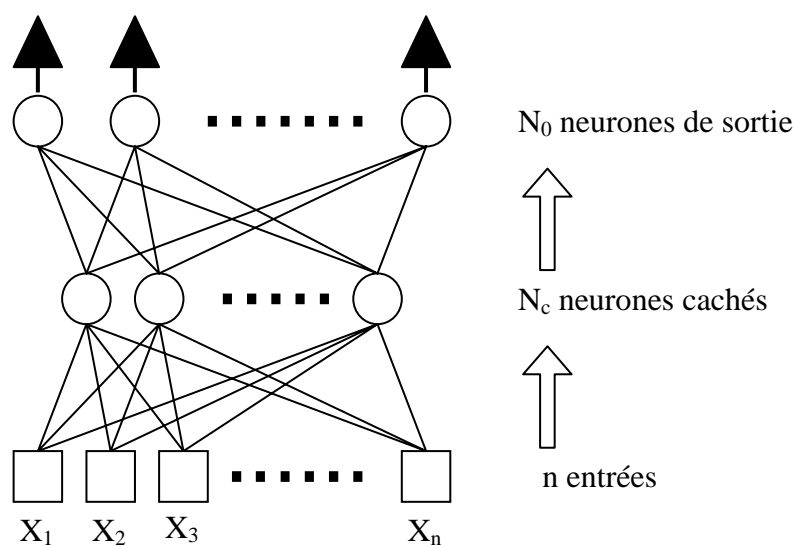


Figure 1.3. Réseau de neurones à n entrées, une couche de N_c neurones cachés et N_0 neurones de sortie.

✓ Les réseaux de neurones complètement connectés

Dans un réseau complètement connecté, les entrées puis les neurones (cachés et de sortie) sont numérotés, et, pour chaque neurone :

- Ses entrées sont toutes les entrées du réseau ainsi que les sorties des neurones de numéro inférieur.
- Sa sortie est connectée aux entrées de tous les neurones de numéro supérieur.

✓ Les réseaux de neurones à couches

Dans une architecture de réseaux à couches, les neurones cachés sont organisés en couches, les neurones d'une même couche n'étant pas connectés entre eux. De plus les connexions entre deux couches de neurones non consécutives sont éliminées.

Une telle architecture est historiquement très utilisée, surtout en raison de sa pertinence en classification.

✓ Remarque :

Dans un réseau de neurones non bouclé, le temps ne joue aucun rôle fonctionnel : si les entrées sont constantes, les sorties le sont également. Le temps nécessaire pour le calcul de la fonction réalisée par chaque neurone est négligeable et on peut considérer ce calcul comme instantané.

Pour cette raison, les réseaux non bouclés sont souvent appelés « réseaux statiques », par opposition aux réseaux bouclés ou « dynamiques ». Ils sont utilisés en classification, reconnaissance des formes (caractères, parole, ...), en prédiction

III.3.2. Les réseaux de neurones bouclés

L'architecture la plus générale pour un réseau de neurones est le « réseau bouclé », dont le graphe des connexions est cyclique : lorsqu'on se déplace dans le réseau en suivant le sens des connexions, il est possible de trouver au moins un chemin qui revient à son point de départ (un tel chemin est désigné sous le terme de « cycle »). La sortie d'un neurone du réseau peut donc être fonction d'elle même; cela n'est évidemment concevable que si la notion de temps est explicitement prise en considération.

Ainsi, à chaque connexion d'un réseau de neurones bouclé (ou à chaque arête de son graphe) est attaché, outre un poids comme pour les réseaux non bouclés, un retard, multiple entier (éventuellement nul) de l'unité de temps choisie. Une grandeur, à un instant donné, ne pouvant pas être fonction de sa propre valeur au même instant, tout cycle du graphe du réseau doit avoir un retard non nul.

Les connexions récurrentes ramènent l'information en arrière par rapport au sens de propagation défini dans un réseau multicouche. Ces connexions sont le plus souvent locales. Pour éliminer le problème de la détermination de l'état du réseau par bouclage, on introduit sur chaque connexion « en retour » un retard qui permet de conserver le mode de fonctionnement séquentiel du réseau (figure 1.4).

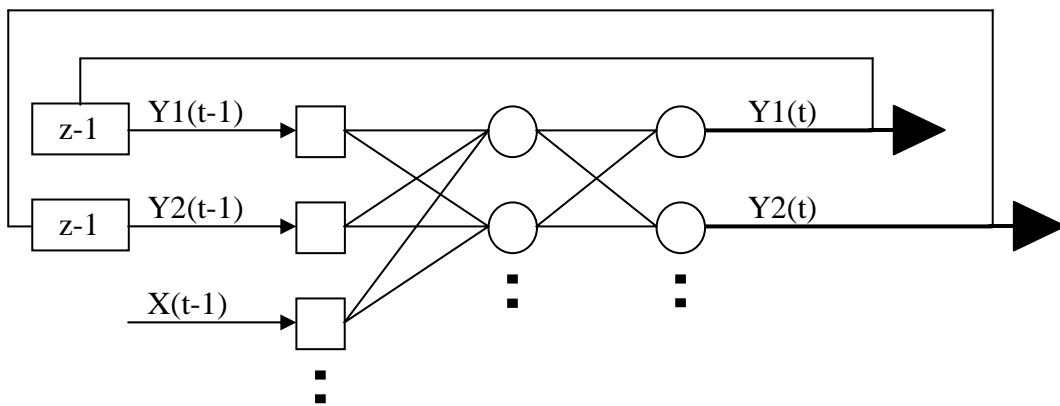


Figure 1.4. Réseau de neurone bouclé.

Le graphe des connexions de réseaux récurrents est cyclique. Ces réseaux sont décrits par un système d'équations aux différences

✓ **Forme canonique des réseaux récurrents :**

Il a été montré [Nerrand et al., 1993] que tout réseau bouclé peut être mis sous une forme particulière, appelée forme canonique, qui est la représentation d'état minimale de la fonction réalisée par ce réseau. Cette forme canonique est constituée d'un graphe acyclique, et de connexions à retard unité reliant certaines sorties de ce graphe à ses entrées. La fonction réalisée par un réseau de neurones ayant cette structure particulière est décrite par les équations aux différences suivantes :

$$x(k+1) = \Phi(x(k), u(k+1)) \quad [1.3]$$

$$y(k+1) = \Psi(x(k+1), u(k+1)) \quad [1.4]$$

où $x(k)$ est le vecteur d'état à l'instant k , $u(k)$ est le vecteur des variables de commande exogènes, $y(k)$ le vecteur des sorties, Ψ et Φ sont deux fonctions qui dépendent de la structure de la partie acyclique du réseau.

III.4. Apprentissage des réseaux de neurones

Le point crucial du développement d'un réseau de neurones est son apprentissage. Il s'agit d'une procédure adaptative par laquelle les connexions des neurones sont ajustées face à une source d'information (Hebb, 1949; Grossberg, 1982; Rumelhart et al., 1986).

Dans le cas des réseaux de neurones artificiels, on ajoute souvent à la description du modèle l'algorithme d'apprentissage. Le modèle sans apprentissage présente en effet peu d'intérêt.

Dans la majorité des algorithmes actuels, les variables modifiées pendant l'apprentissage sont les poids des connexions. L'apprentissage est la modification des poids du réseau dans l'optique d'accorder la réponse du réseau aux exemples et à l'expérience. Les poids sont initialisés avec des valeurs aléatoires. Puis des exemples expérimentaux représentatifs du fonctionnement du procédé dans un domaine donné, sont présentés au réseau de neurones. Ces exemples sont constitués de couples expérimentaux de vecteurs d'entrée et de sortie. Une méthode d'optimisation modifie les poids au fur et à mesure des itérations pendant lesquelles on présente la totalité des exemples, afin de minimiser l'écart entre les sorties calculées et les sorties expérimentales. Afin d'éviter les problèmes de sur-apprentissage, la base d'exemples est divisée en deux parties : la base d'apprentissage et la base de test. L'optimisation des poids se fait sur la base d'apprentissage, mais les poids retenus sont ceux pour lesquels l'erreur obtenue sur la base de test est la plus faible. En effet, si les poids sont optimisés sur tous les exemples de l'apprentissage, on obtient une précision très satisfaisante sur ces exemples mais on risque de ne pas pouvoir généraliser le modèle à des données nouvelles. A partir d'un certain nombre d'itérations, le réseau ne cherche plus l'allure générale de la relation entre les entrées et les sorties du système, mais s'approche trop près des points et « apprend » le bruit (Pollard et al., 92).

Sur la figure 1.5 ci-dessous, on peut observer qu'au début de l'apprentissage, pour les premières itérations, l'erreur sur la base d'apprentissage est grande et peut légèrement augmenter étant donné que les poids initiaux sont choisis aléatoirement. Ensuite, cette erreur diminue avec le nombre d'itérations. L'erreur sur la base de test diminue puis augmente à

partir d'un certain nombre d'itérations. Les poids retenus sont ceux qui minimisent l'erreur sur la base de test.

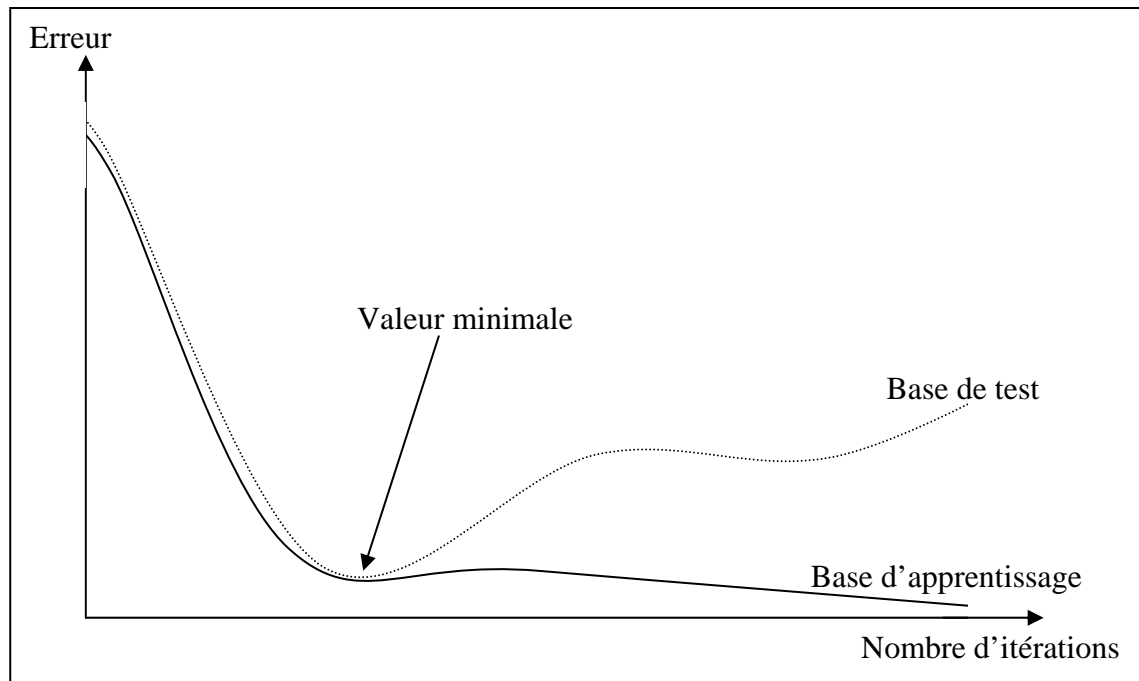


Figure 1.5. Erreur moyenne sur la base d'apprentissage en fonction du nombre d'itérations.

▪ *Surapprentissage*

Il arrive qu'à faire apprendre un réseau de neurones toujours sur le même échantillon, celui-ci devient inapte à reconnaître autre chose que les éléments présents dans l'échantillon. Le réseau ne cherche plus l'allure générale de la relation entre les entrées et les sorties du système, mais cherche à reproduire les allures de l'échantillon. On parle alors de surapprentissage : le réseau est devenu trop spécialisé et ne généralise plus correctement.

Ce phénomène apparaît aussi lorsqu'on utilise trop d'unités cachées (de connexions), la phase d'apprentissage devient alors trop longue (trop de paramètres réglables dans le système) et les performances du réseau en généralisation deviennent médiocres.

III.4.1. Type d'apprentissage

Il existe de nombreux types de règles d'apprentissage qui peuvent être regroupées en trois catégories (Hassoum, 1995) : les règles d'apprentissage supervisé, non supervisé, et renforcé. Mais l'objectif fondamental de l'apprentissage reste le même : soit la classification, l'approximation de fonction ou encore la prévision (Weiss et Kulikowski, 1991). Dans

l'optique de la prévision, l'apprentissage consiste à extraire des régularités (à partir des exemples) qui peuvent être transférées à de nouveaux exemples.

✓ Apprentissage supervisé

Un apprentissage est dit supervisé lorsque l'on force le réseau à converger vers un état final précis, en même temps qu'on lui présente un motif. Ce genre d'apprentissage est réalisé à l'aide d'une base d'apprentissage, constituée de plusieurs exemples de type entrées-sorties (les entrées du réseau et les sorties désirées ou encore les solutions souhaitées pour l'ensemble des sorties du réseau).

La procédure usuelle dans le cadre de la prévision est l'apprentissage supervisé (ou à partir d'exemples) qui consiste à associer une réponse spécifique désirée à chaque signal d'entrée. La modification des poids s'effectue progressivement jusqu'à ce que l'erreur (ou l'écart) entre les sorties du réseau (ou résultats calculés) et les résultats désirés soient minimisés.

Cet apprentissage n'est possible que si un large jeu de données est disponible et si les solutions sont connues pour les exemples de la base d'apprentissage.

✓ Apprentissage renforcé

L'apprentissage renforcé est une technique similaire à l'apprentissage supervisé à la différence qu'au lieu de fournir des résultats désirés au réseau, on lui accorde plutôt un grade (ou score) qui est une mesure du degré de performance du réseau après quelques itérations. Les algorithmes utilisant la procédure d'apprentissage renforcé sont surtout utilisés dans le domaine des systèmes de contrôle (White et Sofge, 1992; Sutton, 1992).

✓ Apprentissage non supervisé

L'apprentissage non supervisé consiste à ajuster les poids à partir d'un seul ensemble d'apprentissage formé uniquement de données. Aucun résultat désiré n'est fourni au réseau.

Qu'est-ce que le réseau apprend exactement dans ce cas ? L'apprentissage consiste à détecter les similarités et les différences dans l'ensemble d'apprentissage. Les poids et les sorties du réseau convergent, en théorie, vers les représentations qui capturent les régularités statistiques des données (Fukushima, 1988; Hinton, 1992). Ce type d'apprentissage est

également dit compétitif et (ou) coopératif (Grossberg, 1988). L'avantage de ce type d'apprentissage réside dans sa grande capacité d'adaptation reconnue comme une autoorganisation, « self-organizing » (Kohonen, 1987). L'apprentissage non supervisé est surtout utilisé pour le traitement du signal et l'analyse factorielle.

III.4.2. Algorithme d'apprentissage

L'algorithme d'apprentissage est la méthode mathématique qui va modifier les poids de connexions afin de converger vers une solution qui permettra au réseau d'accomplir la tâche désirée. L'apprentissage est une méthode d'identification paramétrique qui permet d'optimiser les valeurs des poids du réseau.

Plusieurs algorithmes itératifs peuvent être mis en œuvre, parmi lesquels on note : l'algorithme de rétropropagation, la Méthode Quasi-Newton, Algorithme de BFGS etc.....

✓ Algorithme de rétropropagation

L'algorithme de rétropropagation (ARP) ou de propagation arrière « backpropagation » est l'exemple d'apprentissage supervisé le plus utilisé à cause de l'écho médiatique de certaines applications spectaculaires telles que la démonstration de Sejnowski et Rosenberg (1987) dans laquelle l'ARP est utilisé dans un système qui apprend à lire un texte. Un autre succès fut la prédiction des cours du marché boursier (Refenes et al., 1994; Lee et al. 1996) et plus récemment la détection de la fraude dans les opérations par cartes de crédit (Dorransoro et al., 1997).

La technique de rétropropagation du gradient (Backpropagation en anglais) est une méthode qui permet de calculer le gradient de l'erreur pour chaque neurone du réseau, de la dernière couche vers la première. L'historique des publications montre que l'ARP a été découvert indépendamment par différents auteurs mais sous différentes appellations (Grossberg, 1998). Le principe de la rétropropagation peut être décrit en trois étapes fondamentales : acheminement de l'information à travers le réseau; rétropropagation des sensibilités et calcul du gradient; ajustement des paramètres par la règle du gradient approximé. Il est important de noter que l'ARP souffre des limitations inhérentes à la technique du gradient à cause du risque d'être piégé dans un minimum local. Il suffit que les gradients ou leurs dérivées soient nuls pour que le réseau se retrouve bloqué dans un minimum local. Ajoutons à cela la lenteur de convergence surtout lorsqu'on traite des réseaux

de grande taille (c'est à dire pour lesquels le nombre de poids de connexion à déterminer est important).

Pour rendre l'optimisation plus performante, on peut utiliser des méthodes de second ordre telles que les méthodes dites de Quasi-Newton ou de Newton modifiée.

✓ Méthodes Quasi-Newton

Dans notre travail nous avons utilisé la technique de Quasi-Newton (Dennis et al., 1983 ; Thibault et Grandjean, 1991). Cet algorithme nécessite la connaissance des valeurs de la fonction objectif à minimiser et du vecteur des dérivées premières au point solution courant. Le vecteur des dérivées est évalué analytiquement.

Avec les méthodes Quasi-Newton, on veut généraliser la formule itérative de Newton.

$$x^{k+1} = x^k - \alpha^k [\nabla^2 f(x^k)]^{-1} \cdot \nabla f(x^k) \quad [1.5]$$

Le principe des méthodes de résolution de type Quasi-Newton est de générer une séquence de matrices symétriques définies positives qui soient des approximations, toujours améliorées, de la matrice Hessienne réelle ou de son inverse. Désignons par H_k la suite d'approximation de l'inverse de la matrice Hessienne $[\nabla^2 f(x^k)]^{-1}$ et par B_k la suite des estimations de la matrice Hessienne $\nabla^2 f(x^k)$.

On recherche une méthode telle que, dans le cas d'un problème quadratique, la matrice B_k converge vers la valeur exacte des dérivées secondes (constantes dans ce cas), de sorte qu'en fin de convergence, on retrouve une convergence de type Newton. Si l'on applique la méthode à une fonction quelconque, B_k peut être considéré, à chaque instant, comme une approximation (définie positive) du Hessien.

✓ Algorithme de BFGS

L'algorithme de BFGS (du nom de ses inventeurs : Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno) (Press et al., 1988) prend implicitement en compte les dérivées secondes et s'avère donc nettement plus performante que la méthode de rétropropagation. Le nombre d'itérations est nettement plus faible et les temps de calcul réduits d'autant.

L'algorithme de BFGS est une règle d'ajustement des paramètres qui a l'expression suivante :

$$\theta^k = \theta^{k-1} \pm \mu_k M_k \nabla J(\theta^{k-1}) \quad [1.6]$$

Où M_k est une approximation, calculée itérativement, de l'inverse de la matrice Hessienne.

L'approximation de l'inverse du Hessien est modifiée à chaque itération suivant la règle suivante :

$$M_k = M_{k-1} + \left[1 + \left(\frac{\gamma_{k-1}^T M_{k-1} \gamma_{k-1}}{\delta_{k-1}^T \gamma_{k-1}} \right) \right] \frac{\delta_{k-1}^T \delta_{k-1}}{\delta_{k-1}^T \gamma_{k-1}} \pm \frac{\delta_{k-1} \gamma_{k-1}^T M_{k-1} + M_{k-1} \gamma_{k-1} \delta_{k-1}^T}{\delta_{k-1}^T \gamma_{k-1}} \quad [1.7]$$

Avec $\gamma_{k-1} = \nabla J(\theta^k) \pm \nabla J(\theta^{k-1})$ et $\delta_{k-1} = \theta^k \pm \theta^{k-1}$. Nous prenons pour valeur initiale de M la matrice identité. Si, à une itération, la matrice calculée n'est pas définie positive, elle est réinitialisée à la matrice identité.

Une méthode "quasi-newtonienne", n'est efficace que si elle est appliquée au voisinage d'un minimum. D'autre part, la règle du gradient simple est efficace lorsqu'on est loin du minimum et sa convergence ralentit considérablement lorsque la norme du gradient diminue (c'est à dire lorsqu'on s'approche du minimum). Ces deux techniques sont donc complémentaires. De ce fait, l'optimisation s'effectue en deux étapes : utilisation de la règle du gradient simple pour approcher un minimum, et de l'algorithme de BFGS pour l'atteindre.

IV. Modélisation à l'aide de réseaux de neurones

Deux principales stratégies de modélisation qui emploient des réseaux de neurones peuvent être distinguées: la première appelée l'approche par boîte noire, quand le processus entier est représenté avec réseau neuronal approprié, et l'approche hybride qui est une combinaison de la modélisation traditionnelle du processus avec un réseau neuronal qui représente les phénomènes moins connus du processus.

IV.1. Modèle « boîte noire »

Le terme de « boîte noire » s'oppose aux termes de « modèle de connaissance » ou « modèle de comportement interne » qui désignent un modèle mathématique établi à partir d'une analyse physique (ou chimique, physico-chimique, économique, etc.) du processus que

l'on étudie. Ce modèle peut contenir un nombre limité de paramètres ajustables, qui possèdent une signification physique. Nous verrons par la suite que les réseaux de neurones peuvent être utilisés pour l'élaboration de modèle « boîte grise », intermédiaire entre les modèles « boîtes noires » et les modèles de connaissance.

Le modèle « boîte noire » (figure 1.6) constitue la forme la plus primitive de modèle mathématique : il est réalisé uniquement à partir de données expérimentales ou d'observations ; il peut avoir une valeur prédictive, dans un certain domaine de validité, mais il n'a aucune valeur explicative. Ainsi, le modèle de l'univers selon Ptolémée était un modèle « boîte noire » : il ne donnait aucune explication de la marche des astres, mais il permettait de la prédire avec toute la précision souhaitable au regard des instruments de mesure disponibles à l'époque.

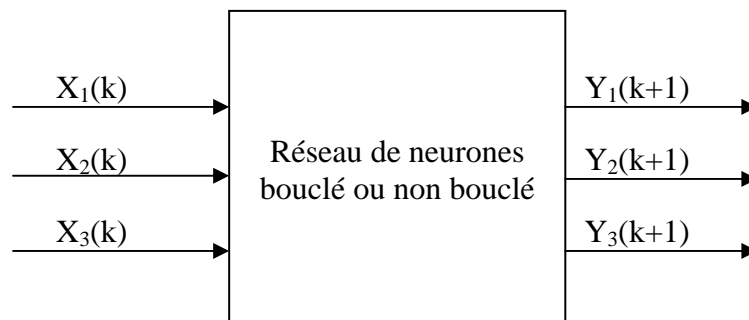


Figure 1.6. Diagramme schématisé d'un modèle neuronal « boîte noire ».

Entre la boîte noire et le modèle de connaissance se situe le modèle semi-physique, ou modèle « boîte grise » (appelé aussi modèle hybride), qui contient à la fois des équations résultant d'une théorie, et des équations purement empiriques, résultant d'une modélisation de type « boîte noire ».

IV.2. Modèle « boîte grise » ou hybride

Lorsque des connaissances, exprimables sous forme d'équations, sont disponibles, mais insuffisantes pour concevoir un modèle de connaissance satisfaisant, on peut avoir recours à une modélisation "boîte grise" (ou modélisation semi-physique) qui prend en considération à la fois les connaissances et les mesures. Une telle démarche peut concilier les avantages de l'intelligibilité d'un modèle de connaissance avec la souplesse d'un modèle comportant des paramètres ajustables.

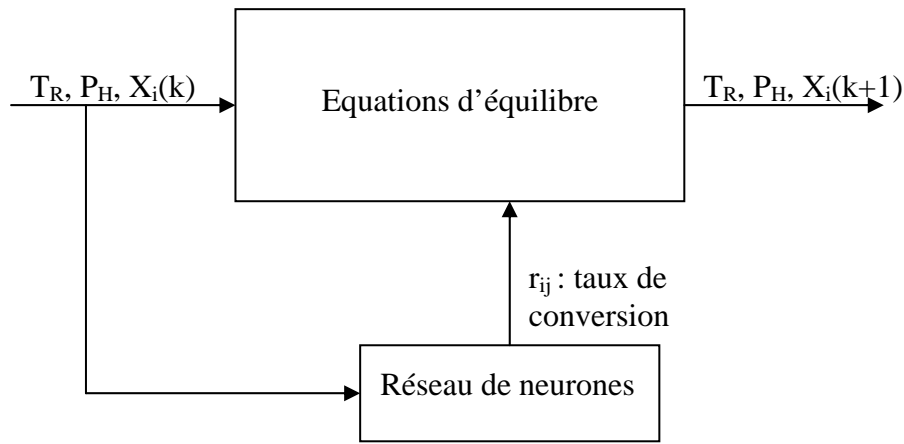


Figure 1.7. Diagramme schématique de modèle neuronal hybride d'un réacteur chimique.

Un modèle hybride (figure 1.7) peut être considéré comme un compromis entre un modèle de connaissance et un modèle « boîte noire ». Il peut prendre en considération toutes les connaissances que l'ingénieur possède sur le processus, à condition que celles-ci puissent être exprimées par des équations algébriques ou différentielles, et, de surcroît, ce modèle peut utiliser des fonctions paramétrées, dont les paramètres sont déterminés par apprentissage. Dans la mesure où l'on met en œuvre davantage de connaissances expertes, les données expérimentales nécessaires pour estimer les paramètres d'une manière significative peuvent être en quantité plus réduite.

La conception d'un modèle hybride exige que l'on dispose d'un modèle de connaissance, qui se présente habituellement sous la forme d'un ensemble d'équations algébriques, différentielles, et aux dérivées partielles, non linéaires couplées. Par la suite, on doit procéder à l'apprentissage de ce modèle (ou une partie de celui-ci) à partir de données obtenues par intégration numérique du modèle de connaissance, et de données expérimentales.

Psichogios et Ungar (1992) ont introduit l'idée du premier principe d'un modèle neuronal hybride (modèle boîte grise). Un tel modèle hybride utilise toute connaissance accessible et possible. Par exemple, habituellement, la modélisation de réacteurs chimiques repose sur les équations de transfert thermique et de masse. Dans le modèle hybride, le réseau de neurones est utilisé pour représenter les éléments inconnus de cette modélisation. Très souvent, la cinétique de la réaction est un élément non suffisamment reconnu par le modèle du réacteur.

V. Conception d'un réseau de neurones

Les réseaux de neurones réalisent des fonctions non linéaires paramétrées. Leurs mises en œuvre nécessitent :

- ✓ La détermination des entrées et des sorties pertinentes, c'est à dire les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser.
- ✓ La collecte des données nécessaires à l'apprentissage et à l'évaluation des performances du réseau de neurones.
- ✓ La détermination du nombre de neurones cachés nécessaires pour obtenir une approximation satisfaisante.
- ✓ La réalisation de l'apprentissage
- ✓ L'évaluation des performances du réseau de neurones à l'issue de l'apprentissage.

V.1. Détermination des entrées/sorties du réseau de neurones

Pour toute conception de modèle, la sélection des entrées doit prendre en compte deux points essentiels :

- ✓ Premièrement, la dimension intrinsèque du vecteur des entrées doit être aussi petite que possible, en d'autre terme, la représentation des entrées doit être la plus compacte possible, tout en conservant pour l'essentiel la même quantité d'information, et en gardant à l'esprit que les différentes entrées doivent être indépendantes.
- ✓ En second lieu, toutes les informations présentées dans les entrées doivent être pertinentes pour la grandeur que l'on cherche à modéliser : elles doivent donc avoir une influence réelle sur la valeur de la sortie.

V.2. Choix et préparation des échantillons

Le processus d'élaboration d'un réseau de neurones commence toujours par le choix et la préparation des échantillons de données. La façon dont se présente l'échantillon conditionne le type de réseau, le nombre de cellules d'entrée, le nombre de cellules de sortie et la façon dont il faudra mener l'apprentissage, les tests et la validation (Bishop, 1995). Il faut donc

déterminer les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser.

Lorsque la grandeur que l'on veut modéliser dépend de nombreux facteurs, c'est-à-dire lorsque le modèle possède de nombreuses entrées, il n'est pas possible de réaliser un « pavage » régulier dans tout le domaine de variation des entrées : il faut donc trouver une méthode permettant de réaliser uniquement des expériences qui apportent une information significative pour l'apprentissage du modèle. Cet objectif peut être obtenu en mettant en oeuvre un plan d'expériences. Pour les modèles linéaires, l'élaboration de plans d'expériences est bien maîtrisée, par ailleurs, ce n'est pas le cas pour les modèles non linéaires.

Afin de développer une application à base de réseaux de neurones, il est nécessaire de disposer de deux bases de données, une pour effectuer l'apprentissage et l'autre pour tester le réseau obtenu et déterminer ses performances.

Notons qu'il n'y a pas de règle pour déterminer ce partage d'une manière quantitative, néanmoins chaque base doit satisfaire aux contraintes de représentativité de chaque classe de données et doit généralement refléter la distribution réelle, c'est à dire la probabilité d'occurrence des diverses classes (Nascimento, 2000).

V.3. Elaboration de la structure du réseau

La structure du réseau dépend étroitement du type des échantillons. Il faut d'abord choisir le type de réseau : un perceptron standard, un réseau de Hopfield, un réseau à décalage temporel (TDNN), un réseau de Kohonen, un ARTMAP etc...

Par exemple, dans le cas du perceptron multicouches, il faudra aussi bien choisir le nombre de couches cachées que le nombre de neurones dans cette couche.

✓ Nombre de couches cachées :

Mis à part les couches d'entrée et de sortie, il faut décider du nombre de couches intermédiaires ou cachées. Sans couche cachée, le réseau n'offre que de faibles possibilités d'adaptation. Néanmoins, il a été démontré qu'un Perceptron Multicouches avec une seule couche cachée pourvue d'un nombre suffisant de neurones, peut approximer n'importe quelle fonction avec la précision souhaitée (Hornik, 1991).

✓ Nombre de neurones cachés :

Chaque neurone peut prendre en compte des profils spécifiques de neurones d'entrée. Un nombre plus important permet donc de mieux "coller" aux données présentées mais diminue la capacité de généralisation du réseau. Il faut alors trouver le nombre adéquat de neurones cachés nécessaire pour obtenir une approximation satisfaisante.

Il n'existe pas, à ce jour, de résultat théorique permettant de prévoir le nombre de neurones cachés nécessaires pour obtenir une performance spécifique du modèle, compte tenu des modèles disponibles. Il faut donc nécessairement mettre en œuvre une procédure numérique de conception de modèle.

V.4. Apprentissage

L'apprentissage est un problème numérique d'optimisation. Il consiste à calculer les pondérations optimales des différentes liaisons, en utilisant un échantillon. La méthode la plus utilisée est la rétropropagation, qui est généralement plus économe que les autres en terme de nombres d'opérations arithmétiques à effectuer pour évaluer le gradient.

Pour rendre l'optimisation plus performante, on peut utiliser des méthodes de second ordre. Le calcul est très efficace, mais lourd. Elles ont de nombreuses limitations, quant aux conditions de convergence, sur les dérivées secondes. Des corrections sont proposées pour éviter ce problème, et sont prises en compte par les méthodes dites de Quasi-Newton ou de Newton modifiée.

Il a été observé que les poids calculés par la méthode de rétropropagation sont plus faibles que ceux obtenus par la technique de Quasi-Newton, ce qui semblerait montrer que la recherche d'un minimum par rétropropagation est restreinte à un voisinage immédiat des poids initiaux, d'où une dépendance plus forte de cette méthode par rapport à l'initialisation (Thibault, 1991). C'est pour ces raisons que l'optimisation par une méthode Quasi-Newton a été largement utilisée dans certains travaux récents de modélisation de procédés de génie chimique (Piron et al., 1997 ; Fakhr-Eddine et al., 1999), et a été choisie également dans la suite de nos travaux.

V.5. Validation et Tests

Alors que les tests concernent la vérification des performances d'un réseau de neurones hors échantillon et sa capacité de généralisation, la validation est parfois utilisée lors de l'apprentissage. Une fois le réseau de neurones développé, des tests s'imposent afin de vérifier la qualité des prévisions du modèle neuronal.

Cette dernière étape doit permettre d'estimer la qualité du réseau obtenu en lui présentant des exemples qui ne font pas partie de l'ensemble d'apprentissage. Une validation rigoureuse du modèle développé se traduit par une proportion importante de prédictions exactes sur l'ensemble de la validation.

Si les performances du réseau ne sont pas satisfaisantes, il faudra, soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage.

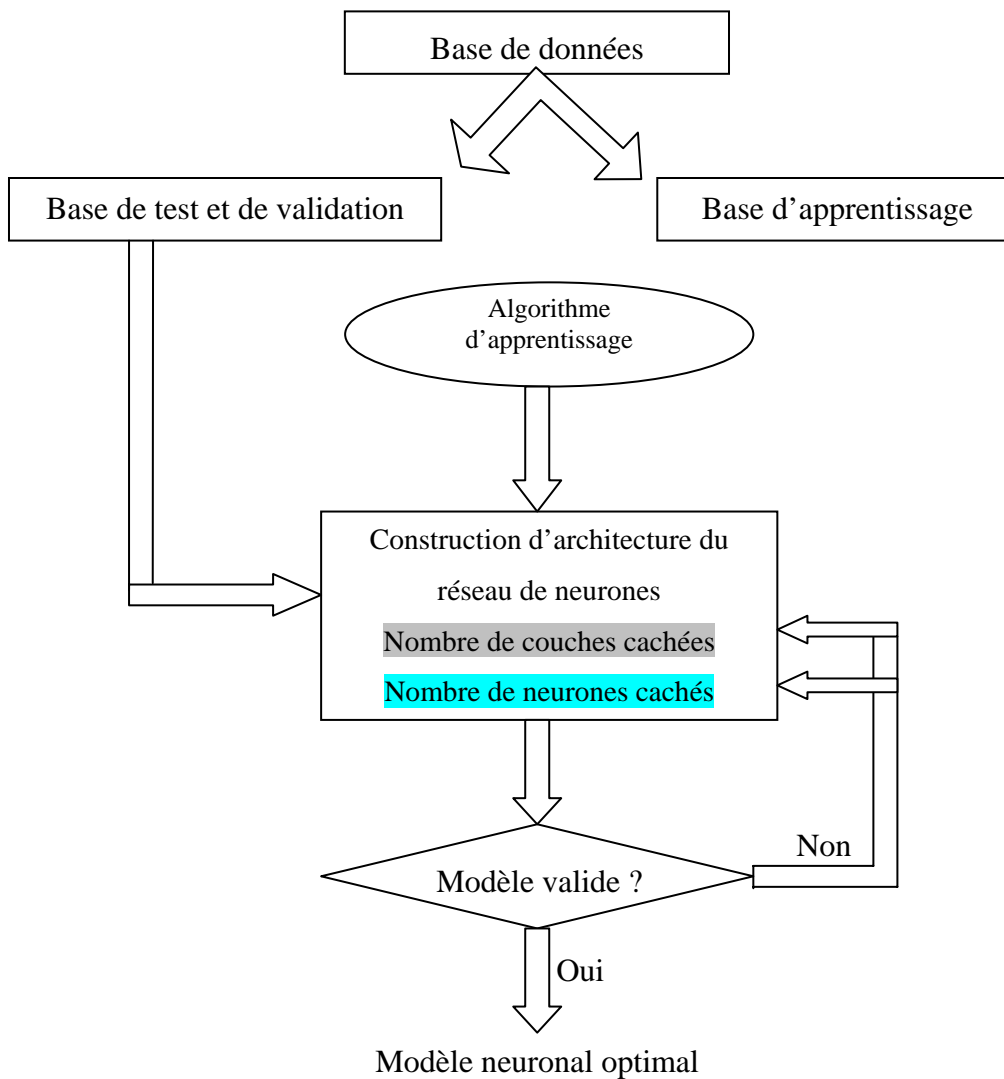


Figure 1.8. Organigramme de conception d'un réseau de neurones.

VI. Application des réseaux de neurones dans les procédés chimiques

VI.1. Modélisation et simulation de réactions chimiques

Dans des travaux antérieurs, les cinétiques d'une estérification catalytique homogène et hétérogène d'une nitration aromatique (I.M. Galvan et al., 1996), d'une hydrogénation catalytique gaz-liquide-solide (E. Molga, 1997) et d'une hydrolyse catalytique liquide-liquide (E. Molga) ont été modélisées par des réseaux de neurones avec succès. Ces derniers ont la capacité de pouvoir représenter les relations complexes non-linéaires et conviennent donc pour l'approximation d'expressions cinétiques.

Molga et al. (1999) ont étudié l'application des réseaux de neurones pour la modélisation du rendement d'une réaction hétérogène d'oxydation et spécialement l'oxydation de 2-octanol (A) par l'acide nitrique. Du fait d'une cinétique de la réaction étudiée complexe et inconnue, l'approche proposée basée sur l'application de réseaux de neurones est un outil effectif et exact pour résoudre des problèmes de modélisation. Le modèle hybride élaboré ainsi que la procédure de modélisation ont été décrits en détail. Les données utilisées pour l'apprentissage du réseau ont été extraites de résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'un calorimètre de réaction RC1 Mettler-Toledo (réacteur discontinu).

L'équation de la réaction de l'oxydation du 2-octanol par l'acide nitrique peut être écrite sous la forme suivante :



Où A, B, P et X représentent respectivement le 2-octanol, l'acide nitrique, le 2-octanone et l'acide carboxylique.

La structure de base retenue est un réseau multicouche (PMC) à trois couches : entrée, cachée et sortie. Les neurones constituant ces trois couches comprennent :

- ✓ Cinq neurones d'entrée, ce qui correspond aux variables de fonction (X_A , X_N , X_P , X_X et T), X_i étant la fraction molaire de l'élément i et T la température du milieu réactionnel.

- ✓ Deux neurones de sortie représentant la sortie du réseau (R1 et R2 représentant respectivement les taux de conversions relatives en s^{-1} de la réaction 1.8 et 1.9)
- ✓ Quatre neurones de la couche cachée. Ce nombre a été optimisé empiriquement suite à plusieurs essais durant la phase d'apprentissage.

$$R_1 = \frac{1}{n_{A_0} + n_{N_0}} \frac{dn_x}{dt} \quad [1.10]$$

$$R_2 = \frac{1}{n_{A_0} + n_{N_0}} \left(\frac{dn_p}{dt} + R_2 \right) \quad [1.11]$$

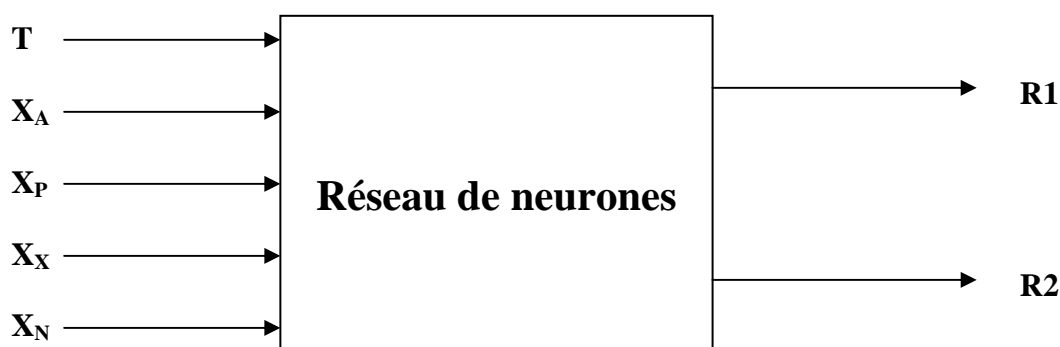


Figure 1.9. Schéma de la structure neuronale utilisée pour représenter la cinétique de la réaction.

L'influence des différentes conditions opératoires sur l'exactitude des résultats obtenus a été étudiée et discutée. Il a été trouvé qu'avec l'approche neuronale proposée le comportement d'un réacteur discontinu ainsi que les concentrations des constituants de la réaction étudiée, peuvent être prédits avec succès pour une série particulière d'expériences. Cependant, la généralisation de cette approche pour toutes les séries d'expériences était impossible.

Serra et al. (2002) ont utilisé les réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de la cinétique d'une réaction chimique qui n'obéit à aucun modèle cinétique. Dans son travail, les réseaux de neurones ont été formés pour prédire les résultats d'une réaction basée sur les conditions du réacteur. Par conséquent, ils ont été appliqués pour modéliser le comportement d'un catalyseur sous différentes conditions (pressions partielles, temps de séjour et température) pour une réaction spécifique.

La structure retenue pour le réseau développé comporte quatre couches : une couche d'entrée avec quatre neurones correspondant aux conditions de fonctionnement : la pression

partielle du n-octane (P_O), la pression partielle de l'hydrogène (P_H), la température (T) et le temps de séjour (T_s), deux couches cachées avec huit neurones dans la première et six dans la deuxième et une couche de sortie qui comprend trois neurones déterminant la conversion (C) et les rendement du mono-branchement (R_1) et di-branchement (R_2) de la réaction d'isomérisation du n-octane.

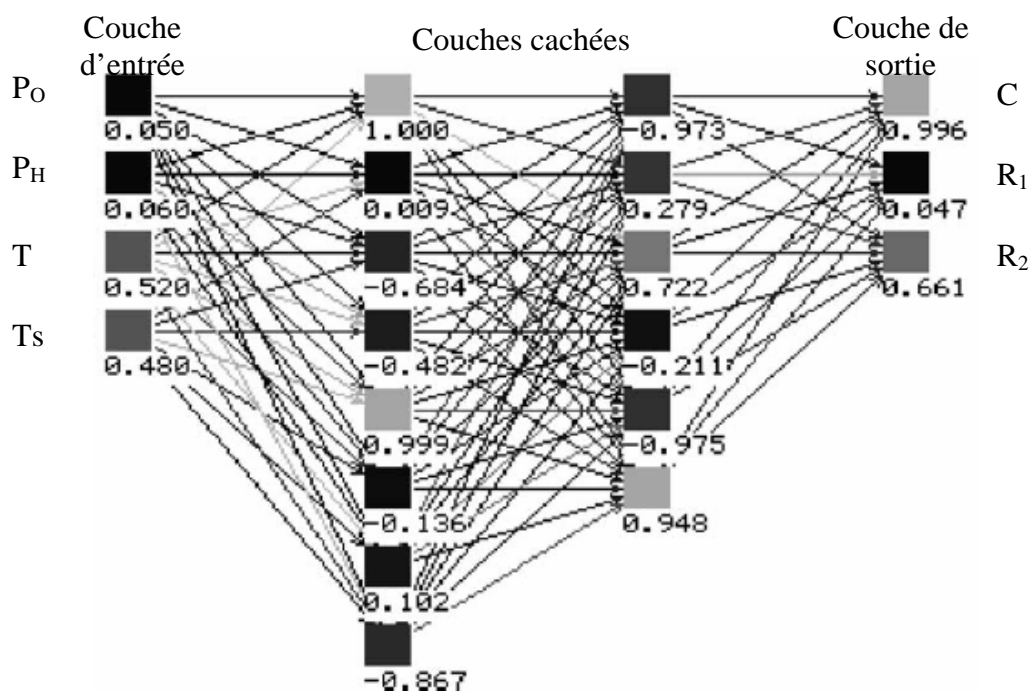


Figure 1.10. Structure du modèle neuronal utilisé pour modéliser l'isomérisation du n-octane.

Dans un second temps, il a étudié la possibilité d'utiliser le réseau de neurones développé pour la modélisation de différents processus de réactions (changer le réactif ou le catalyseur) avec les mêmes conditions opératoires. Dans ce but, les réseaux de neurones ont été reformés avec un petit nombre de données expérimentales pour modéliser une réaction similaire tel que d'isomérisation du n-hexane.

Avec cette méthodologie, il serait possible d'obtenir un modèle de boîte noire d'un procédé cinétique qui peut être utile pour une modélisation rapide du catalyseur, avec une minimisation du nombre de données expérimentales nécessaires.

Simon (2006) a développé un modèle neuronal hybride (figure 1.11) pour modéliser l'évolution d'une réaction industrielle triphasique dans un réacteur batch et la transposer de l'échelle pilote (laboratoire) à l'échelle industrielle. Il a validé ce modèle avec des résultats expérimentaux obtenus à l'échelle pilote.

Il a montré que pour élaborer le processus à grande échelle, le modèle physique, proposé pour modéliser la réaction et la dissolution de l'un des réactifs qui est introduit à l'état solide dans le réacteur, est généralisé avec un modèle de type réseaux de neurones pour identifier les paramètres inconnus. Il a déduit alors qu'avec ce modèle hybride, une bonne prédiction de l'évolution de la concentration dans le réacteur industriel a été obtenue et une amélioration des conditions opératoires a pu être identifiée.

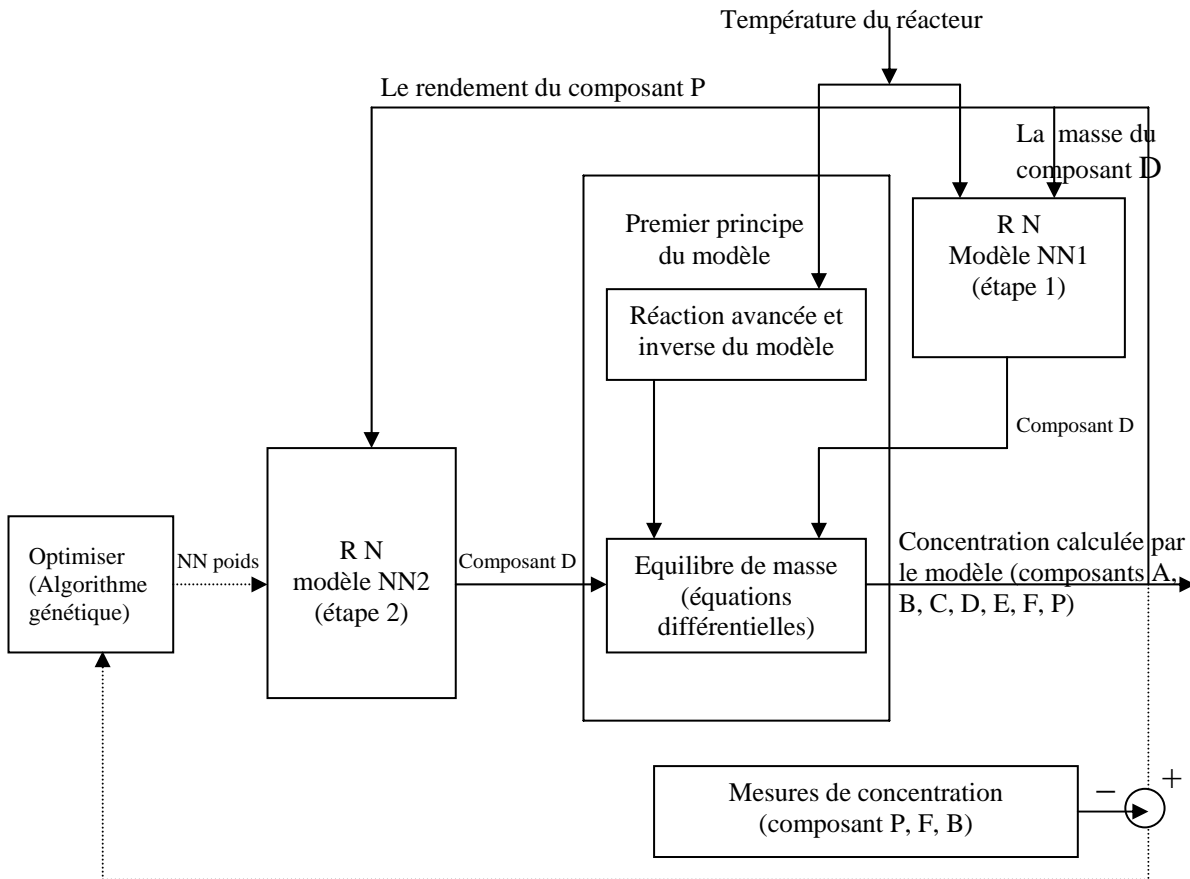


Figure 1.11. Structure totale du modèle hybride (ligne continue) et de l'optimisation des problèmes (ligne discontinue).

Il a aussi mis l'accent sur les capacités et les limitations pour appliquer les modèles hybrides dans les procédés complexes de l'industrie chimique. En effet le modèle développé n'est applicable que lorsque les données thermodynamiques exigées sont disponibles. Dans des systèmes à phases multiples, en particulier gaz-liquide, ses données ne sont pas souvent disponibles, il faut donc utiliser d'autres approches de modélisation.

VI.2. Modélisation et simulation de réacteurs chimiques

Pour créer un modèle conventionnel de réacteur chimique, il faut identifier et décrire tous les phénomènes et les processus présents dans ce réacteur. La description mathématique de ce modèle qui contient habituellement des lois de la conservation chimique, physique et physico chimiques du processus est exprimée avec un ensemble d'équations déterministes (algébrique, différentiel). Toutes les constantes qui paraissent dans ces équations, sont appelées les paramètres modèles, et ont une signification physique parce qu'elles caractérisent le processus ou le phénomène approprié.

Plusieurs travaux (Fakhr-Eddine et al., 1998 ; Parisi et al., 2001 ; Molga, 2002) ont été réalisés pour la modélisation de différents réacteurs (tubulaires horizontaux, catalytiques etc..).

Fakhr-Eddine et al. (1998) ont élaboré un modèle neuronal de simulation des réacteurs tubulaires horizontaux à parois chaudes (LPCVD) dans le cas du dépôt de silicium dopé in situ au bore à partir de mélange de silane et de tri-chlorure de bore pour divers types de fonctionnement.

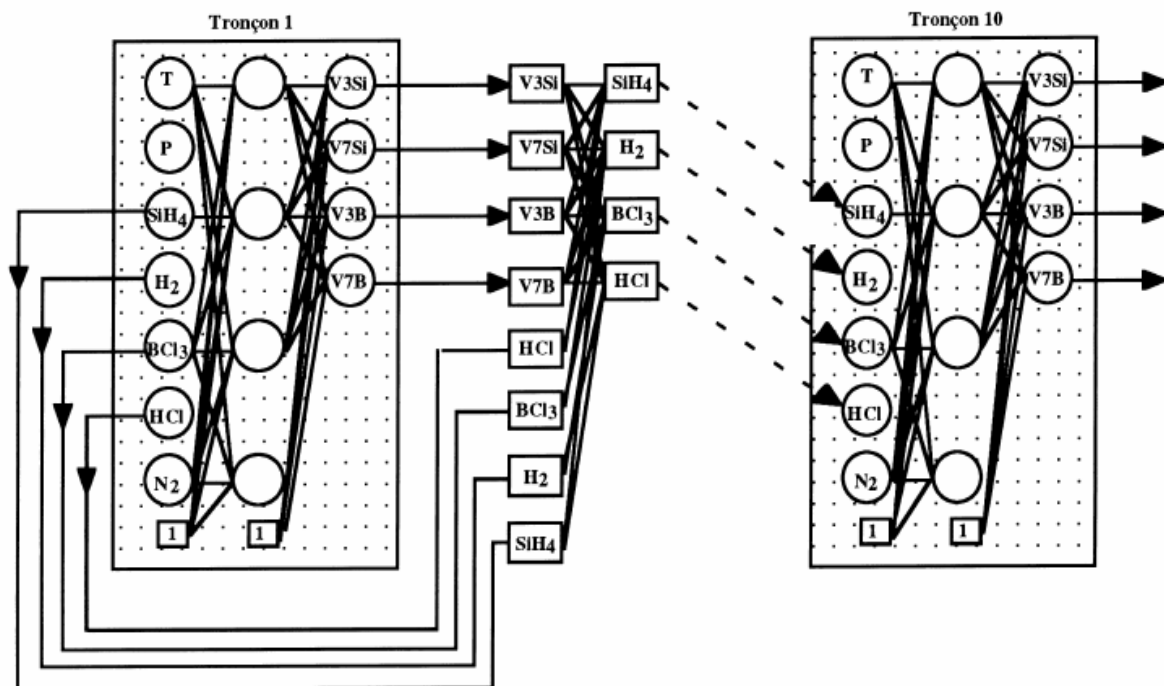


Figure 1.12. Structure adoptée pour représenter le réacteur.

Il a élaboré un réseau de neurones capable de modéliser un réacteur fractionné en 10 tronçons de même forme géométrique dont chacun contient 10 plaquettes (figure 1.12). Ce

réseau met en œuvre trois couches : une couche d'entrée avec sept neurones correspondant aux conditions de fonctionnement : la température T ($^{\circ}\text{C}$), la pression P (Pa), le débit de silane SiH_4 (sccm), le débit de trichlorure de bore BCl_3 (sccm), le débit de gaz de dilution (azote) N_2 (sccm), le débit d'hydrogène H_2 (sccm) et le débit d'acide chlorhydrique HCl (sccm), une couche cachée et une couche de sortie qui comprend quatre neurones déterminant les vitesses de dépôt de silicium et de bore sur les plaquettes 3 et 7 qui sont également réparties dans le tronçon considéré. La base de donnée a été générée à partir du modèle CVD1 en effectuant un certain nombre de simulations et la structure finale adoptée comprend une couche cachée de 17 neurones

Il a montré aussi que le modèle développé est autant efficace dans la simulation du comportement du réacteur de LPCVD pour des conditions isothermes que des opérations non-isothermes avec ou sans injections de gaz dopant.

Ce modèle a été utilisé aussi pour le calcul en ligne des épaisseurs du semi-conducteur déposé sur chaque plaquette et la détermination des conditions optimales assurant une homogénéité de vitesse aux dépôts de silicium et de bore sur l'ensemble des plaquettes de la charge (des dépôts de même épaisseur sur toute la charge).

La modélisation de réacteurs hétérogènes exige l'intégration numérique des équations différentielles du système (figure 1.13). **Parisi et al. (2001)** ont proposé de remplacer cette résolution en utilisant une fonction analytique dont les fonctionnalités correspondent à un réseau de neurones non bouclé avec trois couches (figure 1.14).

Le taux d'évaluation de la réaction globale en utilisant cette fonction inclut les phénomènes complexes de diffusion simultanée et la réaction chimique dans le solide. La méthodologie a été appliquée avec succès au réformage du méthane.

Les deux méthodes sont comparées. Les résultats de la simulation du réacteur sont très semblables dans les deux cas, mais celle où le réseau de neurones est utilisé est approximativement 20 fois plus rapide.

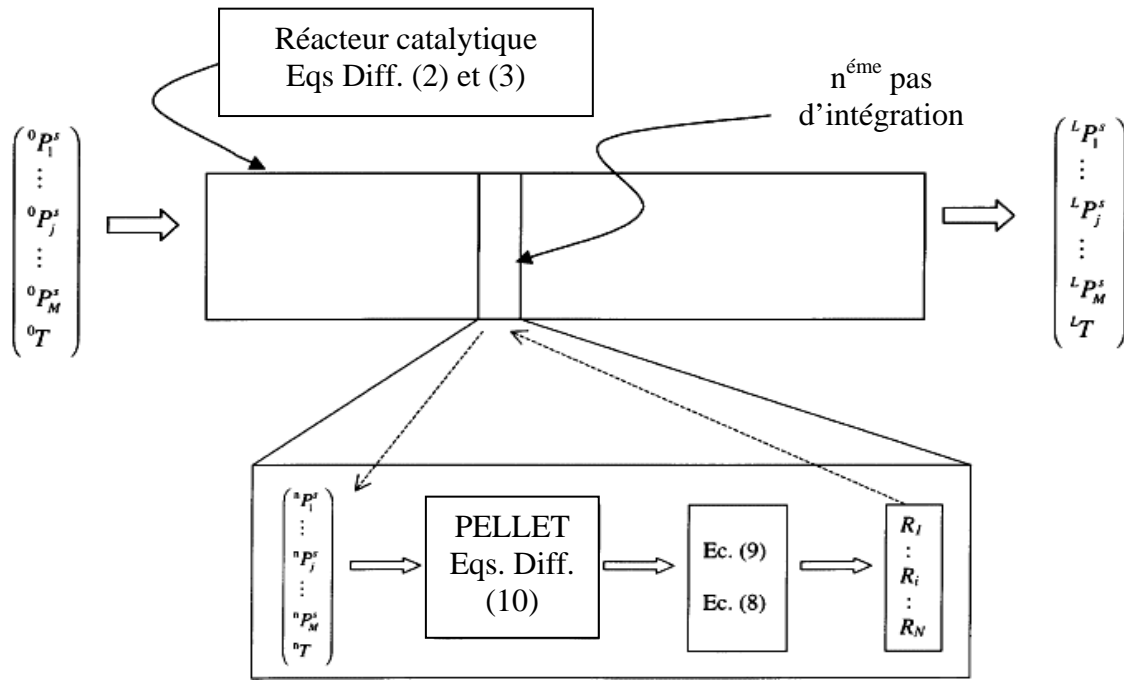


Figure 1.13. Plan de la modélisation traditionnelle d'un réacteur catalytique.

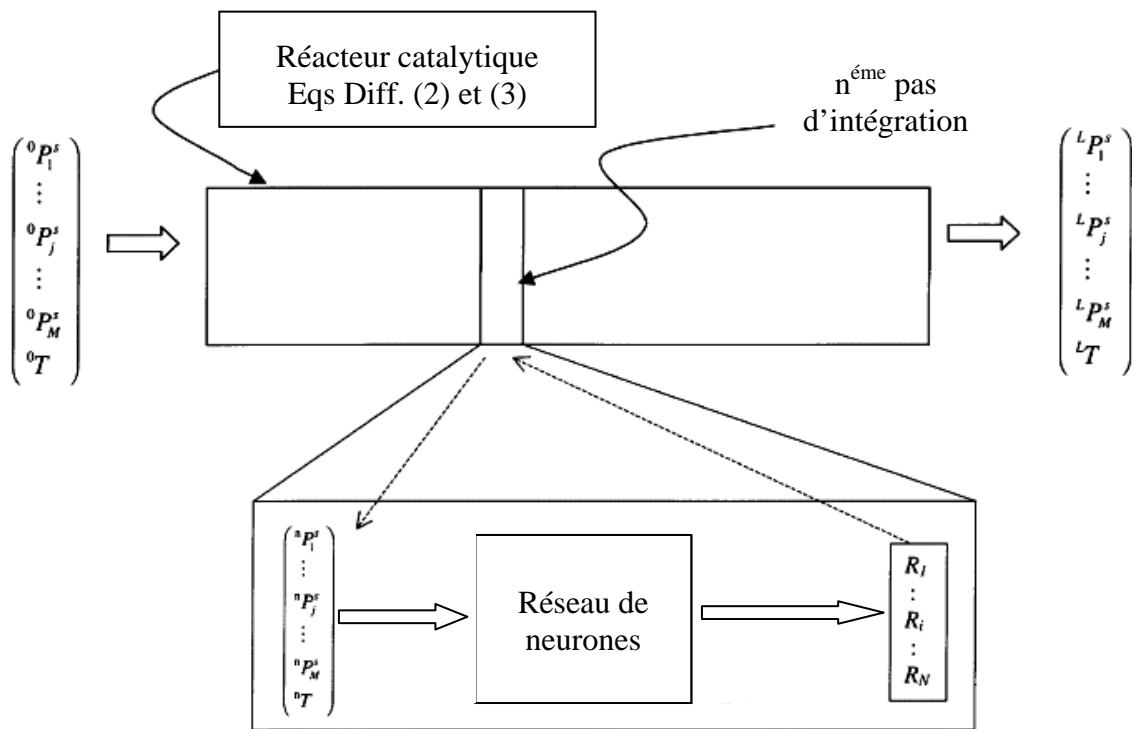


Figure 1.14. Proposition de modélisation d'un réacteur catalytique par réseau de neurones.

Parisi et al. (2001) ont montré que la méthodologie proposée pourrait être appliquée pour tout réacteur hétérogène gaz-solide avec un système complexe de réactions et avec tout autre modèle utilisé pour l'estimation du taux global de la réaction à l'extérieur du solide (catalytique ou réactif).

Il a précisé que l'usage de réseaux de neurones avec la méthodologie proposée ne s'arrête pas à l'utilisation de réseaux trois couches non bouclés mais peut être employé avec tout autre genre de réseau capable de résoudre un problème donné, tel que, les Fonctions Radiales de Base (Morose et Fonce, 1989), les Réseaux Modulaires (Smieja et Mühlenbein, 1992), etc.

Molga (2002) a présenté les nouveaux aspects de la modélisation par réseaux de neurones des réacteurs chimiques. Il a élaboré une méthode universelle pour créer une famille de modèles neuronaux, utile pour tout type de réacteurs et de système de réactions chimiques. Les méthodes proposées de modélisations ainsi que l'analyse comparative des résultats obtenus ont été illustrées avec les données issues de l'hydrogénation catalytique complexe du 2,4-dinitrotoluène (état d'équilibre non stable) dans un réacteur agité multiphasique.

Il a proposé des méthodes pour choisir les entrées/sorties du signal, l'architecture du réseau de neurones, la méthode d'apprentissage, le nombre et la qualité des données de l'apprentissage et il a largement discuté leur influence sur l'exactitude des prédictions obtenues.

Il a comparé deux types de modèles neuronaux : un modèle neuronal global (le réacteur est représenté uniquement avec un réseau neuronal) et un modèle neuronal hybride (seulement la partie inconnue du modèle est remplacée par un réseau de neurones artificiel) pour la modélisation d'un réacteur conventionnel.

La première approche (modèle neuronal global), depuis sa présentation dans les années quatre-vingt-dix, est utilisée principalement pour le contrôle et la régulation. Cette approche rend possible la modélisation d'un réacteur basé seulement sur l'entrée/sortie du signal, sans aucune connaissance fondamentale du système à modéliser. Il a une capacité de généralisation plutôt limitée, c'est à dire ce modèle élaboré pour un réacteur bien déterminé est inapplicable pour un réacteur semblable de géométrie différente.

Néanmoins, dans la plupart des cas pratiques, beaucoup d'informations sont connues au sujet du système de modélisation et seulement quelques éléments par exemple la cinétique de la réaction n'est pas suffisamment connue. De cette observation, une idée d'un modèle neuronal hybride a été dérivée par Psychogios et Ungar (1992) dans lequel un réseau de neurones est utilisé pour représenter ces éléments inconnus. Dans cette approche une structure interne du modèle neuronal hybride est déterminée par la construction d'un modèle

conventionnel. Cela définit les interactions entre les variables du processus et les paramètres du modèle uniquement, donc les modèles hybrides sont plus robustes que les modèles neuronaux globaux. Aussi une capacité de généralisation peut être obtenue dans ce cas.

Les conclusions les plus importantes de la modélisation neuronale (Molga, 2002) peuvent être données comme suit:

- La modélisation par réseau de neurones est une méthode qui est basée seulement sur des données expérimentales, donc la qualité des données décide de l'exactitude et la robustesse du modèle,
- Les réseaux de neurones fonctionnent comme une boîte noire et les paramètres du réseau (poids) n'ont pas de signification physique. L'application des réseaux neuronaux ne développe pas directement la théorie de description du système, mais rend faisable la modélisation et la simulation, elle peut donc indiquer quelques champs importants et conditions pour des recherches fondamentales,
- Dans quelques cas, la modélisation neuronale peut présenter une information pertinente pour la modélisation conventionnelle, c'est à dire pendant une procédure d'apprentissage l'importance de chaque composant de l'entrée et de sortie du vecteur est estimé, afin qu'aucune variable pertinente ne soit éliminée. Ce qui peut être une indication importante pour développer un modèle conventionnel,
- Dans la modélisation conventionnelle, les valeurs des paramètres du modèle contiennent toujours les conséquences des suppositions introduites et des simplifications, alors que les modèles neuronaux sont libres de ces dernières. Dans quelques cas ils peuvent aider pour observer les propriétés spécifiques du système étudié,
- Le modèle neuronal global a de bonnes capacités d'interpolation, mais une capacité plutôt faible à la généralisation de la connaissance,
- Le modèle neuronal hybride utilise toutes connaissances possibles et accessibles et seulement les éléments suffisamment non reconnus du système sont représentés avec le réseau neuronal. Les modèles neuronaux hybrides ont une meilleure capacité de généralisation des connaissances que les modèles neuronaux globaux.

Nous avons, dans cette revue bibliographique montré qu'un des points clés pour l'élaboration d'un réseau de neurones, dont l'objectif sera de représenter un phénomène

physique difficile à modéliser par une approche classique, est la possibilité de disposer de données suffisamment nombreuses et variées. Dans le domaine qui concerne notre travail, à savoir la modélisation du comportement cinétique de transformations chimiques, nous allons présenter quelques développements récents des techniques analytiques qui montrent que cette contrainte devrait rapidement ne plus être un obstacle.

En effet, traditionnellement, les cinétiques de réaction sont déterminées à partir de mesures obtenues par analyse externe (par exemple, par chromatographie) sur des échantillons prélevés à différents temps de réaction. Cette méthodologie se heurte à de nombreux problèmes (prélèvement et conservation des échantillons, représentativité de l'échantillon, ...). Aussi, depuis quelques années on assiste au développement de mesures spectroscopiques in-situ qui apportent de nombreux avantages. Les mesures par UV/VIS à une longueur d'onde donnée sont les techniques les plus employées mais d'autres techniques spectroscopiques comme le proche infrarouge (NIR) (Mayes et al., 1992 ; Bijlsma et al., 1998 ; Molloy et al., 1999), l'infrarouge (IR) (Furusjo et al., 2000 ; Bayada et al., 1995 ; Dyson et al., 2000), le Raman (Dyson et al., 2000) et le multi longueur d'onde ultraviolet/visible (UV/VIS) (Furusjo et al., 2000 ; Bijlsma et al., 2000 ; Gonzalez et al., 1997) ont aussi été utilisées pour des études cinétiques.

Ces méthodes ont montré leur efficacité pour des analyses à la fois qualitatives et quantitatives dans différents domaines. Elles sont rapides et surtout non-destructives par rapport au milieu à analyser. Le développement récent de l'instrumentation, en particulier des fibres optiques, qui permettent de déporter la mesure, a accru l'intérêt de ces méthodes. D'autre part, elles bénéficient également du développement des ordinateurs et de nouvelles méthodes mathématiques qui permettent le traitement des données. On se situe ici dans le domaine de la « Chimiométrie », en plein développement, qui met en œuvre des méthodes mathématiques et de traitement statistique (modélisation, classification, décomposition en composantes principales ...) pour la sélection de procédures expérimentales optimales et le traitement des analyses chimiques.

Ainsi, après traitement, ces méthodes d'analyse en-ligne permettent d'obtenir des suivis de concentrations de l'ensemble des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel avec des temps d'acquisition très rapprochés, essentiellement limités par le temps de traitement des données.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les définitions essentielles relatives aux réseaux de neurones. Nous avons notamment distingué entre les réseaux de neurones non bouclés, statiques, qui réalisent des fonctions non linéaires et ceux bouclés, dynamiques, qui réalisent des équations aux différences non linéaires.

Nous avons aussi mis l'accent sur l'utilisation des réseaux de neurones comme outils de modélisation par apprentissage. Ces derniers permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points. Comme toute méthode qui s'appuie sur des techniques statistiques, l'utilisation de réseaux de neurones nécessite que l'on dispose de données suffisamment nombreuses et représentatives.

Ensuite, nous avons présenté les concepts fondamentaux de la modélisation à l'aide de réseaux de neurones et une méthodologie complète de conception et de mise en œuvre de modèles neuronaux.

Enfin, nous avons décrit les applications des réseaux de neurones en procédés chimiques et surtout dans la modélisation de réactions et de réacteurs chimiques.

CHAPITRE 2

ESTERIFICATION DU METHANOL

PAR L'ACIDE ACETIQUE

CHAPITRE 2.

ESTERIFICATION DU METHANOL PAR L'ACIDE ACETIQUE

I.	INTRODUCTION.....	44
II.	LA REACTION D'ESTERIFICATION.....	45
II.1.	Présentation de la réaction.....	45
II.2.	Aspect thermodynamique et cinétique.....	45
II.2.1.	Aspect thermodynamique.....	45
II.2.2.	Aspect cinétique.....	46
III.	ETUDE EXPERIMENTALE.....	46
III.1.	Dispositif expérimental.....	46
III.1.1.	Le réacteur.....	47
III.1.2.	Les pompes.....	47
III.1.3.	Le système de chauffage/refroidissement.....	48
III.2.	Protocole opératoire.....	50
III.3.	Chromatographie en Phase Gazeuse CPG.....	51
III.3.1.	Appareillage.....	51
III.3.2.	Réglage du Chromatographe.....	52
III.3.3.	Chromatogramme type.....	52
III.3.4.	Caractéristique d'un chromatogramme :.....	53
III.4.	Méthodes d'analyse quantitative.....	55
III.4.1.	Etalonnage de l'acétate de méthyle.....	55
III.4.2.	Etalonnage du méthanol et de l'acide acétique.....	56
III.4.3.	Etalonnage des 3 constituants (acide, acétate et méthanol).....	57
III.5.	Protocole d'Analyse des constituants de la réaction d'estérification.....	57
IV.	EXPERIENCES ET RESULTATS.....	58
IV.1.	Influence de la température.....	58
IV.2.	Influence de la quantité de catalyseur.....	61
V.	MODELE CINETIQUE.....	62

V.1.	Programmation du modèle cinétique.....	63
V.1.1.	Modélisation du système	64
V.1.2.	Hypothèses	65
V.1.3.	Modèle mathématique	66
V.2.	Description du programme.....	67
V.2.1.	Généralités.....	67
V.2.2.	Programme Principal.....	67
V.2.3.	Sous-Programme Fonctions (FCN).....	68
V.3.	Méthode numérique de Runge-Kutta	70
V.3.1.	Rappels théoriques	70
V.3.2.	Sous-programme IVPRK	70
V.4.	Validation du modèle	71
VI.	CONCLUSION	73

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la réaction d'estérification du méthanol par l'acide acétique à travers ses aspects cinétique et thermodynamique. Cette réaction est catalysée par l'acide sulfurique pour former de l'acétate de méthyle et de l'eau.

Ensuite, nous exposons le dispositif expérimental conçu à une échelle pilote au sein du Laboratoire de Génie Chimique pour mener cette étude. Ce dispositif est construit autour d'un réacteur en verre à double-enveloppe d'une capacité de 1 litre, équipé d'un système de chauffage/refroidissement par monofluide. Nous nous intéressons aussi dans cette partie au protocole opératoire qui a permis de réaliser les expériences.

Dans la partie suivante, nous détaillons la méthode d'analyse utilisée pour déterminer les concentrations des constituants de cette réaction. Cette phase d'analyse est une étape primordiale pour déterminer l'évolution de la réaction d'estérification en fonction de la température de la réaction et de la quantité de catalyseur utilisée.

En parallèle à ces expériences, un programme de simulation a été développé d'après le modèle cinétique issu de la littérature, afin de pouvoir comparer le comportement théorique de la réaction aux résultats expérimentaux.

Enfin, nous présentons l'ensemble des résultats issus des expériences et de la simulation afin de permettre une comparaison claire et d'appréhender au mieux le comportement de la réaction. L'ensemble des résultats provient d'expériences menées en mode discontinu.

II. La réaction d'estérification

II.1. Présentation de la réaction

La réaction étudiée est l'estérification de Fisher qui fait réagir un acide carboxylique et un alcool pour former un ester et de l'eau.

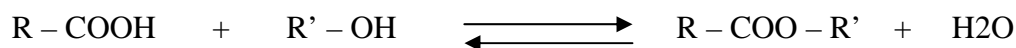


Figure 2.1. Schéma réactionnel de la réaction d'estérification.

Dans le cadre de ce travail, une étude de l'estérification du méthanol par l'acide acétique, réversible et équilibrée, est réalisée en phase homogène. Elle est catalysée par l'acide sulfurique et conduit à la formation d'acétate de méthyle et d'eau.

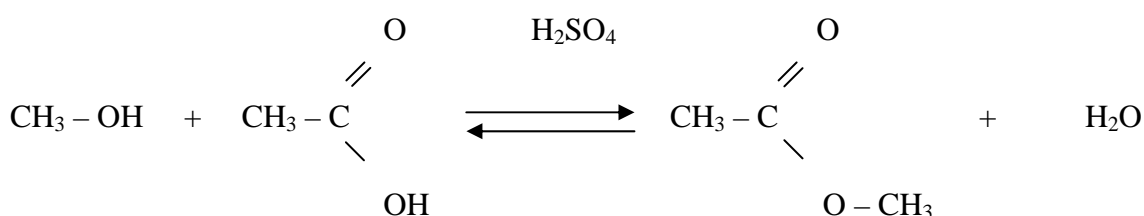


Figure 2.2. Schéma réactionnel de l'estérification du méthanol par l'acide acétique.

II.2. Aspect thermodynamique et cinétique

II.2.1. Aspect thermodynamique

La réaction d'estérification est équilibrée et réversible. A l'équilibre, la quantité d'ester formée dépend principalement de la classe d'alcool utilisé. Par ailleurs, le rendement de cette réaction en présence d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool est de :

- 67% avec un alcool primaire;
- 60% avec un alcool secondaire;
- 5% avec un alcool tertiaire.

Théoriquement, la température n'a pas d'influence sur la composition à l'équilibre de la réaction d'estérification.

En revanche, la quantité d'ester formée est augmentée par :

- ✓ Un excès de l'un des réactifs (alcool ou acide)
- ✓ L'élimination de l'ester par distillation lorsqu'il est très volatil (par exemple l'acétate de méthyle)
- ✓ L'élimination de l'eau avec un entraînement à la vapeur, en ajoutant au système réactionnel un solvant relativement volatil et formant un azéotrope avec l'eau.

II.2.2. Aspect cinétique

L'estérification est généralement une réaction lente ; l'équilibre n'est atteint qu'après plusieurs jours à température ambiante.

La cinétique de cette réaction a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature. Elle dépend de :

- ✓ La classe de l'alcool : la vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation de la classe de l'alcool. Ceci est dû à l'obstruction stérique et à la déshydratation plus facile d'un alcool tertiaire dans une solution d'acide.
- ✓ La température de la réaction : on atteint l'équilibre plus rapidement lorsque la température augmente.
- ✓ La quantité de catalyseur : l'estérification est une réaction lente. La vitesse de la réaction augmente en présence d'un catalyseur acide tel que H_2SO_4 , H_3PO_4 .

III. Etude expérimentale

III.1. Dispositif expérimental

Dans ce paragraphe, nous décrivons le réacteur batch utilisé dans cette étude et au sein duquel va se dérouler la réaction d'estérification. Cette réaction dépend de la température du milieu réactionnel maintenue constante grâce au système de régulation (thèse de Bouhenchir H., 2000).

Le montage expérimental, présenté sur la figure ci-dessous, a été conçu dans notre laboratoire de recherche.

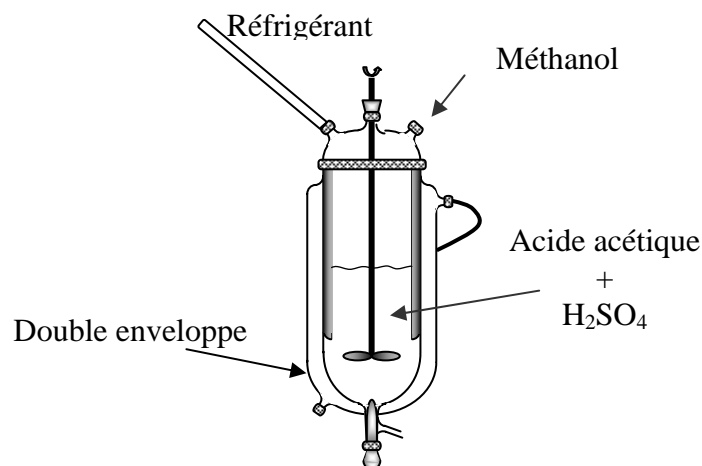


Figure 2.3. Schéma du réacteur batch.

III.1.1. Le réacteur

Le réacteur pilote est en verre d'une capacité effective de 1 litre et d'une masse de 2,2 kg. Le corps du réacteur est de forme cylindrique et à fond sphérique, il a un diamètre intérieur de 82 mm, un diamètre extérieur de 100 mm, une hauteur de 204 mm et une surface d'échange (milieu réactionnel/paroi du réacteur) de 0,039 m². Le réacteur est muni d'une double-enveloppe de 5 mm d'épaisseur, avec un diamètre extérieur de 125 mm et un volume de 0,15 litre.

Le couvercle du réacteur possède 4 orifices : le premier sert de passage à l'axe de l'agitateur, le second est utilisé pour introduire les réactifs, le troisième est réservé au capteur de température du milieu réactionnel et le quatrième au capteur de pression dans le réacteur.

Pour assurer une parfaite homogénéité du milieu réactionnel, le réacteur est muni d'un agitateur de type "impeller" dont le diamètre de l'arbre est de 10 mm et le diamètre des pales de 41 mm. La vitesse d'agitation est variable et peut être réglée manuellement. Dans notre cas les expériences sont effectuées avec une vitesse d'environ 260 tour.mn⁻¹ qui assure une bonne agitation.

III.1.2. Les pompes

Deux pompes sont installées :

- ✓ Une pompe à piston "DOSAPRO" qui permet la coulée de réactifs liquides dans une plage de débit de 0 à 336 cm³.h⁻¹.

- ✓ Une pompe à engrenage sur le circuit principal qui assure la circulation du monofluide dans la boucle thermique à un débit maximal de 1500 L.h^{-1} .

III.1.3. Le système de chauffage/refroidissement

Un fluide caloporteur utilisable dans la gamme de température de $-35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a été choisi. Il s'agit d'un mélange eau/éthylène glycol en proportion massique égale que l'on appellera plus communément: eau/éthylène glycol à 50% ou simplement eau glycolée.

Le monofluide circule dans une boucle thermique qui peut contenir 10 litres de liquide. Pour faire varier sa température, différents éléments ont été mis en place comme indiqué sur la figure 2.4.

A. Le crayon chauffant

Le crayon chauffant est monté en série sur le circuit thermique. Il s'agit d'une tige en acier à l'intérieur de laquelle est placée une résistance électrique. La longueur de cette résistance est de 310 mm, elle a un diamètre de 26 mm et une masse de 0,5 kg. La résistance électrique permet de fournir une puissance électrique maximale de 2000 Watt.

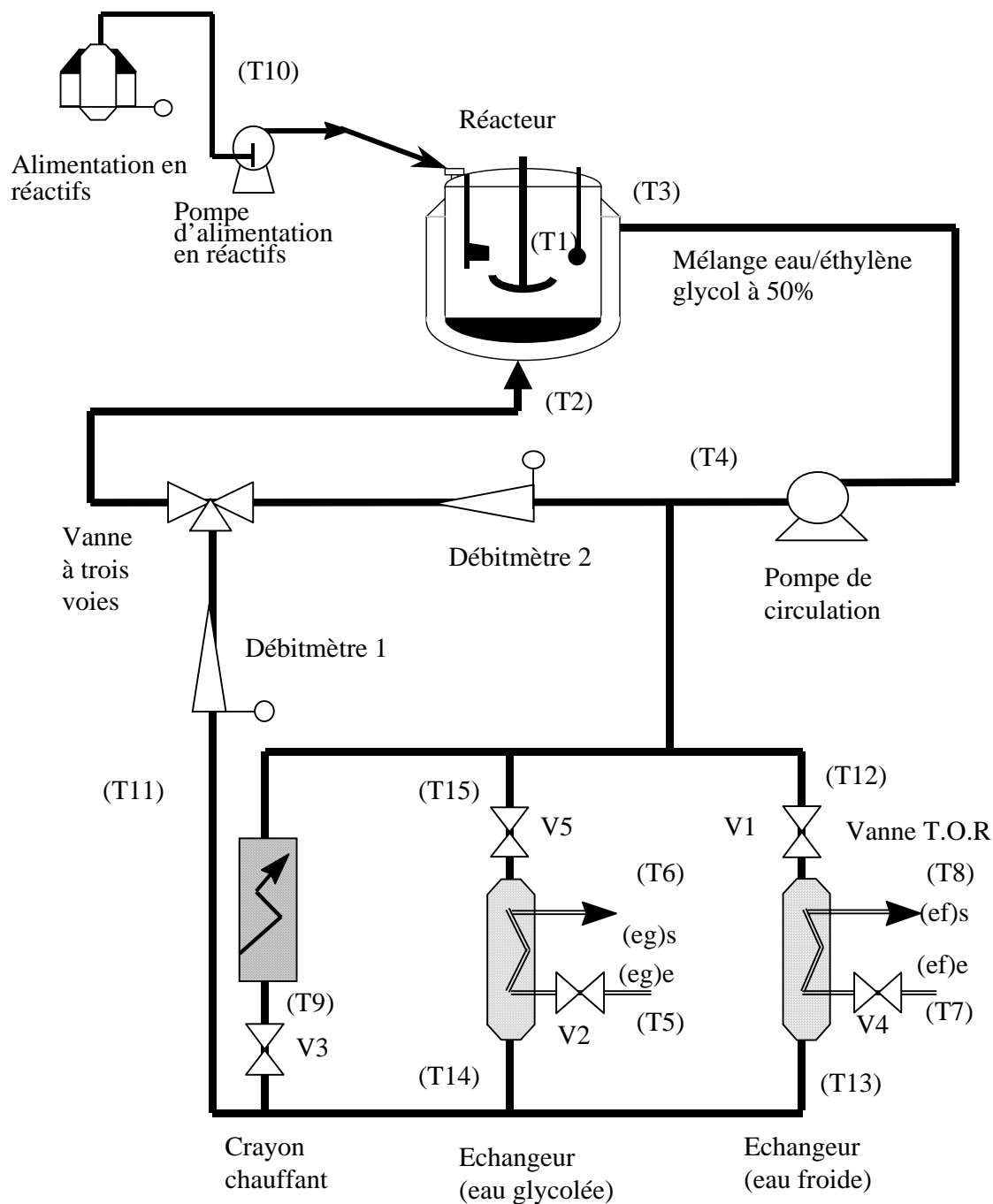


Figure 2.4. Dispositif expérimental : réacteur et son environnement thermique.

B. Les échangeurs de chaleur à plaques

Deux échangeurs de chaleur à plaques sont installés d'une façon indirecte sur la boucle thermique, l'un utilise comme utilité de refroidissement l'eau froide à une température de 15 °C et un débit maximal de 1500 L.h⁻¹ et l'autre utilise un mélange eau/éthylène glycol à 50% en poids à une température de -10 °C et un débit maximal de 1500 L.h⁻¹.

C. Régulation de la température du fluide caloporteur

L'objectif est de contrôler la température du milieu réactionnel, T_r , par action sur la température du monofluide à l'entrée de la double-enveloppe, T_{ede} , par l'intermédiaire du crayon chauffant et des échangeurs à plaques.

La stratégie de conduite thermique, mise en œuvre sur le dispositif expérimental (thèse de Bouhenchir H., 2000), comporte quatre étapes. Premièrement, à partir de la température du milieu réactionnel mesuré et de la température de consigne désirée, le régulateur calcule une commande, qui est interprétée comme le flux thermique que doit échanger le milieu réactionnel avec le monofluide circulant dans la double-enveloppe. Ce flux thermique est ensuite comparé aux flux thermiques limites calculés en ligne pour chaque élément (le crayon chauffant et les deux échangeurs) afin de choisir l'appareil adéquat. Une fois l'appareil choisi, la variable manipulée est calculée, cette variable sera soit une puissance de chauffe dans le cas du crayon chauffant soit un taux d'ouverture de la vanne trois voies dans le cas des échangeurs de chaleur.

III.2. Protocole opératoire

Au cours des expériences réalisées, le méthanol est coulé (en batch) dans un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique (catalyseur).

La préparation d'une expérience d'estérification débute par l'introduction de 1.2 L d'acide acétique dans le réacteur. Ce dernier doit être bien nettoyé et séché avant chaque utilisation. Le démarrage du système de régulation permet de maintenir une température constante de la réaction (température choisie pour chaque expérience). L'étape suivante consiste en l'ajout de quelques mL d'acide sulfurique qui vont jouer le rôle de catalyseur dans cette réaction.

Une fois la température du milieu réactionnel stabilisée, le début de l'estérification correspond à l'ajout de 300 mL de méthanol précédemment chauffé dans un ballon thermostaté à la température de la réaction.

Le suivi de la réaction est assuré par un prélèvement d'échantillons à des temps prédéterminés pour déterminer l'évolution de la formation de l'acétate en fonction du temps.

Les prélèvements sont maintenus à basse température (-10 °C) à l'aide d'un cryostat. Ceci permet d'arrêter l'évolution de la réaction (trempe).

III.3. Chromatographie en Phase Gazeuse CPG

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. La phase mobile est alors un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Cette dernière, placée dans un four thermostaté, est un tube de faible section enroulé sur lui-même et contenant la phase stationnaire. De nombreux détecteurs permettent l'analyse sélective et l'identification de mélanges très complexes.

L'analyse par cette méthode permet :

- la séparation des constituants,
- la mesure des quantités de produits séparés.

Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude de l'évolution de la réaction d'estérification de l'acide acétique par le méthanol.

III.3.1. Appareillage

Le chromatographe utilisé est de type Finnigan TRACE GC 2000 dans lequel est logé une colonne capillaire WCOT Fused Silica dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Phase stationnaire : CP-Sil 5 CB
- Longueur de la colonne : 50,0 m
- Diamètre intérieur : 0,53 mm
- Diamètre extérieur : 0,70 mm
- Epaisseur du film : 5,00 μm

Le détecteur utilisé est à ionisation de flamme FID (détecteur universel pour composés organiques). Avec un tel détecteur, l'eau (produit de la réaction) n'est pas détectée.

III.3.2. Réglage du Chromatographe

Pour avoir une analyse optimale et des chromatogrammes précis, il faut nécessairement régler certains paramètres tel que :

- La programmation de la température du four : Au lieu de maintenir la température constante dans l'enceinte, on peut l'astreindre à suivre une loi de variation donnée, généralement linéaire, pour obtenir une chromatographie à température programmée.
- La température du détecteur FID : $T_{dét} = 265\text{ °C}$
- Le débit du gaz vecteur : $D_G = 9\text{ mL.min}^{-1}$
- Le système d'injection permet l'évaporation et le transfert dans la colonne du mélange à analyser. Cette opération est faite - à l'aide d'une micro seringue - pour les liquides et les solutions. Notre appareil est équipé d'un injecteur SSL
- La température de l'injecteur : $T_{inj} = 265\text{ °C}$.
- Le débit Split (injection avec division): $DS = 90\text{ mL.min}^{-1}$. En effet, ce mode d'injection permet d'injecter de petites quantités d'échantillons concentrés sans devoir les diluer au préalable. En effet, la dilution est parfois impossible pour certains produits (huiles essentielles, produits pétroliers...) car le solvant masquerait la détection des composés les plus volatils.
- Le volume injecté : $V = 1\mu\text{L}$

III.3.3. Chromatogramme type

Les pics apparents sur le chromatogramme ci-dessous sont présentés par ordre croissant en fonction du temps :

1. Méthanol (temps de rétention, $t_{Rm} = 1.82\text{ min}$);
2. Propan-2-ol (temps de rétention, $t_{Rp} = 2.4\text{ min}$);
3. Acétate de méthyle (temps de rétention, $t_{RA} = 2.65\text{ min}$);
4. Acide acétique (temps de rétention, $t_{Ra} = 3.0\text{ min}$).

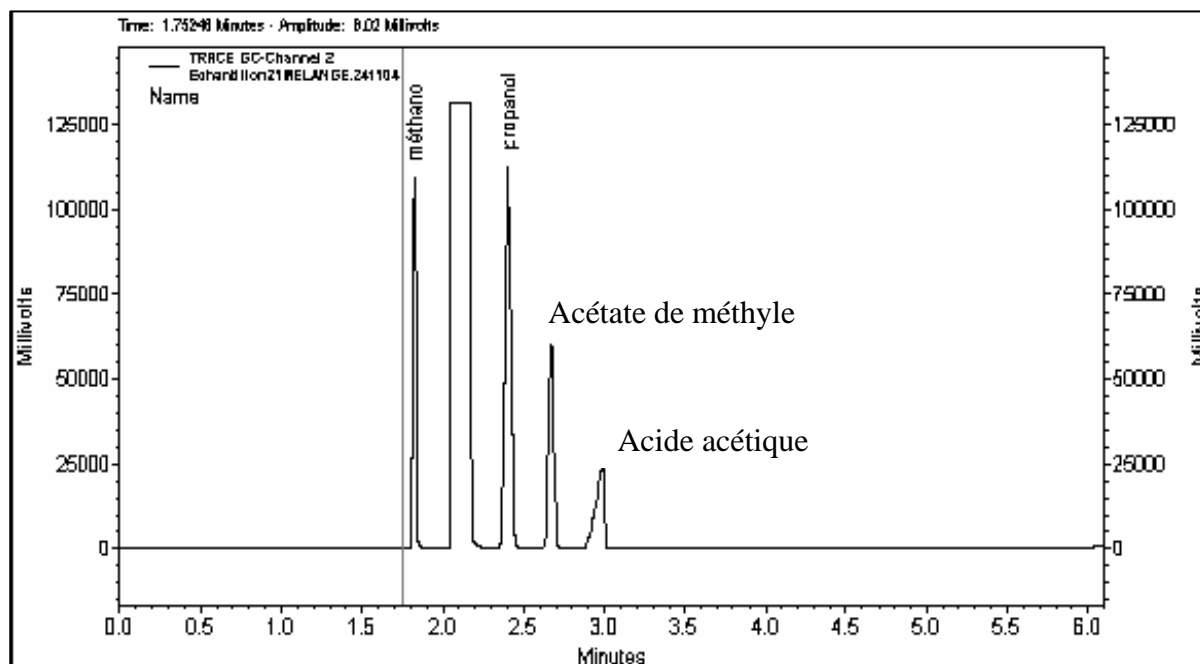


Figure 2.5. Exemple de chromatogramme.

Le choix du propan-2-ol comme étalon interne a été fait par rapport :

- A son temps de rétention ($t_{Rp} = 2.4$ min) situé entre deux constituants de la réaction d'estérification.
- Son point d'ébullition proche des produits à analyser.

III.3.4. Caractéristique d'un chromatogramme :

Il est important, dans une analyse chromatographique, d'obtenir une bonne séparation des produits. C'est à dire des pics étroits et séparés, caractéristiques d'une bonne résolution.

✓ Facteur de séparation (α)

Pour préciser la position relative de 2 pics adjacents (propan-2-ol et acétate de méthyle par exemple) sur le chromatogramme, on exprime le facteur de séparation (ou de sélectivité) α selon :

$$\alpha = t_{RA}/t_{Rp} \quad [2.1]$$

Le facteur de séparation (α) entre le propan-2-ol et l'acétate de méthyle est :

$$\alpha = 2,65/2,4 = 1,10 > 1$$

Il ne permet pas de savoir à lui seul si la séparation est correcte, mais plus α est élevé, plus la séparation est bonne. α est toujours supérieur à 1.

✓ Facteur de résolution R

La résolution correspond à une grandeur numérique caractérisant l'aptitude du système chromatographique à séparer deux composés d'un mélange.

Le facteur de résolution est calculé selon :

$$R_{mp} = (t_{Rp} - t_{Rm}) / 0,5 * (\omega_p + \omega_m) \quad [2.2]$$

Avec :

ω_p : largeur à la base du pic du propan-2-ol

ω_m : largeur à la base du pic du méthanol

On considère que la séparation est bonne (c'est-à-dire retour à la ligne de base entre les 2 pics) si $R > 1,5$

Le facteur de résolution entre deux pics : méthanol et propan-2-ol est :

$$\begin{aligned} R_{mp} &= (2,407 - 1,827) / 0,5 * (0,12 + 0,005) \\ &= 6,82 \gg 1,5 \end{aligned}$$

L'analyse précise de ce chromatogramme montre un dernier pic asymétrique (acide acétique) qui rend difficile la détermination de la concentration de l'acide.

Pour déterminer la composition d'un échantillon, il faut estimer le coefficient de réponse de chaque composant. Une solution standard composée de méthanol, d'acide acétique, de propan-2-ol et d'acétate de méthyle est analysée. Les coefficients de réponses respectifs (Kf_i) sont calculés suivant l'équation :

$$Kf_i = \frac{a(i) \cdot m_s(EI)}{a(EI) \cdot m_s(i)} \quad [2.3]$$

Avec a = aire du pic

m_s = la masse introduite dans la solution standard (g)

Dans chaque échantillon prélevé au cours de l'expérience, une quantité connue de propanol est ajoutée. La masse de chaque composé (i) dans l'échantillon peut être déduite par l'équation suivante :

$$m(i) = \frac{m(\text{IS.}) \cdot a(i)}{a(\text{IS.}) \cdot Kf_i} \quad [2.4]$$

Avec $m(i)$ = la masse du composant i dans l'échantillon

III.4. Méthodes d'analyse quantitative

Cette méthode est basée sur la relation de proportionnalité entre la masse du soluté injecté (m_i) et la surface du pic (A_i) selon l'équation :

$$m_i = k \cdot A_i \quad [2.5]$$

L'analyse quantitative nécessite un étalonnage préalable avec un étalon de concentration voisine (ou plusieurs étalons pour réaliser une gamme d'étalonnage).

Dans cette étude, nous avons choisi la technique de l'étalonnage interne et le propan-2-ol comme étalon.

III.4.1. Etalonnage de l'acétate de méthyle

Nous avons préparé trois mélanges d'acétate de méthyle avec du propan-2-ol (étalon interne) dilué dans l'éthanol (Tableau 2.1).

Nous mesurons des masses bien déterminées (on utilise une balance avec une précision de 1/1000 de gramme) de méthanol et de propan-2-ol que nous diluons dans une fiole de 25 mL d'éthanol.

Un prélèvement de 1mL de cette solution Sac1 sera dilué 10 fois avec de l'éthanol. Enfin un échantillon de cette nouvelle solution Sac2 est analysé avec le chromatographe décrit précédemment.

L'analyse du chromatogramme obtenu permet de calculer le coefficient de réponse relatif :

$$K_{ac/p} = C_{ac} \cdot A_p / C_p \cdot A_{ac} \quad [2.6]$$

Mélange N°	Mp	Mac	Kac/p
1	1,1090	0,6858	1,36
2	1,1145	1,6040	1,38
3	0,2020	0,1480	1,30

Tableau 2.1. Calcul du coefficient de réponse Kac/p en fonction de la concentration.

III.4.2. Etalonnage du méthanol et de l'acide acétique

Le même travail a été réalisé pour étalonner le méthanol et l'acide acétique.

L'analyse des chromatogrammes obtenus, nous a permis de calculer les coefficients de réponse respectifs du méthanol et de l'acide (Kme/p Ka/p).

Mélange N°	Mp [g]	Mme [g]	Kme/p
1	0,8670	0,5010	2,97
2	0,8636	0,9560	2,96
3	0,8735	0,7842	2,97

Tableau 2.2. Calcul du coefficient de réponse Kme/p en fonction de la concentration.

Mélange N°	Mp [g]	Ma [g]	Ka/p
1	1,0302	0,8808	2,329
2	1,0167	0,4644	2,317
3	1,0475	1,2140	2,317

Tableau 2.3. Calcul du coefficient de réponse Ka/p en fonction de la concentration.

A partir de ces tableaux, nous remarquons que les valeurs des coefficients de réponses calculés sont les mêmes pour les trois mélanges. Ces résultats vont nous permettre par la suite de calculer les concentrations des différents échantillons prélevés lors des expériences au sein du réacteur Batch.

III.4.3. Etalonnage des 3 constituants (acide, acétate et méthanol)

Pour vérifier les valeurs trouvées précédemment, un étalonnage des trois composants à analyser est réalisé en présence de l'étalon interne. Le tableau suivant montre la concordance de nos résultats.

Mélange N°	M _{Propan-2-ol} [g]	M _{Méthanol} [g]	M _{Acide} [g]	M _{Acétate} [g]	K _{ac/p}	K _{a/p}	K _{me/p}
1	0,4790	0,7599	0,9761	0,5268	1,35	2,30	2,83
2	0,4955	0,4615	0,5440	0,5040	1,32	2,32	2,83
3	0,6578	0,4480	0,5201	0,5560	1,35	2,28	2,79

Tableau 2.4. Calcul des coefficients de réponses en fonction de la concentration.

III.5. Protocole d'Analyse des constituants de la réaction d'estérification

Pour suivre l'évolution de la concentration des réactifs en fonction du temps lors de l'estérification de l'acide acétique par le méthanol, il faut mettre en place un dispositif d'analyse. Le temps d'analyse étant assez long, le principe est de figer la réaction d'estérification à chaque prélèvement pour arrêter toute possibilité d'évolution de la réaction.

Pour cette raison, nous avons préparé 30 tubes à essai dont chacun contient 1g de Propan-2-ol (étalon interne) et 15 g d'éthanol (diluant). Ces tubes, numérotés de 1 à 30, doivent être isolés de l'environnement extérieur par un bouchon pour éviter toute perte de matière par évaporation et conservés une température égale à -10 °C pour éviter toute réaction possible entre les deux alcools cités précédemment.

Pour assurer une telle température dans les tubes, nous avons utilisé un cryostat qui permet grâce à son liquide de refroidissement de maintenir une température stable.

La réaction d'estérification est suivie au cours du temps par des prélèvements qui sont assurés par une longue pipette de 1 mL.

La chronologie des prélèvements est la suivante :

- ✓ Toutes les 3 minutes pendant la première demi-heure.
- ✓ Toutes les 5 minutes pendant la demi-heure suivante.
- ✓ Toutes les 10 minutes pendant une heure.
- ✓ Toutes les 15 min pendant une heure.
- ✓ Toutes les ½ heures pendant deux heures.
- ✓ Toutes les heures jusqu'à la fin de l'expérience.

Remarque :

Le dernier prélèvement est effectué au bout de 24 heures.

Les prélèvements sont pesés et conservés dans les tubes à essais déjà préparés pour être analysé par la suite à l'aide de la CPG (Chromatographie en phase gazeuse).

IV. Expériences et résultats

La réaction d'estérification a été étudiée à différentes températures : 48 ; 53 et 57 °C; et pour différentes concentrations de catalyseur (acide sulfurique), 3, 6 et 10 mL.L⁻¹.

IV.1. Influence de la température

Les expériences ont été effectuées à pression atmosphérique.

A cette pression, le point d'évaporation des constituants de la réaction est donné dans le tableau suivant :

	Acide acétique	Méthanol	Acétate de méthyle	Eau
Température d'ébullition (°C)	118,1	64,5	56,9	100

Tableau 2.5. Température d'ébullition des constituants de la réaction d'estérification.

L'influence de la température a été étudiée pour trois quantités de catalyseur : 3, 6 et 10 mL/litre de solution. Les figures suivantes montrent l'évolution de la réaction d'estérification (conversion du méthanol) en fonction de la température et du temps.

La conversion du méthanol est calculée par l'équation suivante :

$$r_{\text{méthanol}} = \frac{N_{0 \text{ méthanol}} - N_{\text{méthanol}}}{N_{0 \text{ méthanol}}} \quad [2.7]$$

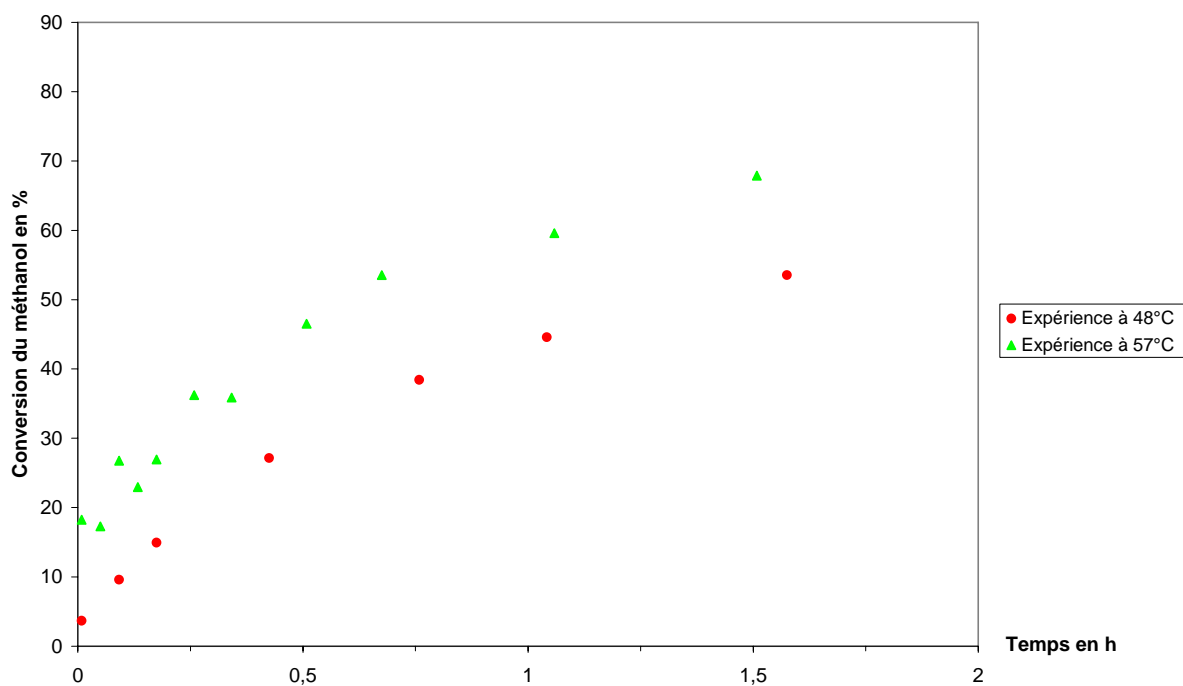


Figure 2.6. Influence de la température sur le rendement de la réaction avec 3 mL de catalyseur.

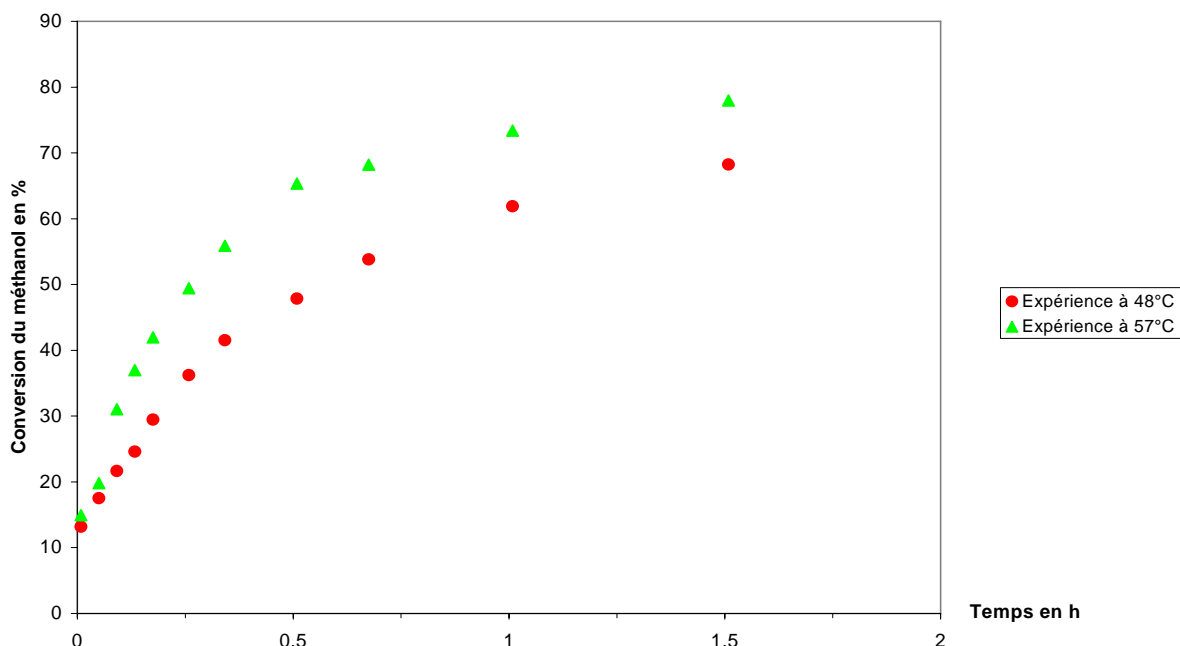


Figure 2.7. Influence de la température sur le rendement de la réaction avec 6 mL de catalyseur.

La vitesse de la réaction augmente avec la température. Ce qui est en concordance avec la loi d'Arrhénius. D'autre part, l'état d'équilibre reste constant quelle que soit la température.

La figure ci dessous montre bien que l'effet de l'augmentation de la température est plus visible et important lorsque la quantité de catalyseur est plus importante.

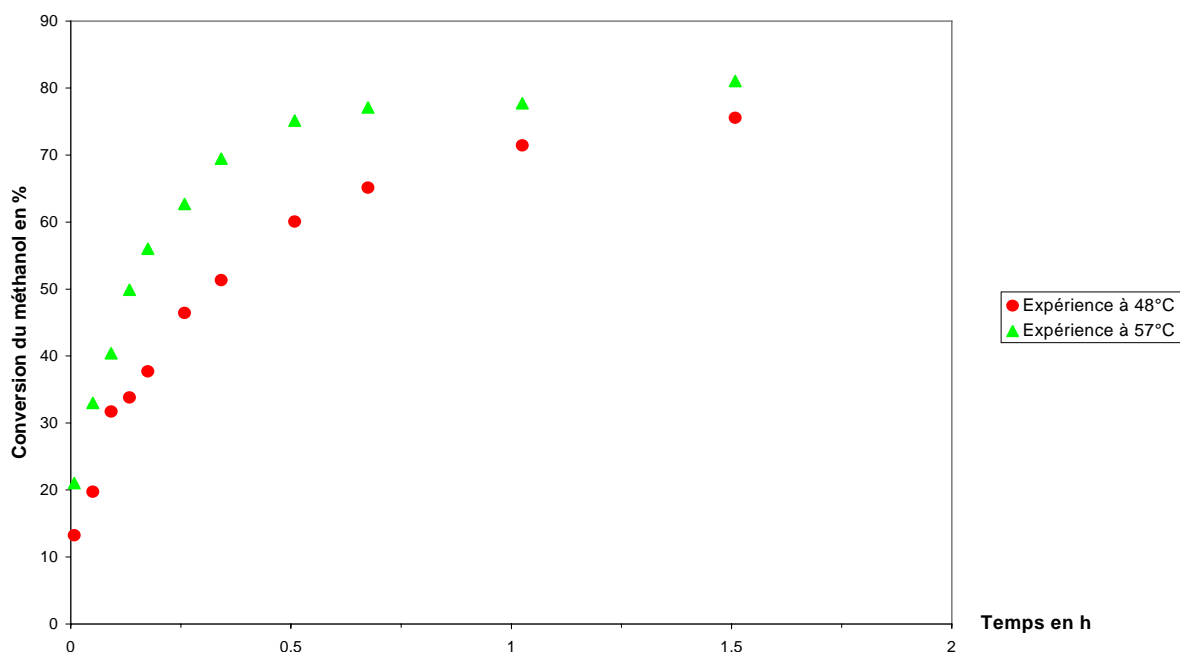


Figure 2.8. Influence de la température sur le rendement de la réaction avec 10 mL de catalyseur.

IV.2. Influence de la quantité de catalyseur

L'estérification est une réaction lente qui peut être catalysée par un acide ou un composé organométallique. Dans notre étude, nous avons choisi l'acide sulfurique.

Les deux figures suivantes montrent l'évolution de la conversion du méthanol en fonction de la quantité de catalyseur. Le rendement obtenu pour un temps de réaction de 1,5 h ainsi que la vitesse de la réaction augmentent en fonction de la quantité de catalyseur utilisé.

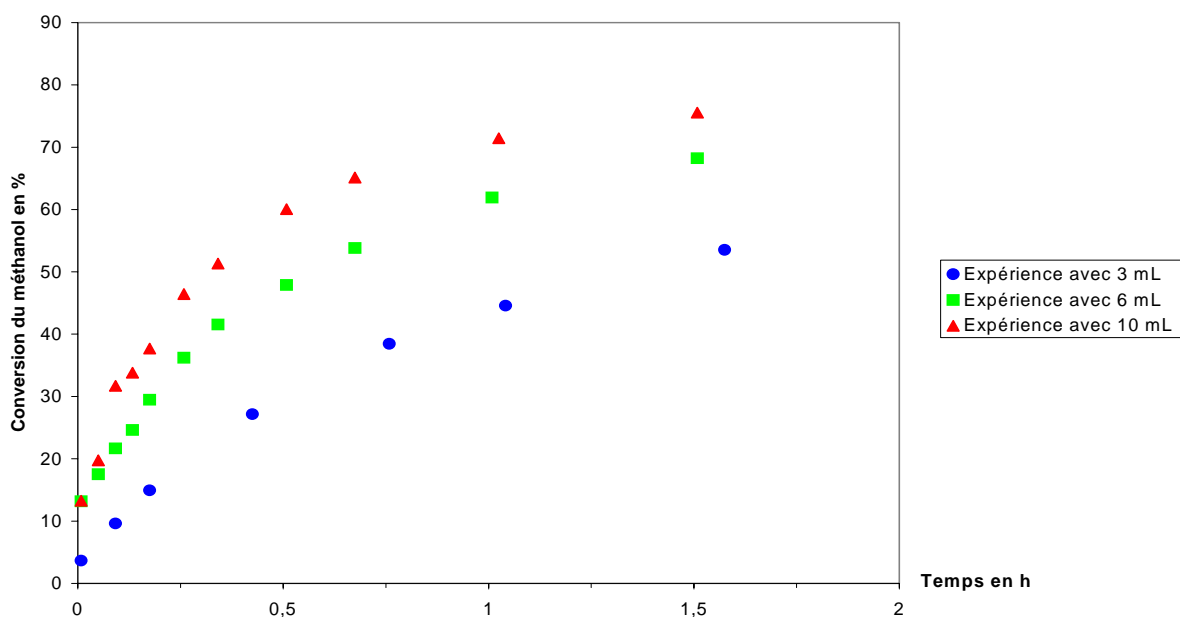


Figure 2.9. Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction $T = 48^{\circ}\text{C}$.

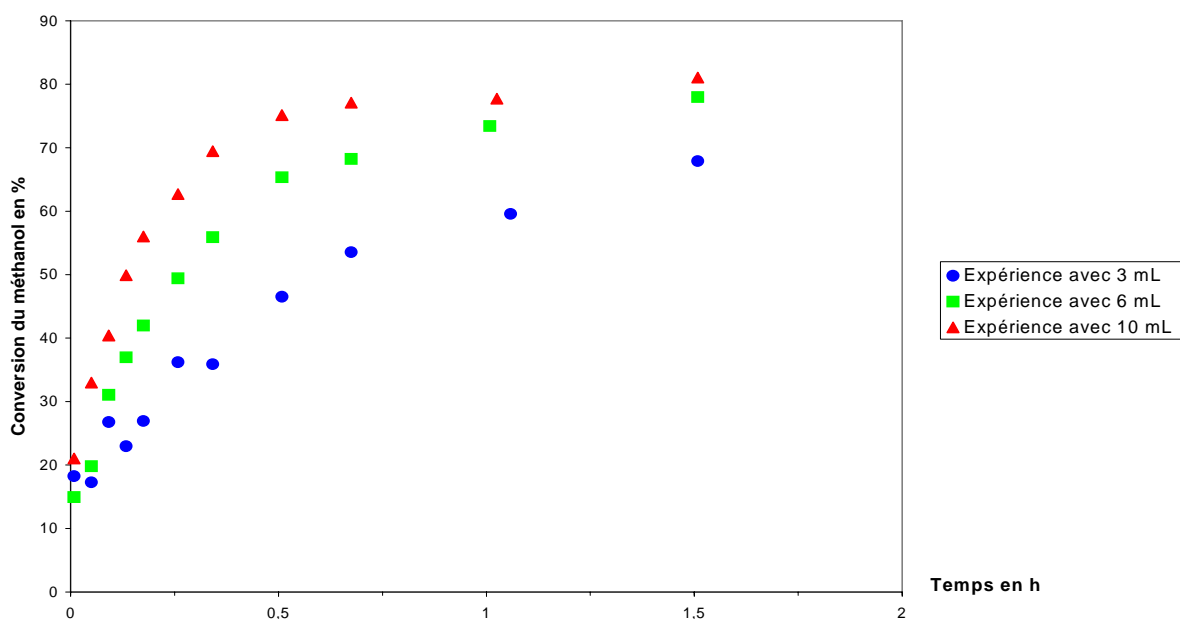


Figure 2.10. Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction $T = 57^{\circ}\text{C}$.

V. Modèle cinétique

La modélisation cinétique de l'estérification de l'acide acétique en présence de méthanol a fait l'objet de nombreux travaux, dont les premiers datent des années 1930 (Rolfe et Hinshelwood, 1934).

Des modèles faisant intervenir des mécanismes réactionnels beaucoup plus complexes que celui consistant en la simple estérification réversible ont toutefois été développés (Balland et al., 2001).

D'autres permettent de prendre en compte le couplage entre la réaction et l'équilibre thermodynamique (Barbosa et Doherty, 1988 ; Ronnback et al., 1997 ; Popken et al., 2000).

Afin de conserver à l'outil développé son caractère général, un modèle simple basé sur une formulation d'Arrhénius à partir des travaux de Smith (1939) et Agreda et al. (1990) a ainsi été proposé. L'expression de la vitesse de réaction liée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$r = k_{0_1} \exp\left(\frac{E_{a_1}}{RT}\right) [\text{acide acétique}] [\text{méthanol}] - k_{0_2} \exp\left(\frac{E_{a_2}}{RT}\right) [\text{acétate de méthyle}] [\text{H}_2\text{O}] \quad [2.8]$$

Avec:

k_{0_1} : Facteur pré exponentiel relatif à la réaction d'estérification $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ catalyseur}$

k_{0_2} : Facteur pré exponentiel relatif à la réaction d'hydrolyse $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ catalyseur}$

E_{a_1} : Energie d'activation relative à la réaction d'estérification ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E_{a_2} : Energie d'activation relative à la réaction d'hydrolyse ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : Température (K)

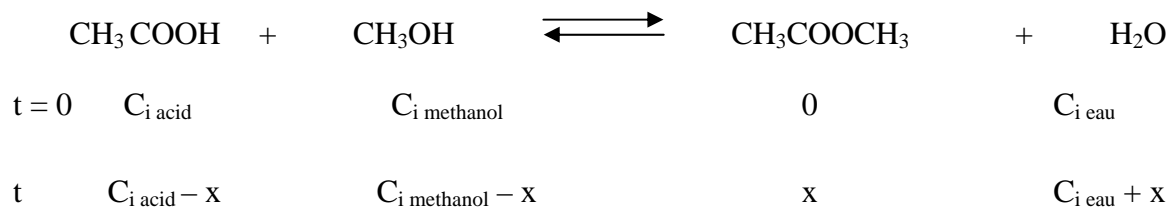
R : constante des gaz parfait ($= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Pour le présent travail, les valeurs des paramètres cinétiques ($k_{0_1}, E_{a_1}, k_{0_2}, E_{a_2}$) sont données dans le tableau 2.6 suivant :

	k_{0_1}	k_{0_2}	E_{a_1}	E_{a_2}
	[m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ .mL ⁻¹ catalyseur]		[J.mol ⁻¹]	
Paramètres identifiés	4,21	0,322	53804	52584

Tableau 2.6. Paramètres cinétiques de l'estérification.

L'avancement de la réaction peut se traduire par l'équation suivante :



La vitesse de la réaction peut alors s'écrire comme suit :

$$k_{0_1} \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) (C_{i \text{ acid}} - x)(C_{i \text{ methanol}} - x) - k_{0_2} \exp\left(-\frac{E_{a_2}}{RT}\right) x (C_{i \text{ H}_2\text{O}} + x) = \frac{d(C_{i \text{ acid}} - x)}{dt} \quad [2.9]$$

V.1. Programmation du modèle cinétique

L'écriture d'un programme de simulation va permettre de prédire le comportement de la réaction en fonction des conditions opératoires. Il va être validé à partir des résultats expérimentaux présentés précédemment.

Dans les paragraphes suivants, nous commençons tout d'abord par une présentation générale du programme de simulation. Ensuite nous précisons la méthode de résolution numérique utilisée avant de finir par une validation du programme.

V.1.1. Modélisation du système

Rappel :

Dans un réacteur discontinu, tous les réactifs sont chargés à $t = 0$. La composition du milieu réactionnel évolue au cours du temps. On se place alors en régime dynamique ou transitoire.

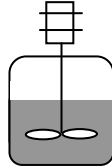


Figure 2.11. Réacteur discontinu.

Dans ce cas, le bilan général devient :

$$\begin{array}{ccc} \text{Flux de production ou} & & \text{Flux d'accumulation} \\ \text{de consommation de A} & = & \text{de A} \end{array}$$

Soit :

$$V \cdot R_j = \frac{dn_j}{dt} \quad [2.10]$$

Avec :

- R_j est la vitesse algébrique d'apparition ($R_j > 0$) ou de disparition ($R_j < 0$) de A_j ,
(ex : $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
- n_j : nombre de moles de A_j
- V : volume réactionnel (ex : m^3)

Par ailleurs, R_j s'exprime comme la somme des vitesses algébriques associées à chaque réaction dans laquelle A_j intervient :

$$R_j = \sum_{i=1}^{NR} \nu_{ij} r_i, \quad r_i = \text{vitesse de la réaction } i \quad [2.11]$$

Avec :

- C_p : capacité calorifique du mélange réactionnel ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
- m : masse du mélange réactionnel (kg)
- T : température du mélange réactionnel
- ΔH_{Ri} : chaleur de réaction associée à la réaction i ($J\ mol^{-1}$)
- U : coefficient global d'échange entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)
- A : surface d'échange (m^2)
- T_f : température du fluide caloporteur (supposée constante ici) (K)

En particulier, lors d'une réaction exothermique, la capacité d'évacuation des calories va dépendre de la surface d'échange entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur et de la valeur du coefficient global d'échange U .

La synthèse est réalisée en mode batch. Nous rappelons que le réacteur est doté d'une agitation mécanique et d'une double enveloppe permettant de réguler la température du milieu réactionnel.

Le pied de cuve est initialement constitué du premier réactif (l'acide acétique) et d'acide sulfurique puisque la réaction est catalysée. Le début de la réaction est déclenché par l'ajout du deuxième réactif (le méthanol). La conduite expérimentale modélisée au sein du programme correspond au déroulement propre de la réaction à partir de la fin de l'ajout du méthanol ($t = 0s$). Le système étudié est isotherme.

V.1.2. Hypothèses

La modélisation du système tient compte des hypothèses suivantes :

- Le système est parfaitement agité : la température ainsi que les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sont uniformes,
- La température du milieu réactionnel est constante et ne subit aucune fluctuation,
- Les réactions chimiques ont lieu uniquement en phase homogène liquide,
- On néglige la variation de volume due au mélange (phénomènes de compression ou dilatation).

- Le début de la réaction ($t = 0$ s) est déclenché en supposant un ajout de méthanol instantané.

V.1.3. Modèle mathématique

Le système modélisé est un procédé discontinu dynamique. Celui-ci et l'ensemble de ses paramètres évoluent donc par définition au cours du temps. Ainsi le modèle mathématique prend-il en compte des termes différentiels caractéristiques du comportement dynamique du procédé. Ceux-ci viennent s'ajouter aux équations classiques algébriques représentatives des bilans matière. Le programme permet alors de déterminer l'évolution des concentrations au cours du temps.

Nous étudions une réaction catalysée, le facteur pré exponentiel relatif à la réaction d'estérification ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1} \text{catalyseur}$) dépend du volume d'acide sulfurique utilisé.

L'équation de la constante de la réaction k_1 s'écrit alors:

$$k_1 = k_{01} * \exp\left(\frac{-E_{a1}}{R_g (T_{réac} + 273,16)}\right) \quad [2.12]$$

Avec :

$$k_{01} = V_{\text{sulfurique}} * k_{01} \text{ (tableau 2.1)} \quad [2.13]$$

Dans l'étape de calcul, le système d'équations à résoudre s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_{\text{Aac}}}{\partial t} = -r.V \quad [2.14] \\ \frac{\partial n_{\text{Mé}}}{\partial t} = -r.V \quad [2.15] \\ \frac{\partial n_{\text{Amé}}}{\partial t} = r.V \quad [2.16] \\ \frac{\partial n_{\text{Eau}}}{\partial t} = r.V \quad [2.17] \\ \frac{\partial V}{\partial t} = 0 \quad [2.18] \end{array} \right.$$

Avec,

n_{Aac} : Quantité de matière de l'acide acétique en (mol)

$n_{\text{Mé}}$: Quantité de matière du méthanol en (mol)

$n_{\text{Amé}}$: Quantité de matière de l'acétate de méthyle en (mol)

n_{Eau} : Quantité de matière de l'eau en (mol)

V : Volume en (L)

V.2. Description du programme

V.2.1. Généralités

Le programme de simulation est écrit en langage Fortran 90 grâce à l'outil de développement Visual Studio 97 sur Microsoft Developer Studio. Il fait également appel à la librairie de sous-programmes IMSL pour la résolution numérique d'équations différentielles par la méthode de Runge-Kutta.

L'objectif du programme est de calculer les quantités de matière des réactifs et des produits au cours de la réaction, à partir d'une initialisation donnée.

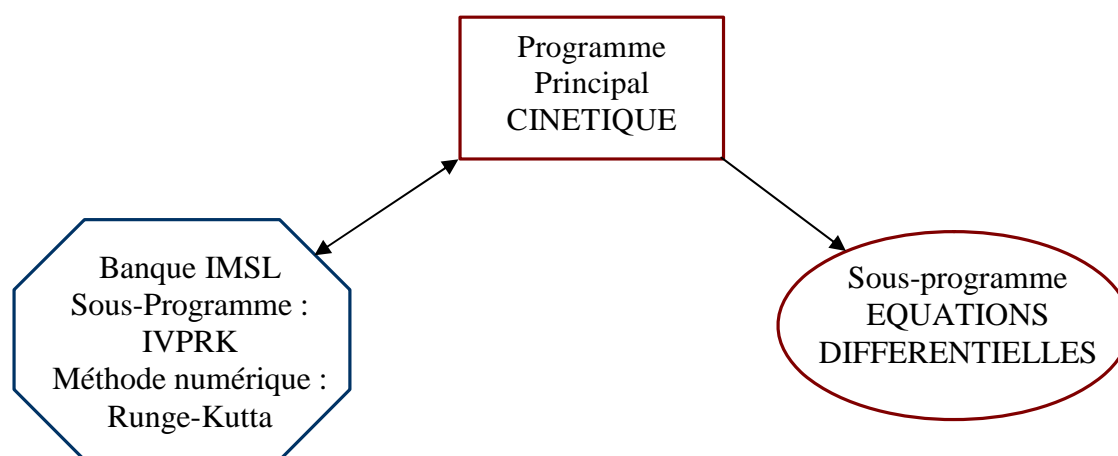


Figure 2.12. Architecture du programme de simulation.

V.2.2. Programme Principal

Le programme principal permet dans un premier temps de déclarer l'ensemble des paramètres du problème. Les variables principales correspondent aux quantités de matières des réactifs et des produits. Ces valeurs sont stockées dans le vecteur de travail Y et on note :

Y (1) : Quantité de matière de l'acide acétique (mol)

Y (2) : Quantité de matière du méthanol (mol)

Y (3) : Quantité de matière de l'acétate de méthyle (mol)

Y (4) : Quantité de matière de l'eau (mol)

Y (5) : Volume (L)

D'autre part, le programme tel qu'il a été conçu, offre la possibilité de modéliser un procédé de type batch. Il est donc composé d'une étape principale de calcul : le déroulement propre de la réaction.

Ainsi la première initialisation correspond-elle à l'état du système a $t = 0$ s qui correspond à la présence des deux réactifs. L'utilisateur doit donc modifier les valeurs initiales du vecteur Y, la température de la réaction et le volume du catalyseur au sein du programme. Il est également demandé à l'utilisateur de préciser un temps de fin de réaction.

Pour chaque étape de calcul, le programme fait appel au sous-programme IVPRK de la librairie IMSL.

Enfin, la valeur des paramètres à chaque étape du calcul est stockée dans un fichier de résultat nommé au début du calcul par l'utilisateur.

V.2.3. Sous-Programme Fonctions (FCN)

Le sous-programme FCN situé à la suite du programme principal permet de stocker le système d'équations différentielles. Les équations sont explicitées dans le paragraphe précédent décrivant le modèle mathématique.

Le sous-programme module permet de définir les variables utilisées à la fois dans le sous-programme FCN et le programme principal.

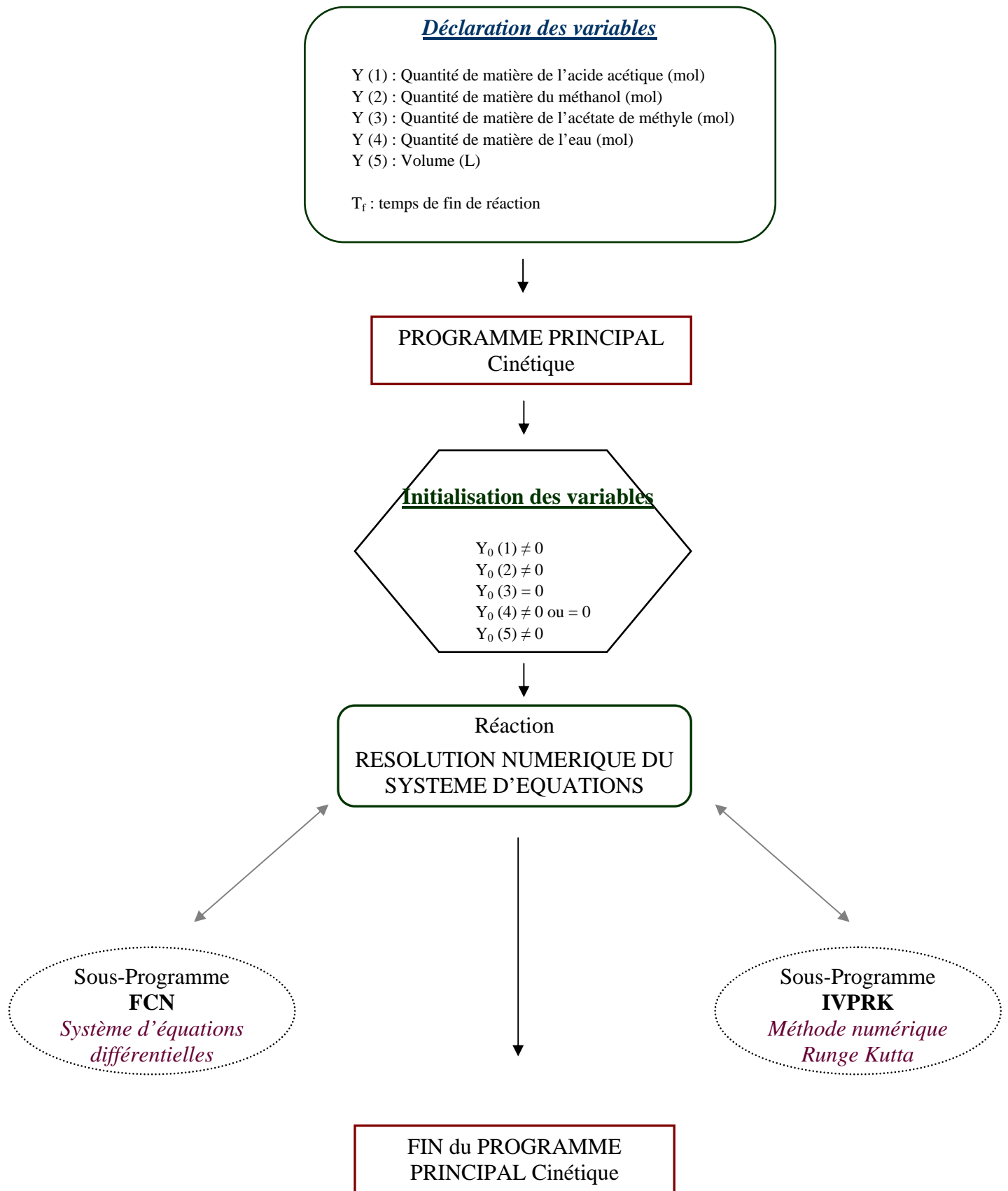


Figure 2.13. Organigramme du programme de simulation.

V.3. Méthode numérique de Runge-Kutta

V.3.1. Rappels théoriques

La méthode de Runge Kutta est une méthode permettant l'intégration numérique d'une équation différentielle du premier ordre à conditions initiales, de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y(t)}{\partial t} = f(y,t) \quad [2.19] \\ y(0) = y_0 \quad [2.20] \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Avec } f(y,t) \text{ fonction de } y \text{ et de } t. \text{ La seconde} \\ \text{équation représente la condition initiale sans} \\ \text{laquelle la solution de l'équation différentielle ne} \\ \text{peut être évaluée} \end{array}$$

La version utilisée dans le programme de simulation est la méthode d'ordre 4. Elle est définie par le jeu de cinq équations :

$$k_1 = \Delta t \cdot f(t_k, y_k) \quad [2.21]$$

$$k_2 = \Delta t \cdot f\left(t_k + \frac{1}{2} \Delta t, y_k + \frac{1}{2} k_1\right) \quad [2.22]$$

$$k_3 = \Delta t \cdot f\left(t_k + \frac{1}{2} \Delta t, y_k + \frac{1}{2} k_2\right) \quad [2.23]$$

$$k_4 = \Delta t \cdot f(t_k + \Delta t, y_k + k_3) \quad [2.24]$$

La formule de récurrence est alors définie par la relation :

$$y_{k+1} = y_k + \frac{1}{6} k_1 + \frac{1}{3} k_2 + \frac{1}{3} k_3 + \frac{1}{6} k_4 \quad [2.25]$$

V.3.2. Sous-programme IVPRK

Le sous-programme IVPRK appartient à la librairie IMSL et permet de résoudre le système d'équations différentielles par utilisation de la méthode numérique de Runge Kutta. Un certain nombre d'arguments doivent être pris en compte dans le programme principal afin de faciliter l'interaction entre celui-ci et la librairie IMSL.

V.4. Validation du modèle

Afin de valider le modèle, une comparaison a été faite entre les résultats expérimentaux et les courbes obtenues par simulation. Les conditions opératoires relatives aux expériences utilisées, sont résumées dans le tableau suivant :

	Tr [K]	V _{H₂SO₄} [mL]
Expérience n°1	321,16	10,0
Expérience n°2	326,16	10,0
Expérience n°3	330,16	10,0

Tableau 2.7. Expériences en mode isotherme utilisées pour la validation du programme de simulation du modèle cinétique (Galvan et al., 1996).

Pour chaque expérience, les profils de concentration relatifs aux quatre constituants de la réaction ont été tracés : les courbes lissées correspondent aux résultats de la simulation et les symboles isolés ont été extraits des résultats expérimentaux.

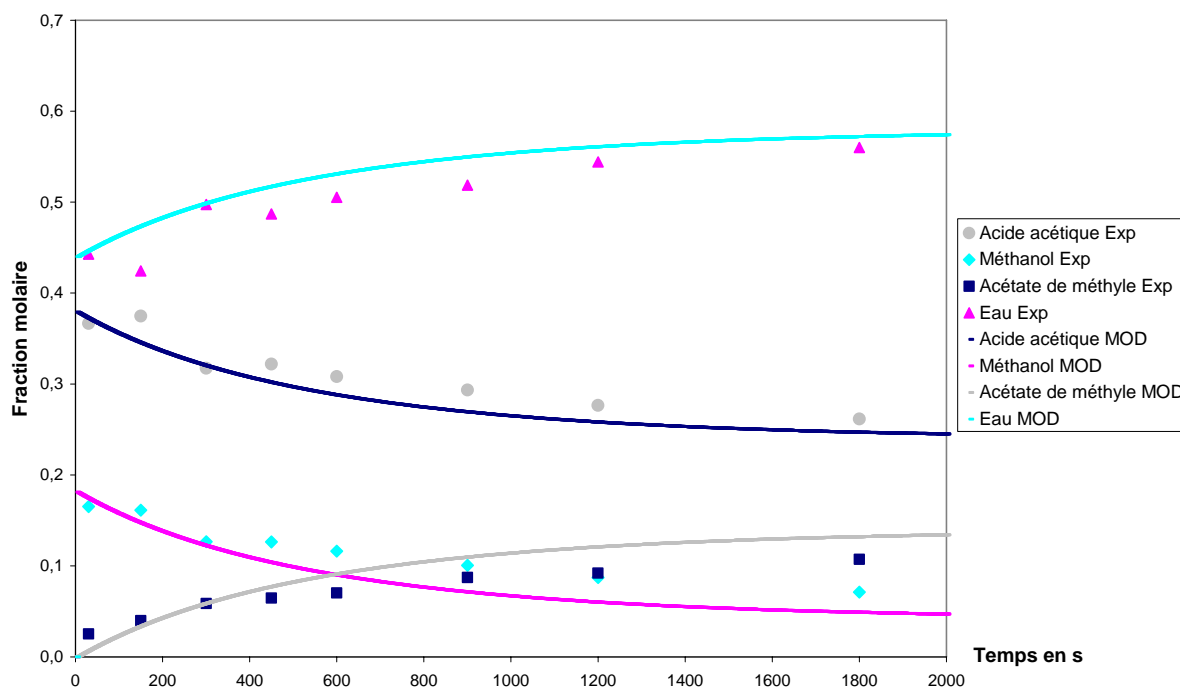


Figure 2.14. Profils de conversion pour la réaction d'estérification de l'acétate de méthyle, expérience n°1 (tableau 2.7) : courbes de simulation (MOD) et données expérimentales (Exp).

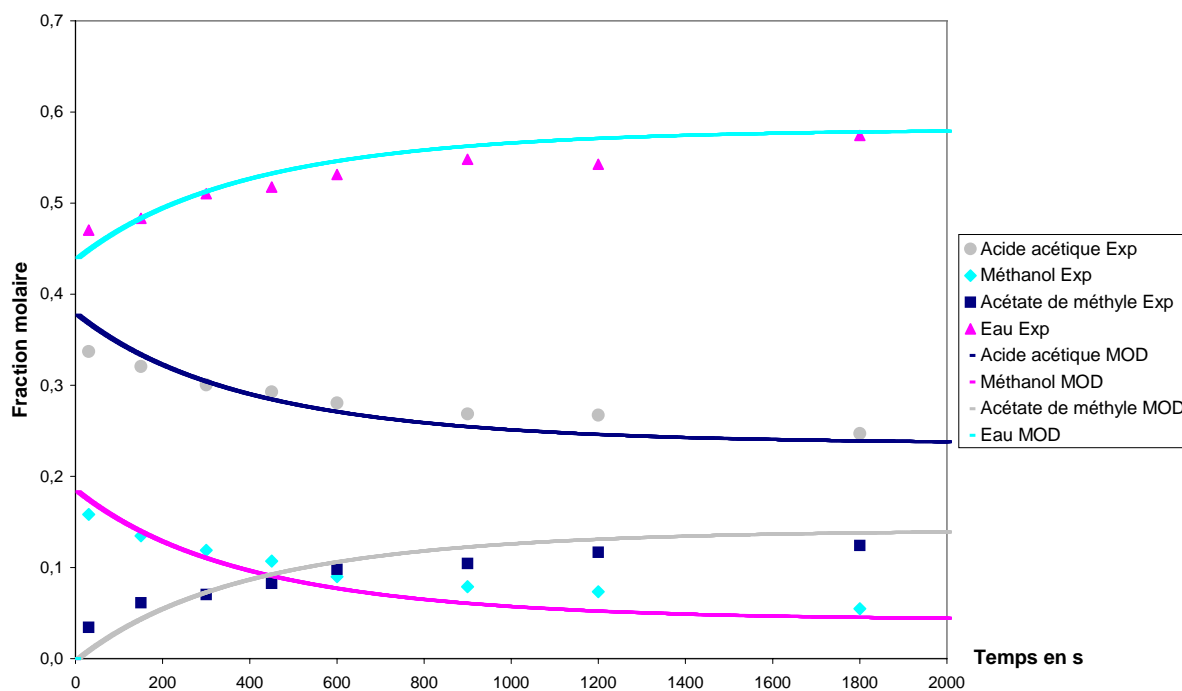


Figure 2.15. Profils de conversion pour la réaction d'estérification de l'acétate de méthyle, expérience n°2 (tableau 2.7) : courbes de simulation (MOD) et données expérimentales (Exp)

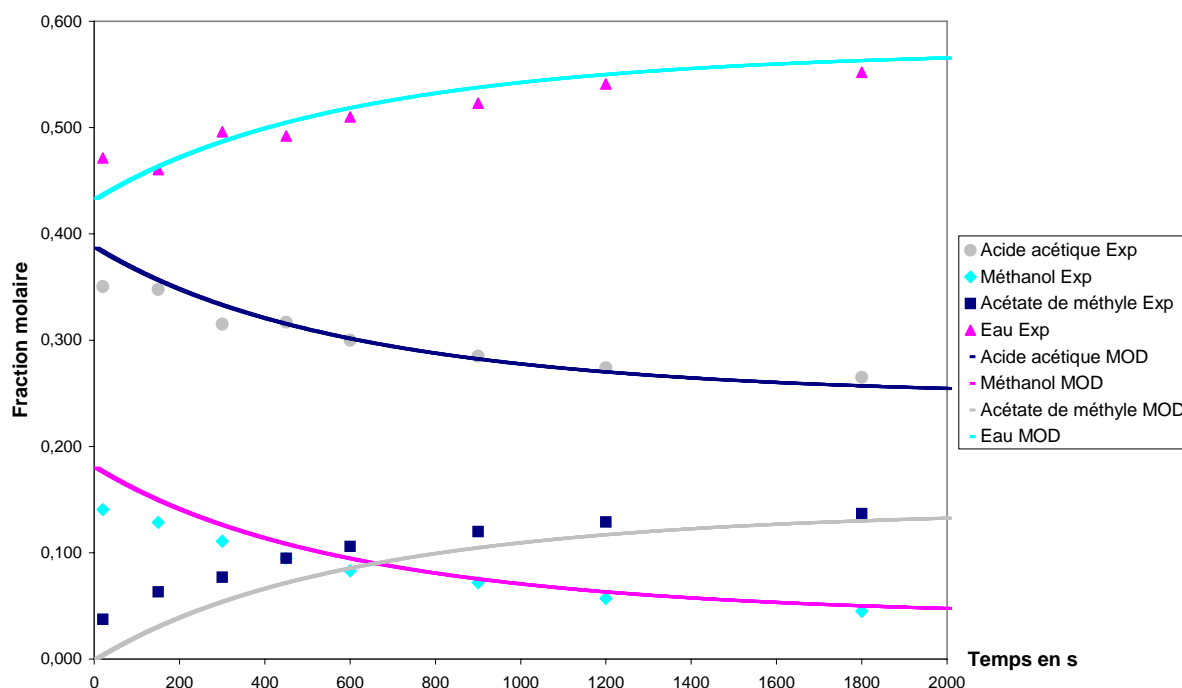


Figure 2.16. Profils de conversion pour la réaction d'estérification de l'acétate de méthyle, expérience n°3 (tableau 2.7) : courbes de simulation (MOD) et données expérimentales (Exp)

Les figures ci-dessus montrent une bonne adéquation entre les points expérimentaux et ceux obtenus par simulation. Le modèle cinétique, mis au point pour la modélisation de la réaction d'estérification en mode discontinu est donc parfaitement validé sur les expériences menées sur le réacteur discontinu.

VI. Conclusion

Ce chapitre nous a tout d'abord permis de présenter la réaction d'estérification de l'acétate de méthyle par le méthanol en présence d'acide sulfurique dans un réacteur discontinu. Nous avons ensuite détaillé les méthodes d'analyse qui nous ont permis de déterminer les profils de concentration des constituants de cette réaction.

A partir de ces analyses, nous avons vérifié l'effet de la température et de la quantité de catalyseur sur la cinétique de la réaction. La vitesse de la réaction augmente en fonction de ces deux paramètres.

D'autre part, un programme de simulation a été développé afin de valider un modèle cinétique.

La comparaison des résultats obtenus expérimentalement avec ceux de la simulation permet de confirmer la pertinence du modèle cinétique développé. Ce dernier, va nous permettre par la suite de générer une large base de données que nous allons utiliser pour modéliser la réaction d'estérification par les réseaux de neurones.

CHAPITRE 3

MISE EN OEUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO- CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

CHAPITRE 3.

MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

I.	INTRODUCTION.....	75
II.	RAPPEL DU PRINCIPE DES RESEAUX DE NEURONES.....	76
III.	MODELISATION DE LA REACTION D'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES	76
III.1.	Elaboration des bases de données	78
III.1.1.	Plan d'expériences :	79
III.1.2.	Matrice d'expériences.....	80
III.1.3.	Base d'apprentissage	81
III.1.4.	Base de test.....	82
III.2.	Détermination de la structure du modèle neuronal	85
III.2.1.	Période d'échantillonnage	85
III.2.2.	Nombre de points	88
III.3.	Structure du réseau de neurones.....	91
III.3.1.	Réseau de neurones avec quatre sorties	91
III.3.2.	Réseau de neurones avec une seule sortie.....	92
III.3.3.	Nombre de neurones de la couche cachée.....	94
III.4.	Validation du modèle neuronal développé.....	99
III.4.1.	Courbes de validation générées par simulation.....	100
III.4.2.	Courbes de validations expérimentales	103
IV.	APPRENTISSAGE BRUTE.....	104
V.	CONCLUSION	107

I. Introduction

La recherche de conditions de fonctionnement optimisées passe par une modélisation du procédé étudié. Dans le cas de synthèses chimiques, le problème principal provient de la difficulté à obtenir un modèle représentant la transformation chimique en fonction des conditions opératoires. Dans la littérature, des approches de modélisation par des modèles de représentation ont été proposées. L'hypothèse de base est généralement qu'il s'agit de réactions dont la vitesse obéit à une loi de type loi d'Arrhénius, c'est-à-dire activée exponentiellement par la température et influencée par les concentrations des réactifs selon des ordres à déterminer.

Si cette approche a fourni des résultats intéressants dans le cas de réaction en milieu solvant dilué, on observe que lorsque l'on veut changer de mode de production et en particulier passer à un mode intensifié avec concentration des réactifs et introduction d'un catalyseur, ce type d'approche n'est plus suffisant. Dans ce travail, nous proposons une autre démarche qui consiste à développer un réseau de neurones pour estimer l'évolution des réactifs et des produits d'une synthèse à partir des concentrations initiales et des conditions opératoires. Pour valider la démarche, nous avons choisi de l'appliquer à la réaction d'estérification du méthanol par l'acide acétique.

Ce chapitre est organisé de la façon suivante : un premier paragraphe décrit l'élaboration des bases d'apprentissage et de test, une deuxième partie développe le réseau de neurones utilisé dans cette étude. Une troisième partie présente des résultats obtenus, puis certaines conclusions et perspectives sont développées.

II. Rappel du principe des réseaux de neurones

Un réseau de neurones peut être considéré comme un modèle mathématique de traitement réparti composé de plusieurs éléments de calcul non linéaire (neurone) opérant en parallèle et connectés entre eux par des poids. De nombreux procédés (Chouai A. et al., 2000 ; Fakhr-Eddine K. et al., 2000 ; Delgrange N. et al. 1998) ont pu être modélisés par des réseaux neurones avec des résultats satisfaisants dans le but de mettre en place des stratégies de conduite optimale (Fakhr-Eddine K. et al., 2000 ; Delgrange N. et al. 1998).

La mise en œuvre de réseaux de neurones comporte deux phases : une phase d'apprentissage et une phase d'opération. Le problème de l'apprentissage, par un réseau de neurones, d'une fonction entrée-sortie à partir d'un ensemble d'exemples, est équivalent à un problème de synthèse d'une mémoire associative qui retrouve la sortie appropriée pour une entrée présentée et procède à une généralisation lorsqu'il s'agit d'une nouvelle entrée. En d'autres termes, un réseau de neurones peut être assimilé à une fonction non linéaire (assez complexe) reliant les sorties aux entrées. La phase d'apprentissage n'est autre que l'identification des paramètres de cette fonction (poids du réseau) telle que les sorties calculées par le réseau soient le plus proche possible de celles observées (valeurs cibles).

En général, l'apprentissage se fait sur une période relativement longue et comporte quatre étapes de calcul :

1. Initialisation des poids de réseau.
2. Présentation du vecteur d'entrée et propagation de ce dernier vers la couche de sortie du réseau (calcul des sorties par le réseau).
3. Calcul de l'erreur entre sorties calculées et observées.
4. Calcul du vecteur de correction. A partir des valeurs de l'erreur, on détermine alors la correction à apporter aux poids des connexions entre les neurones.

III. Modélisation de la réaction d'estérification par réseaux de neurones

Dans le cas de transformations chimiques, la littérature propose différents types d'approches en utilisant les concentrations des réactifs et produits ou les avancements des

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

réactions (Molga E.J., 2003). Dans le cas où l'on part du principe que l'on ne connaît pas la stoechiométrie, il nous a semblé plus judicieux de ne considérer que les concentrations.

Le bilan de matière au sein du réacteur s'écrit comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_i}{dt} = r_i(t) \cdot V \quad [3.1] \\ \frac{dV \cdot C_i}{dt} = r_i(t) \cdot V \quad [3.2] \\ \frac{dC_i}{dt} = r_i(t) \quad [3.3] \\ r_i(t) = f(T, Q_{cat}, C_i(t)) \quad [3.4] \end{array} \right.$$

Avec,	
$N_i(t)$: Quantité de matière de (i) (mol)
C_i	: Concentration de (i) ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
$V(t)$: Volume du milieu réactionnel (m^3)
$r_i(t)$: Vitesse de réaction calculée par le réseau ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)

A partir de cette analyse, le réseau de neurones développé pour estimer l'évolution de l'estérification du méthanol par l'acide acétique à partir des conditions opératoires initiales comprend 6 entrées : Température, Quantité de catalyseur et Concentrations respectives de l'acide, du méthanol, de l'acétate de méthyle et de l'eau. De façon globale, le modèle établi doit permettre de déterminer les quatre sorties que sont les concentrations de l'acide, du méthanol, de l'acétate et de l'eau obtenues après un temps équivalent à la période d'échantillonnage. Ainsi l'architecture globale peut se traduire par le schéma de la figure 3.1.

Nous proposons dans ce chapitre deux architectures très différentes :

- ✓ La première teste le problème de façon directe avec un réseau à 6 entrées et 4 sorties.
- ✓ La deuxième consiste à élaborer quatre réseaux comportant chacun une seule sortie puis à associer ces quatre réseaux lors de l'exécution.

Dans tous les cas, le nombre de neurones dans la couche cachée a été déterminé pendant la phase d'apprentissage. En pratique, ce nombre a été déterminé de façon empirique, par essais successifs jusqu'à l'obtention de performances satisfaisantes.

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

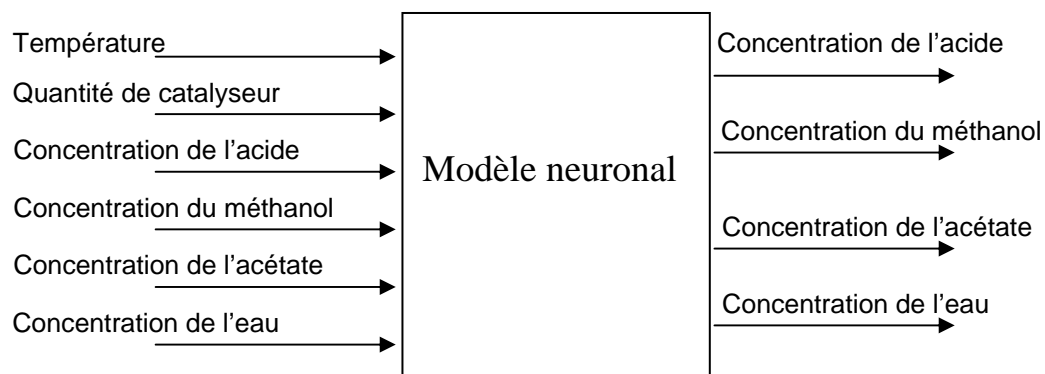


Figure 3.1. Schéma simplifié du réseau de neurones non bouclé étudié.

Trois bases de données ont été utilisées pour le développement et la validation du réseau :

- ✓ Une base d'apprentissage et une base de test permettent d'effectuer l'apprentissage du réseau. La première sert à trouver un jeu de poids optimisés et la deuxième a pour objectif de valider les poids optimisés et d'éviter le surapprentissage.
- ✓ Une base de généralisation servant à exécuter le réseau de neurones et à tester sa capacité de généralisation.

III.1. Elaboration des bases de données

Le modèle décrit précédemment doit permettre de simuler la réaction d'estérification selon plusieurs conditions expérimentales pour différentes concentrations initiales. La température varie entre 50 et 80 °C et la quantité de catalyseur de 5 à 10 mL.

En fonction des conditions opératoires exploitées au cours des expériences (voir chapitre 2), nous avons choisi les gammes de variation suivantes :

T_{température} [°C]		Q_{catalyseur} [mL]		C_{acide} [mol.L ⁻¹]		C_{méthanol} [mol.L ⁻¹]		C_{eau} [mol.L ⁻¹]	
Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
50	80	5	10	8	15	0,5	11	0	12

Tableau 3.1. Domaine de variations des entrées du réseau de neurones développé.

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

Les données sont générées en utilisant le modèle cinétique présenté dans le chapitre 2. Pour être proche des conditions expérimentales que l'on peut retrouver dans un laboratoire, nous avons utilisé les hypothèses suivantes :

- ✓ Chaque expérience est caractérisée par les concentrations initiales des quatre composés
- ✓ Chaque expérience est isotherme et se déroule en mode batch.
- ✓ Chaque expérience est réalisée avec une quantité initiale de catalyseur, données en mL, d'acide sulfurique pour un litre de milieu réactionnel.

A partir de ces conditions, nous simulons l'expérience avec le modèle utilisant la cinétique type Arrhénius présentée dans le chapitre 2 et nous obtenons l'évolution des quatre composés au cours du temps.

III.1.1. Plan d'expériences :

Comme nous l'avons évoqué précédemment, pour pouvoir effectuer l'apprentissage, il faut disposer de données. Celles-ci doivent être en nombre suffisant, et être suffisamment représentatives des données qui seront présentées au modèle que nous cherchons à développer lors de son utilisation.

La réaction d'estérification que nous voulons modéliser dépend de nombreux facteurs. Afin de couvrir le domaine expérimental tout en limitant le nombre d'expériences prises en compte par l'apprentissage, nous avons choisi d'utiliser un plan d'expérience.

Pour construire un plan d'expériences nous avons utilisé le logiciel NemrodW (Mathieu D., Phan-Tan-LUU R.). Ce dernier permet l'étude :

- ✓ d'un grand nombre de facteurs (criblage), qui sont des variables indépendantes naturelles dont l'expérimentateur peut directement modifier la valeur ou la modalité.
- ✓ des effets des facteurs (principaux et interactions),
- ✓ dans un domaine expérimental (surface de réponse). En effet, la méthodologie des surfaces de réponse est utilisée afin de quantifier les relations entre une ou plusieurs réponses expérimentales et un groupe de facteurs. Ces derniers doivent être des variables quantitatives continues.
- ✓ de l'analyse en Composante Principale (ACP).

III.1.2. Matrice d'expériences

La matrice d'expériences est constituée par l'ensemble des expériences exprimées avec les variables codées. Le logiciel NemrodW propose plusieurs types de matrices d'expériences. Le choix des matrices dépend essentiellement des critères suivants :

- ✓ Le nombre de facteurs : il est compris entre 2 et 8.
- ✓ La forme du domaine d'étude (sphérique ou cubique). Ce dernier désigne la portion du domaine expérimental où l'on pense que se trouvent les informations que l'on recherche. Dans le cas de facteurs continus, il est défini par les valeurs extrêmes des facteurs et la forme du domaine. Dans le cas de facteurs qualitatifs, il est défini par la liste des différents états ou niveaux que peuvent prendre ces facteurs.
- ✓ Le type de modèle : polynomial de degré 1, degré 2 ou particulier.

Le plan d'expériences que nous cherchons à construire va permettre de déterminer les conditions expérimentales pour différentes concentrations initiales

Puisque la quantité d'acétate de méthyle est initialement nulle, elle ne constitue pas un facteur de notre plan d'expériences. Donc ce dernier peut se réduire essentiellement à quatre facteurs : la température (°C), la quantité de catalyseur (mL), la quantité d'acide et d'eau (en mol). La quantité de méthanol (mol) à ajouter est calculée en fonction de celle de l'acide acétique et de l'eau, pour avoir un volume constant d'un litre, suivant la formule suivante :

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{1000 - \left(\left(n_{\text{acide}} \cdot \frac{M_{\text{acide}}}{\rho_{\text{acide}}} \right) + \left(n_{\text{eau}} \cdot \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} \right) \right)}{\frac{M_{\text{méthanol}}}{\rho_{\text{méthanol}}}} \quad [3.5]$$

M_i et ρ_i étant les masses molaires et volumiques du constituant (i) (Tableau 3.2).

Acide Acétique		Méthanol		Acétate de méthyle		Eau		Acide sulfurique	
M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)
60,05	1,04	32,04	0,79	74,08	0,93	18,00	1,00	98,07	1,84

Tableau 3.2. Masse molaire et volumique des constituants de la réaction d'estérification.

Avec quatre facteurs et un domaine sphérique, le logiciel utilisé propose des modèles empiriques polynomiaux de complexité variable pour modéliser la relation entre la réponse et

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

les facteurs. La matrice d'expériences choisie, qui utilise un modèle polynomial du second degré, est de type hybride. Le nombre de niveaux pour les quatre facteurs étudiés est égal à cinq.

Le modèle hybride comporte alors 16 expériences qui se répartissent suivant le tableau suivant :

N° EX	X1	X2	X3	X4
1	0,00	0,00	0,00	1,00
2	-0,54	-0,54	-0,54	0,32
3	0,54	-0,54	-0,54	0,32
4	-0,54	0,54	-0,54	0,32
5	0,54	0,54	-0,54	0,32
6	-0,54	-0,54	0,54	0,32
7	0,54	-0,54	0,54	0,32
8	-0,54	0,54	0,54	0,32
9	0,54	0,54	0,54	0,32
10	-0,82	0,00	0,00	-0,56
11	0,82	0,00	0,00	-0,56
12	0,00	-0,82	0,00	-0,56
13	0,00	0,82	0,00	-0,56
14	0,00	0,00	-0,82	-0,56
15	0,00	0,00	0,82	-0,56
16	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau 3.3. Matrice d'expérience hybride avec quatre facteurs et cinq niveaux pour chaque facteur.

III.1.3. Base d'apprentissage

Pour la base d'apprentissage, les facteurs X1, X2, X3 et X4 correspondent respectivement à la quantité d'acide acétique (mol), d'eau (mol), d'acide sulfurique (mL) et la température (K).

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

La quantité du méthanol utilisée lors de la réaction est calculée à partir des quantités d'acide et d'eau données par ce tableau suivant la relation présentée précédemment.

En utilisant les variations des quatre facteurs présentées dans le tableau 3.1 et en calculant la quantité du méthanol pour ajuster un volume de réaction égal à un litre, nous obtenons la matrice suivante :

<i>Nom</i>	Q_{Acide} [mol]	$Q_{Méthanol}$ [mol]	Q_{Eau} [mol]	$Q_{Catalyseur}$ [mL]	$T_{température}$ [°C]
CC1	11,50	5,77	6,00	7,50	80,00
CC2	9,19	10,79	2,04	5,85	66,55
CC3	13,80	4,26	2,04	5,85	66,55
CC4	9,19	7,27	9,95	5,85	66,55
CC5	13,80	0,75	9,95	5,85	66,55
CC6	9,19	10,79	2,04	9,14	66,55
CC7	13,80	4,26	2,04	9,14	66,55
CC8	9,19	7,27	9,95	9,14	66,55
CC9	13,80	0,75	9,95	9,14	66,55
CC10	8,00	10,72	6,00	7,50	48,62
CC11	15,00	0,82	6,00	7,50	48,62
CC12	11,50	8,44	0,00	7,50	48,62
CC13	11,50	3,10	12,00	7,50	48,62
CC14	11,50	5,77	6,00	5,00	48,62
CC15	11,50	5,77	6,00	10,00	48,62
CC16	11,50	5,77	6,00	7,50	60,00

Tableau 3.4. Matrice d'expériences utilisées pour la base d'apprentissage.

III.1.4. Base de test

Pour la base de test, les facteurs X1, X2, X3 et X4 correspondent respectivement à la température (K), la quantité d'acide acétique (mol), de l'eau (mol) et de l'acide sulfurique (mL).

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

Le même calcul fait précédemment est appliqué à cette nouvelle matrice d'expériences pour avoir la composition initiale des expériences utilisées pour la base de test. Ce qui se résume par le tableau suivant :

<i>Nom</i>	Q_{Acide} [mol]	$Q_{Méthanol}$ [mol]	Q_{Eau} [mol]	$Q_{Catalyseur}$ [mL]	$T_{température}$ [°C]
CT1	11,50	5,77	6,00	10,00	65,00
CT2	9,19	10,79	2,04	7,98	55,11
CT3	9,19	10,79	2,04	7,98	74,88
CT4	13,80	4,26	2,04	7,98	55,11
CT5	13,80	4,26	2,04	7,98	74,88
CT6	9,19	7,27	9,95	7,98	55,11
CT7	9,19	7,27	9,95	7,98	74,88
CT8	13,80	0,75	9,95	7,98	55,11
CT9	13,80	0,75	9,95	7,98	74,88
CT10	11,50	5,77	6,00	5,29	50,00
CT11	11,50	5,77	6,00	5,29	80,00
CT12	8,00	10,72	6,00	5,29	65,00
CT13	15,00	0,82	6,00	5,29	65,00
CT14	11,50	8,44	0,00	5,29	65,00
CT15	11,50	3,10	12,00	5,29	65,00
CT16	11,50	5,77	6,00	7,00	65,00

Tableau 3.5. Matrice d'expériences utilisées pour la base de test.

Le domaine d'application est restreint par le minimum et le maximum de chaque variable, et correspond au domaine de validité du modèle neuronal. Pour chaque paramètre, un intervalle a été défini en fonction des valeurs observées. Ces valeurs min et max sont utilisées pour normer les valeurs brutes entre 0,1 et 0,9.

T [K]		Q catalyseur [mL]		Cacide [mol.L ⁻¹]		Cméthanol [mol.L ⁻¹]		Cacétate [mol.L ⁻¹]		Ceau [mol.L ⁻¹]	
Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
273	373	0	15	0	20	0	20	0	20	0	20

Tableau 3.6. Valeurs utilisées pour normer les variables du réseau de neurones.

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

L'ensemble des courbes correspondant à ces bases est présenté en Annexe 1.

Pour mieux visualiser les surfaces de réponse, nous avons tracé la variation de la concentration de l'acétate de méthyle en fonction de celle de l'acide acétique. Nous avons fait aussi de même pour voir la variation de l'eau en fonction du méthanol.

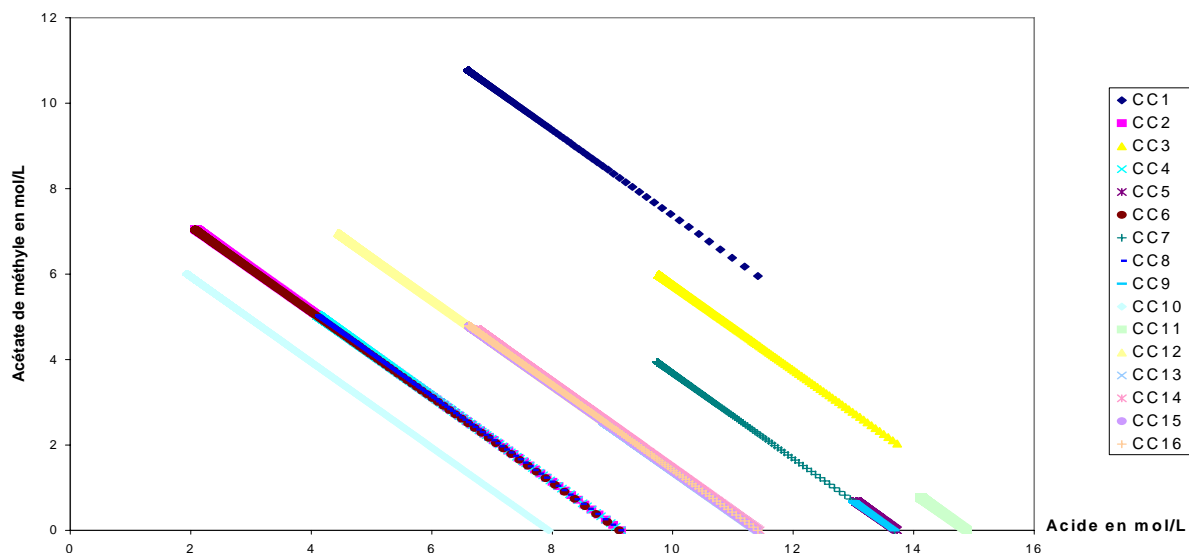


Figure.3.2. Concentration de l'acétate de méthyle en fonction de celle de l'acide acétique.

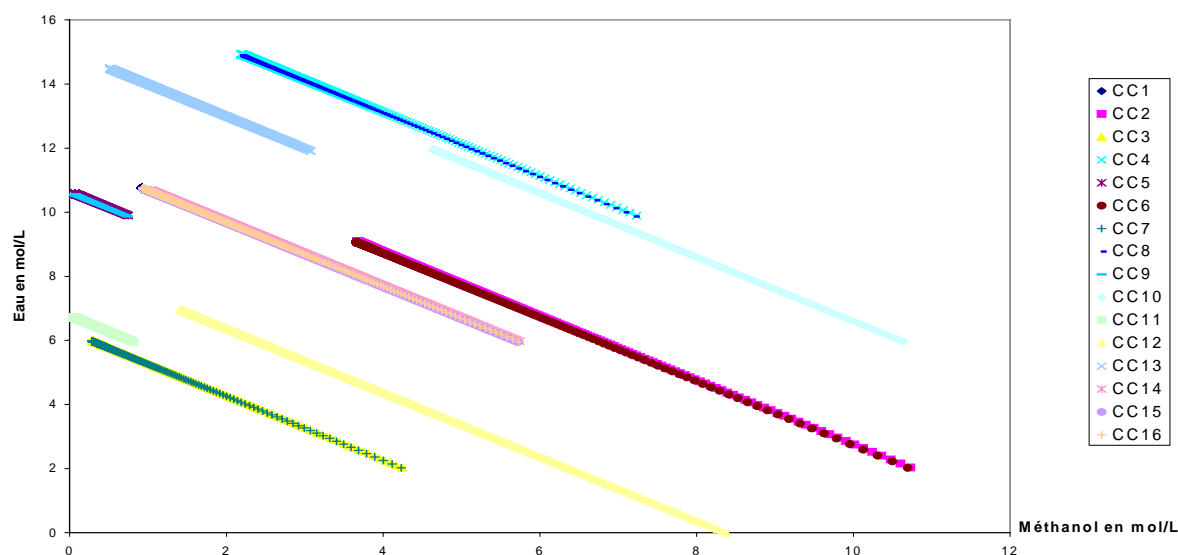


Figure 3.3. Concentration de l'eau en fonction de celle du méthanol.

A partir des figures 3.2 et 3.3, nous remarquons que le plan d'expériences utilisé pour générer les bases d'apprentissage et de test permet de couvrir l'ensemble du domaine de variation des entrées et des sorties du réseau (tableau 3.1).

III.2. Détermination de la structure du modèle neuronal

Dans ce qui suit, nous allons analyser l'influence de différents paramètres qui entrent en jeu lors de l'élaboration du réseau de neurones. A chaque fois, nous ne discuterons qu'un seul paramètre. La structure retenue pour le réseau sera présentée à la fin.

Les points important à évaluer sont les suivants :

- ✓ Choix de la période d'échantillonnage.
- ✓ Le nombre de points à prendre en compte en particulier par rapport au phénomène d'équilibre de la réaction.

De façon générale, l'apprentissage est réalisé en mode non bouclé sur un ensemble de points de type (entrées, sorties) de la forme ($[T, Q_{cat}, C_i(t)] ; [C_i(t+1)]$).

Ensuite la vérification du bon fonctionnement du modèle est faite en utilisant le modèle neuronal en mode bouclé. Dans ce cas, on ne donne que les conditions initiales et le modèle détermine l'ensemble de la courbe.

Dans tous les cas, les résultats obtenus en mode non bouclé sont très satisfaisants mais ne présentent pas d'intérêt par eux-mêmes. Aussi les commentaires sur l'efficacité du modèle obtenu sont réalisés sur l'utilisation en mode bouclé. En effet, c'est ce type de modèle que nous voulons pouvoir utiliser dans la suite de nos travaux pour la prédiction de l'évolution des espèces chimiques en fonction des conditions opératoires et du type de réacteur.

III.2.1. Période d'échantillonnage

Au départ, nous avons choisi une période d'échantillonnage égale à 2 secondes pour l'acquisition des données. Cette période a été définie car l'objectif est d'utiliser le modèle pour la simulation d'un réacteur piston continu dans lequel le temps de séjour sera limité. De plus, ce type de réacteur est généralement modélisé par une approche de type bacs en cascade, avec un temps de séjour par bac très court qui doit correspondre à la période d'échantillonnage.

Rapidement, nous nous sommes heurtés à un problème lié au nombre de points utilisé en phase d'apprentissage. Le nombre maximum de points de chaque courbe (600 points équivalent à 1200 s avec un $\Delta t = 2s$) à utiliser pour l'apprentissage du réseau est insuffisant pour représenter l'évolution de la réaction au cours du temps.

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

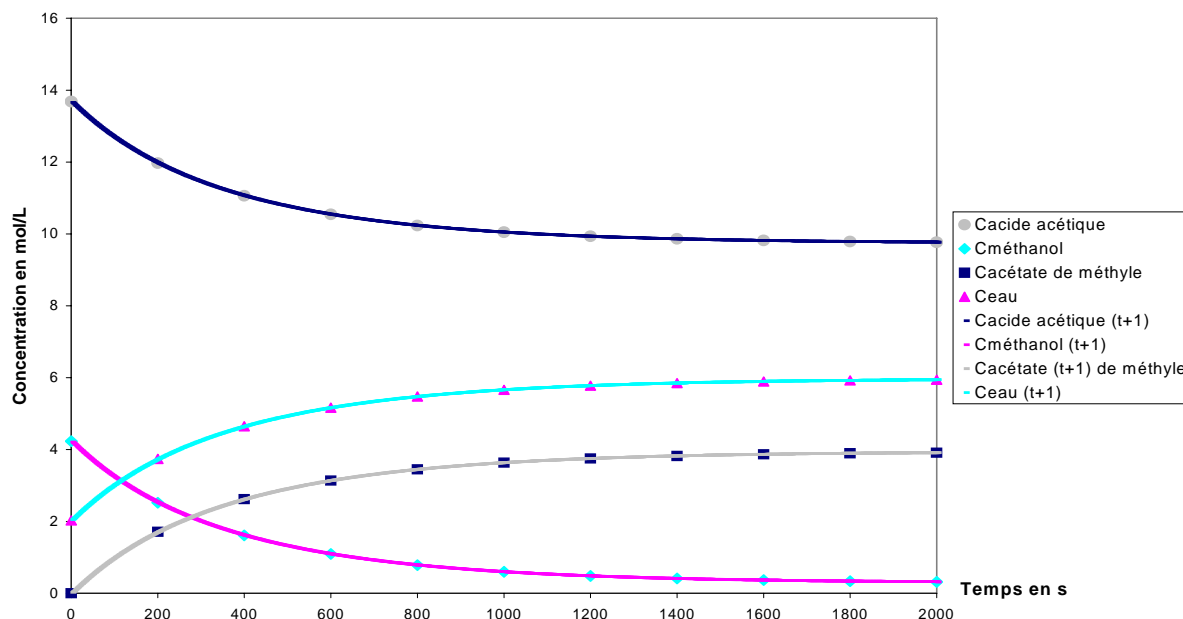


Figure 3.4. Estérification à 66,5°C avec 9,14 mL de catalyseur (CC7).

Comme nous le voyons sur ce graphe, à 1200 s nous sommes à la limite du temps de l'équilibre. Le nombre de points nécessaire pour l'apprentissage de cette courbe est de 1000 points (équivalent à 2000 s). Il faut ajouter à cela la lenteur des calculs et le nombre élevé d'itérations nécessaires pour obtenir un résultat.

D'après les figures ci-dessous (Figure 3.5 et 3.6) nous remarquons que le modèle neuronal ne reproduit pas parfaitement l'intégralité de chaque courbe, et ceci quelque soit le type de courbe, (issu de la base d'apprentissage ou de test).

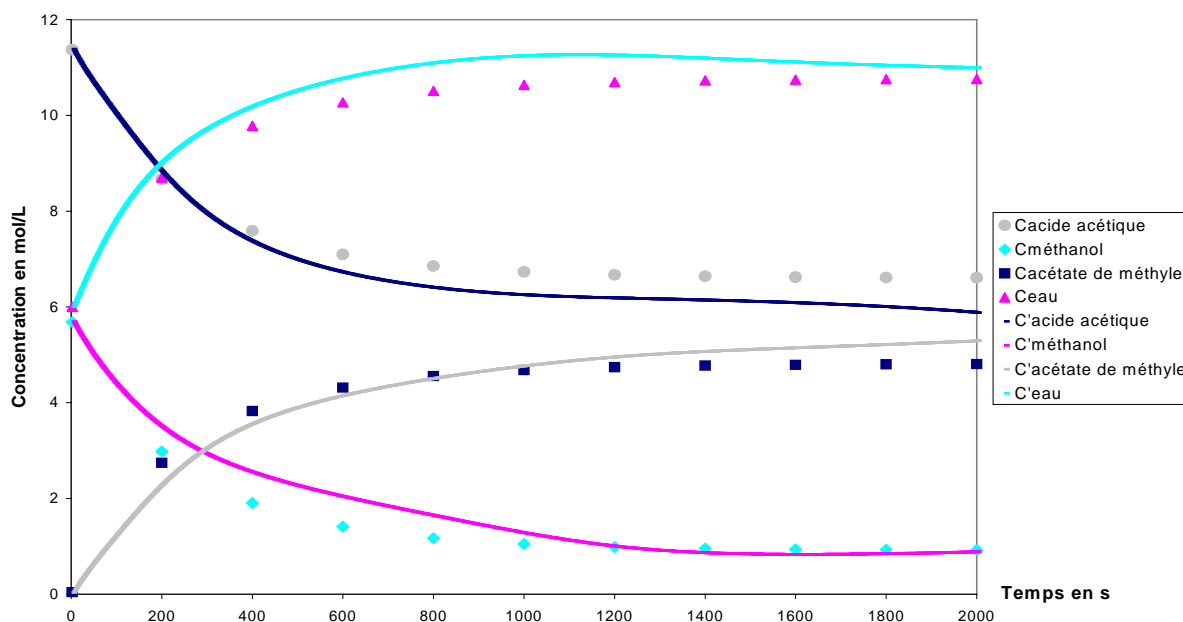


Figure 3.5. Estérification à 80°C avec 7,5 mL de catalyseur (CC1).

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

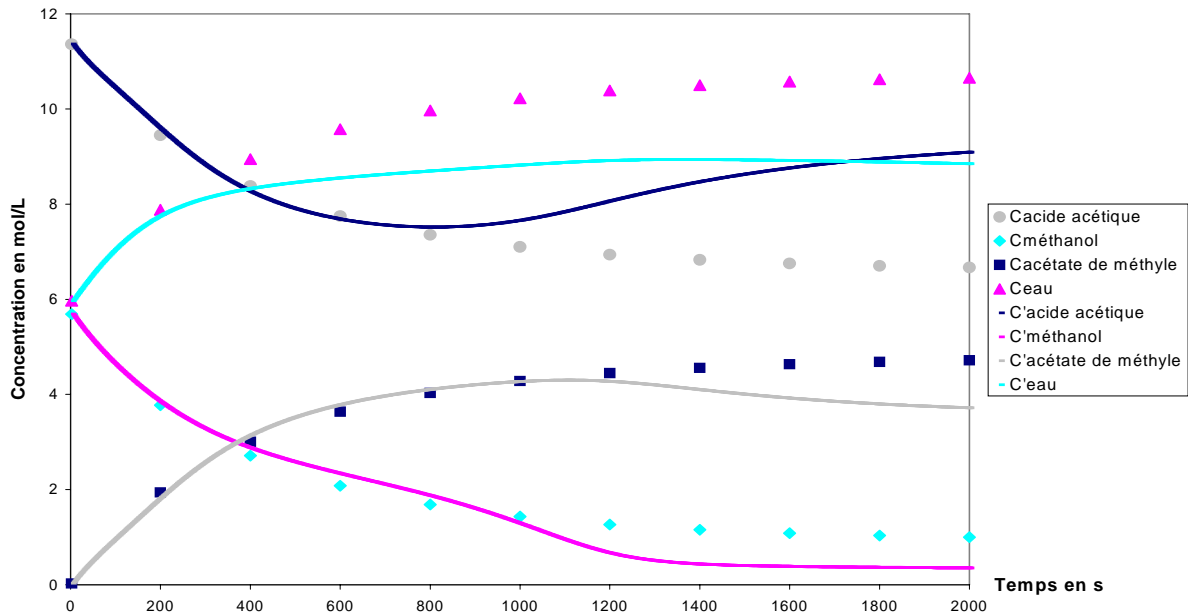


Figure 3.6. Estérification à 65°C avec 10 mL de catalyseur (CT1).

Pour intégrer lors de l'apprentissage du réseau de neurones toute la variation de la courbe, nous avons utilisé les données en conservant le temps d'acquisition $\Delta t = 2s$ mais en ne gardant qu'un point sur 5 pour faciliter le calcul. Nous avons alors besoin de 200 points pour couvrir une réaction d'estérification qui dure 2000 s.

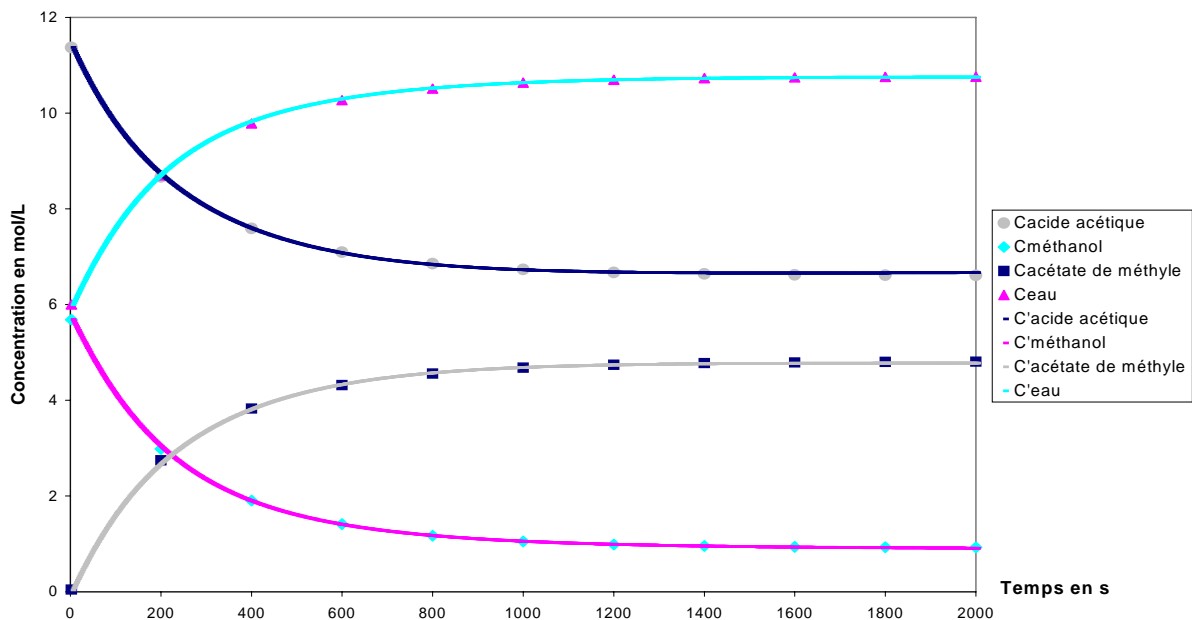


Figure 3.7. Estérification à 80°C avec 7,5 mL de catalyseur (CC1).

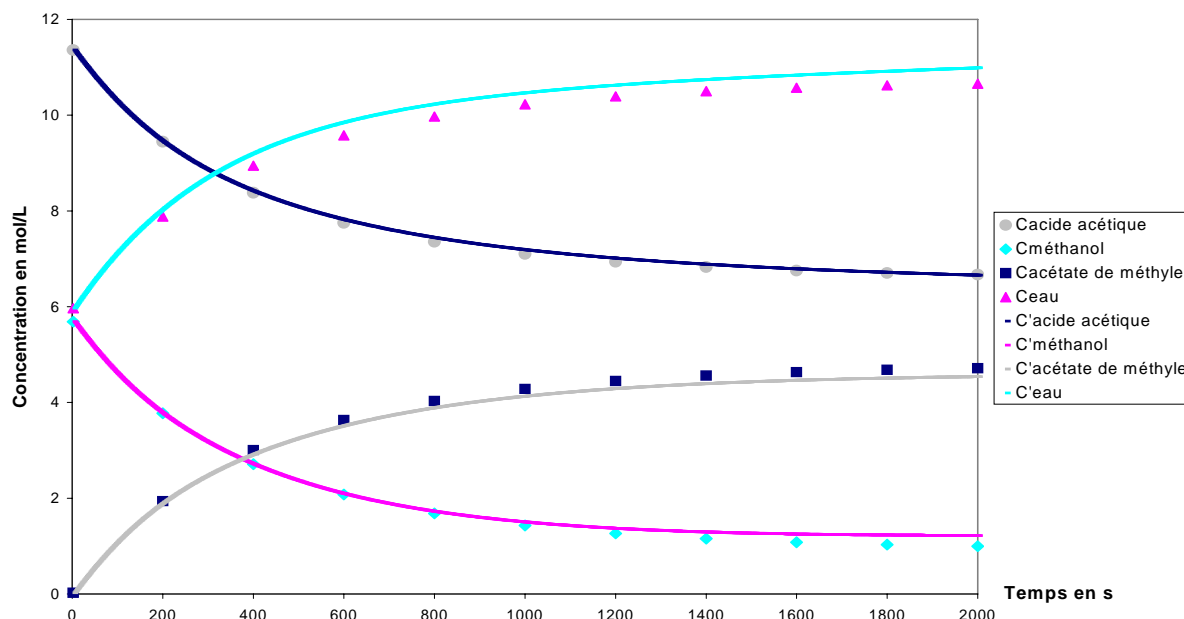


Figure 3.8. Estérification à 65°C avec 10 mL de catalyseur (CT1).

Nous remarquons alors que le réseau de neurone reproduit parfaitement l'allure de ces courbes et nous retenons alors cette période d'échantillonnage pour la suite de nos travaux.

III.2.2. Nombre de points

Le nombre de points, de chaque courbe, utilisé pendant la phase d'apprentissage a une forte influence sur l'élaboration du réseau et l'optimisation de son résultat. Pour un apprentissage efficace, il faut que ce nombre soit suffisant pour permettre au réseau de détecter toute la variation de la courbe.

La réaction d'estérification étant équilibrée, si l'on considère des temps de réactions trop longs, on risque de « sur-apprendre » la partie correspondante à l'équilibre au détriment de la phase purement réactionnelle.

Pour mettre ce problème en évidence, nous avons considéré deux types d'apprentissage tout en gardant le même nombre de neurones cachés. Dans le premier, nous avons utilisé 200 points (soit 2000 s) de chaque courbe d'apprentissage et de test et dans le deuxième 400 points (soit 4000 s).

Les résultats montrent que quelque soit le nombre de neurone dans la couche cachée, nous avons une meilleure génération de courbes avec le premier apprentissage. Les courbes ci dessous (figures 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12) montrent bien l'influence du nombre de points de

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

chaque courbe utilisée dans la base d'apprentissage ou de test sur l'élaboration du réseau de neurones.

A. Avec un nombre de points égal à 200 (soit 2000s)

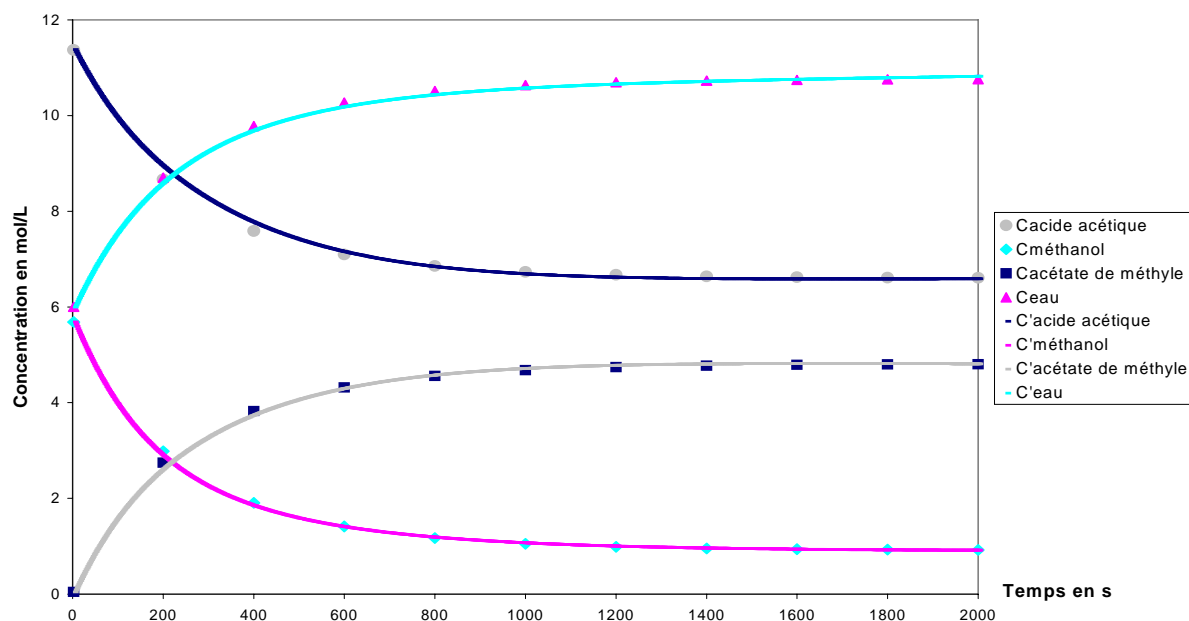


Figure 3.9. Estérification à 80°C avec 7,5 mL de catalyseur (CC1).

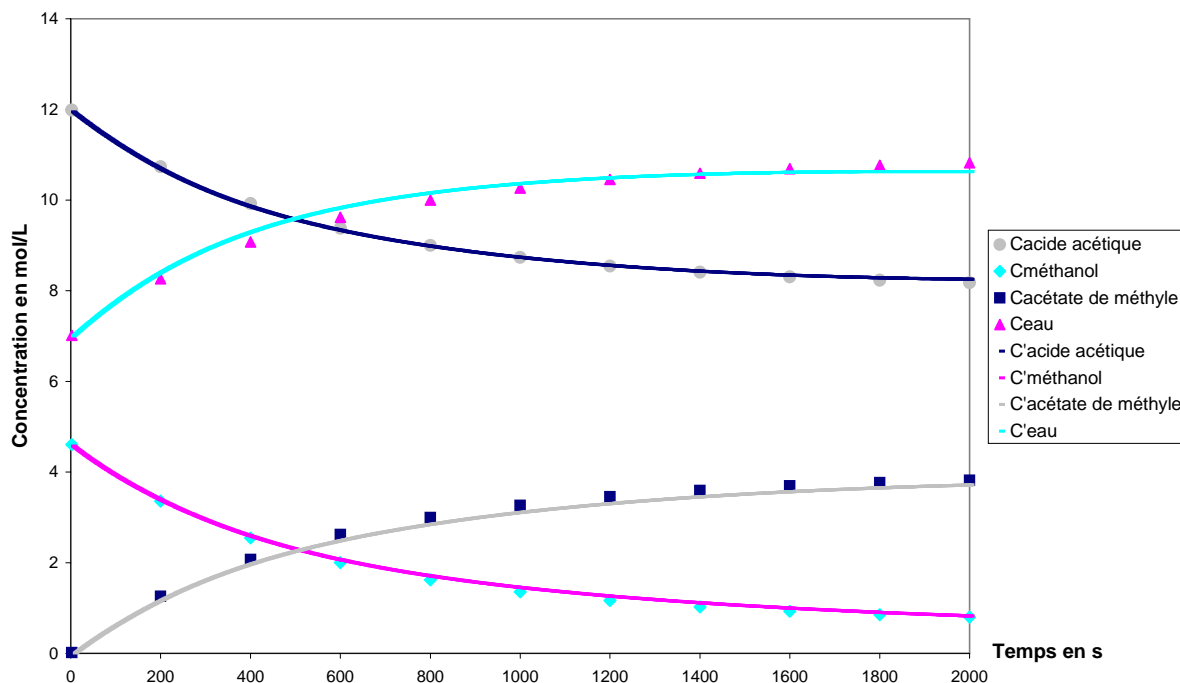


Figure 3.10. Estérification à 65°C avec 7 mL de catalyseur (CB4).

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

B. Avec un nombre de points égal à 400 (soit 4000 s)

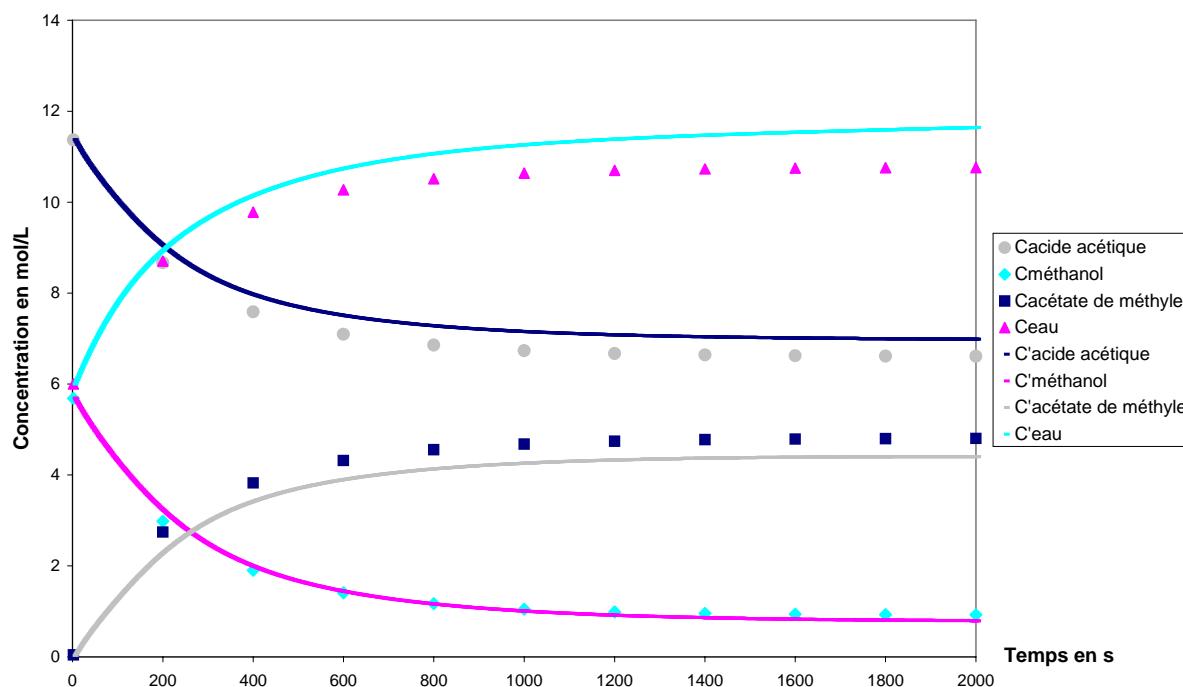


Figure 3.11. Estérification à 80°C avec 7,5 mL de catalyseur (CC1).

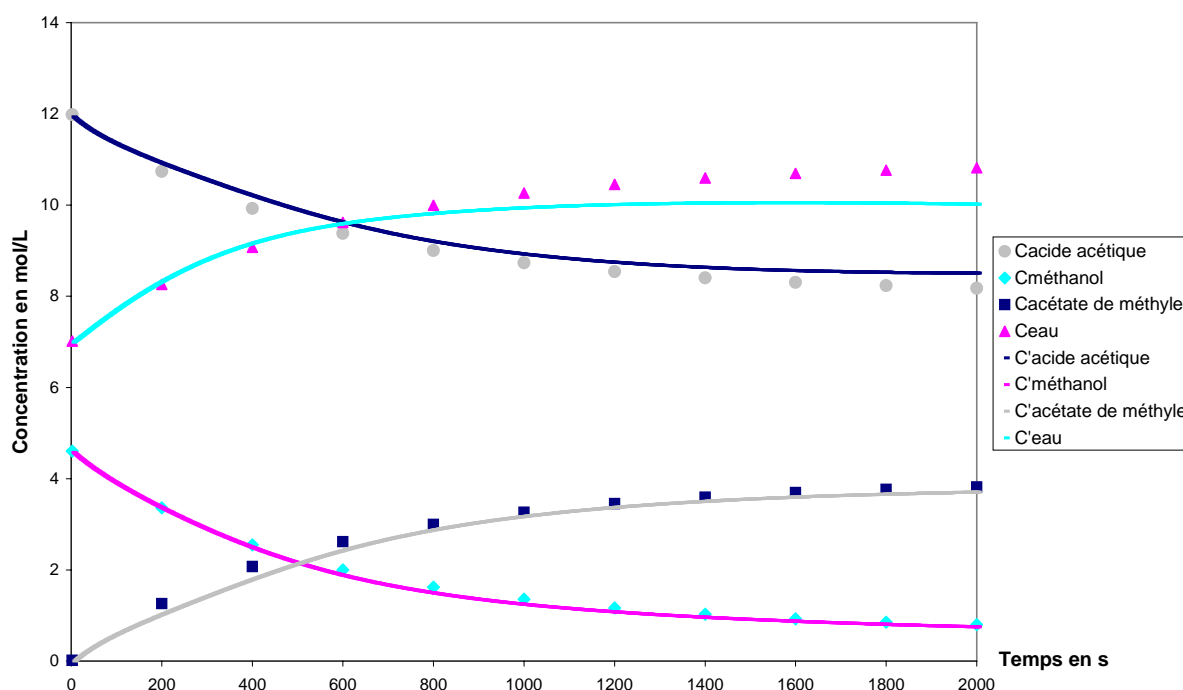


Figure 3.12. Estérification à 65°C avec 7 mL de catalyseur (CB4).

Les figures 3.9 et 3.11 et 3.10 et 3.12 correspondent à des conditions expérimentales identiques. Dans les deux cas, l'apprentissage réalisé à partir de 200 points (soit 2000 s) conduit à un réseau qui permet de simuler les courbes de façon plus précise.

Ainsi, à partir de plusieurs essais réalisés avec différents nombres de points, nous avons pu conclure que le meilleur résultat à retenir était celui où nous avons utilisé 200 points pour chaque courbe.

III.3. Structure du réseau de neurones

III.3.1. Réseau de neurones avec quatre sorties

Le réseau utilisé dans cette étude est constitué de trois couches. Le nombre de neurones dans la couche cachée n'est pas fixé à priori. Il est déterminé pendant l'apprentissage.

Les essais préliminaires ont montré que cette structure n'est pas stable même avec un grand nombre de neurones dans la couche cachée.

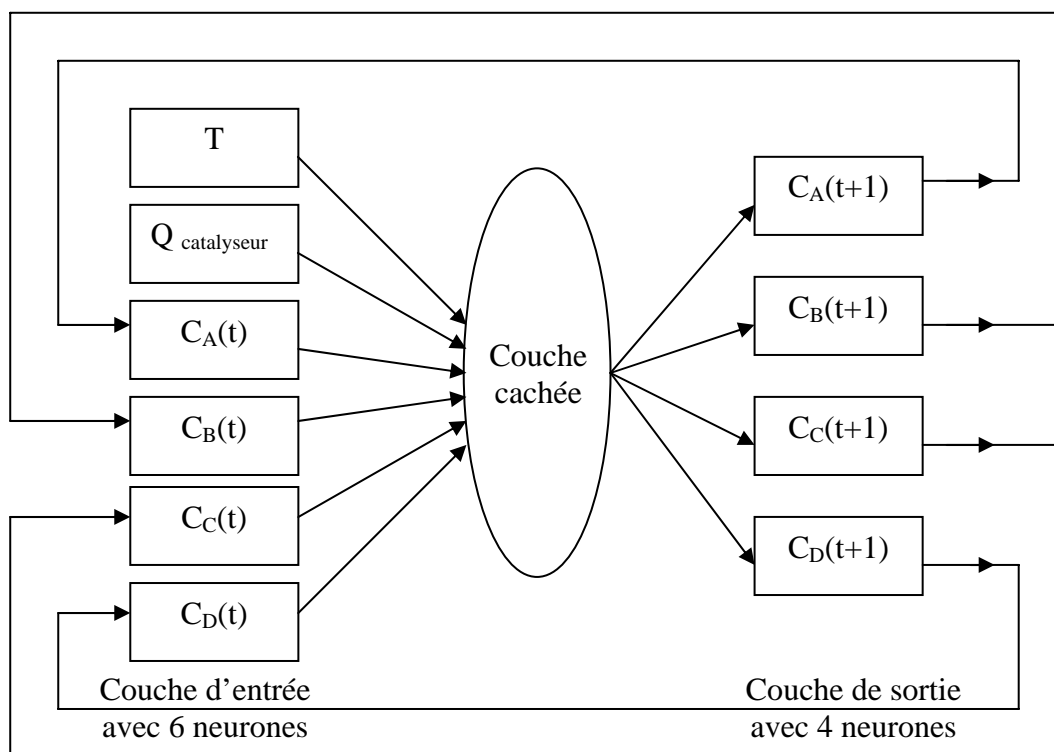


Figure 3.13. Réseau de neurone bouclé avec 6 entrées, une couche cachée et 4 sorties.

Les essais réalisés avec 8 neurones dans la couche cachée montrent que ce type de réseau n'arrive pas à reproduire une courbe utilisée dans la base d'apprentissage comme le montre la figure 3.14.

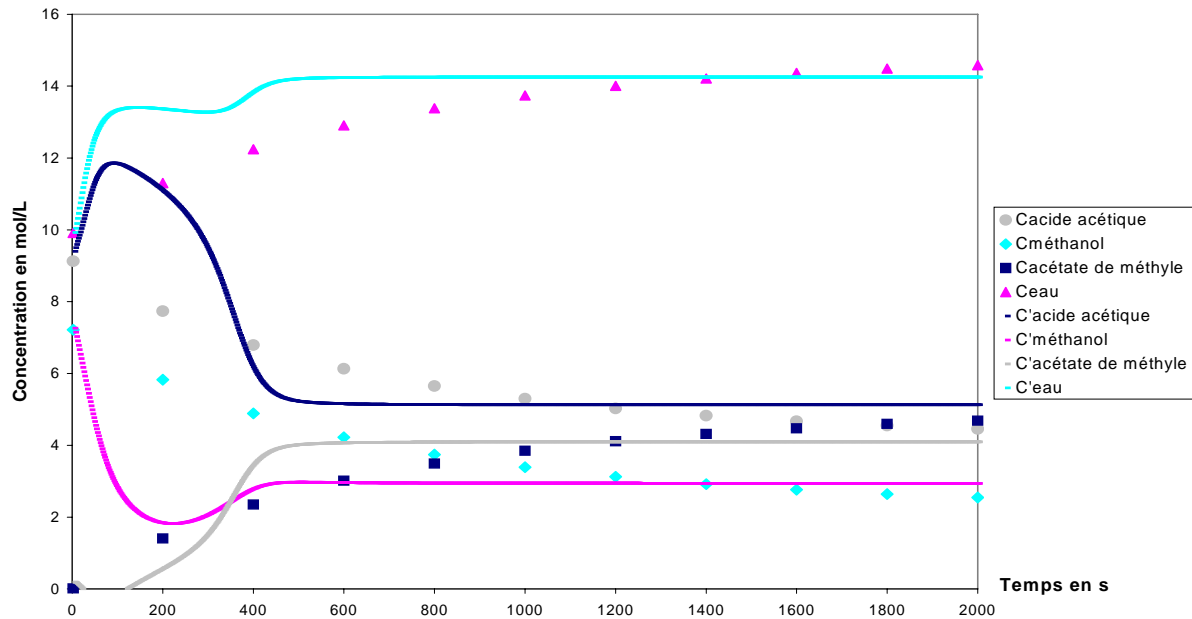


Figure 3.14. Estérification à 66,55°C avec 5,85 mL de catalyseur (CC4).

III.3.2. Réseau de neurones avec une seule sortie

Précédemment, un seul réseau était utilisé pour déterminer les concentrations des constituants de la réaction d'estérification $C_A(t+1)$, $C_B(t+1)$, $C_C(t+1)$ et $C_D(t+1)$. Il était même incapable de reproduire les allures des courbes d'apprentissage. Pour résoudre ce problème, nous avons opté pour une structure différente qui consiste à décomposer les quatre calculs et à construire quatre réseaux : chacun pour calculer une concentration.

Le schéma de principe du modèle est présenté sur la figure 3.15. Nous avons testé différentes structures de réseaux (nombre de neurones de la couche cachée), celle conduisant à la plus faible erreur sur la base de test est retenue pour tous les réseaux non bouclés R1, R2, R3 et R4. Les quatre réseaux ainsi construits sont ensuite interconnectés. Le réseau bouclé obtenu est alors testé sur sa capacité à reproduire l'intégralité de chaque courbe.

Ce réseau va nous permettre de réaliser l'apprentissage pour chaque sortie séparément. Nous aurons alors quatre jeux de poids différents que nous associons pour exécuter le réseau.

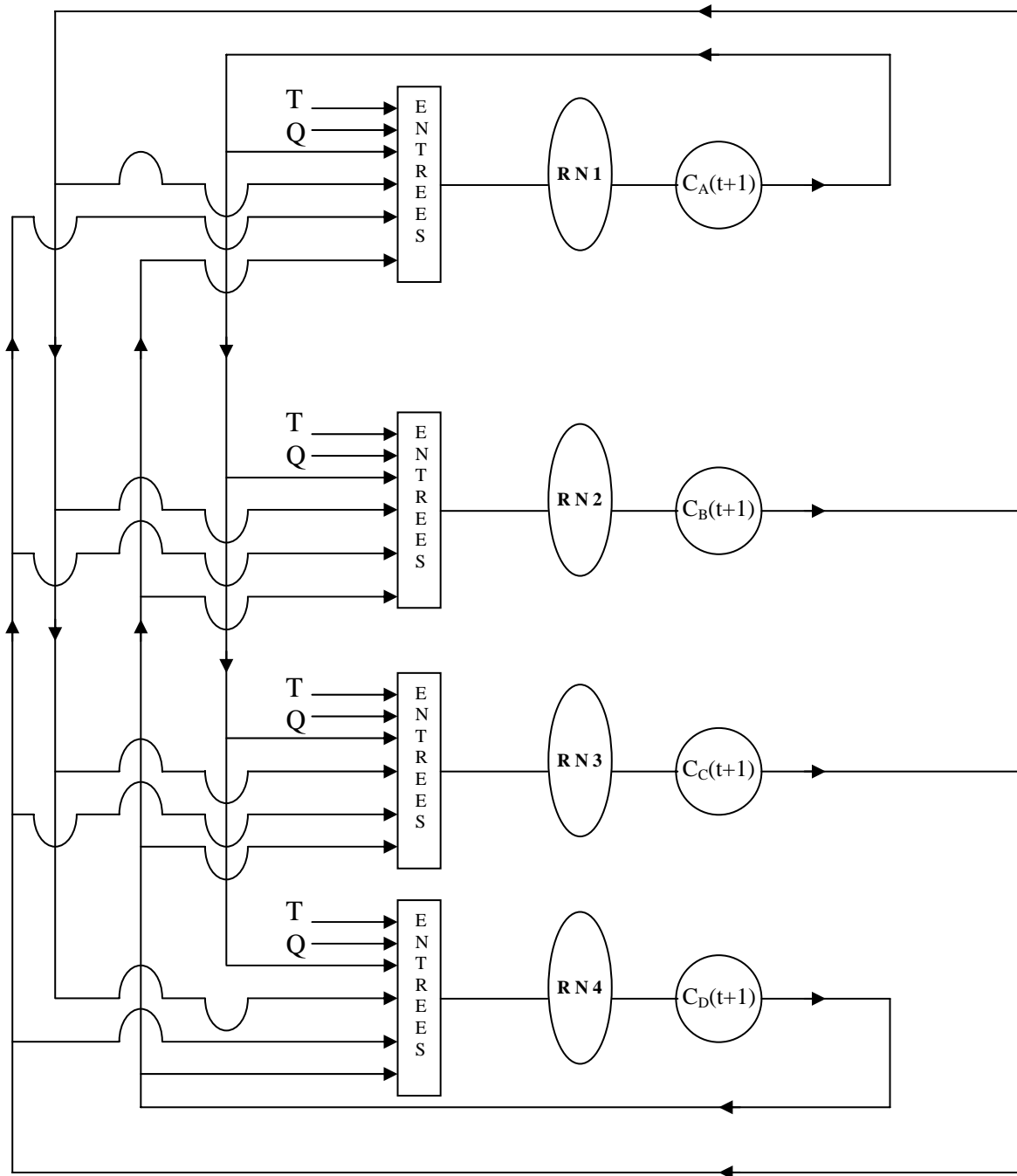


Figure 3.15. Réseau de neurones bouclé avec six entrées, une couche cachée et quatre sorties séparées.

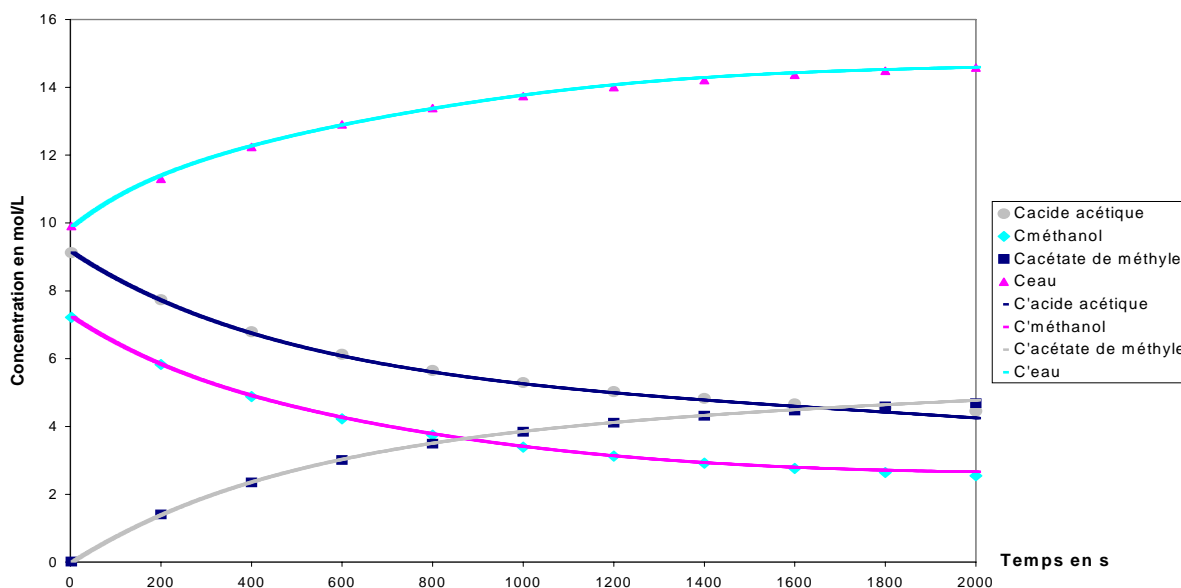


Figure 3.16. Estérification à 66,5°C avec 5,85 mL de catalyseur (CC4).

Les mêmes essais appliqués à cette structure montre une parfaite reproduction d'une courbe utilisée dans la base d'apprentissage.

III.3.3. Nombre de neurones de la couche cachée

Les neurones de la couche cachée permettent d'augmenter le nombre de paramètres internes du réseau, et donc le caractère non linéaire du modèle. Avec les propriétés de la fonction f utilisée (fonction sigmoïde), l'utilisation d'une seule couche cachée est suffisante pour approcher n'importe quelle fonction non linéaire (Rivals et al. 95). Par conséquent, les réseaux utilisés dans cette étude sont constitués de trois couches. Le nombre de neurones de la couche cachée n'est pas fixé a priori. Il est déterminé pendant l'apprentissage.

En pratique, le choix d'une structure constitue chaque fois un cas particulier, qui ne peut être résolu qu'empiriquement, par essais successifs jusqu'à obtenir les performances les plus satisfaisantes.

Afin de montrer l'efficacité du réseau de neurones, plusieurs simulations ont été réalisées dans des conditions opératoires différentes. Pour ce faire, le réseau est bouclé, c'est-à-dire que les sorties calculées à la période i sont utilisées en entrée du réseau à la période $(i+1)$.

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

Pour mieux mettre en évidence l'influence du nombre de neurones cachés sur le résultat du réseau nous avons comparé deux réseaux avec un nombre différents de neurones dans la couche cachée.

Pour mieux comparer nous avons observé l'erreur moyenne sur les sorties des deux réseaux pour la base d'apprentissage et la base de test en fonction du nombre d'itérations, on peut observer les tendances suivantes (Figure 3.17) :

- Au début de l'apprentissage, pour les premières itérations, l'erreur sur la base d'apprentissage est grande et peut légèrement augmenter, étant donné que les poids initiaux sont choisis aléatoirement. L'erreur sur la base d'apprentissage diminue ensuite avec le nombre d'itérations.
- Dans les premiers temps, l'erreur sur la base de test diminue, puis augmente à partir d'un certain nombre d'itérations, car le réseau commence à apprendre le bruit de la base d'apprentissage : les propriétés prédictives du modèle diminuent.

L'erreur moyenne (E_r) sur une base d'exemples est calculée de la façon suivante :

$$E_r = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^{N_{\text{courbes}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{points}}} [C_{k,j}^* - C_{k,j}]^2 \quad [3.6]$$

Avec

N : Nombre total de points de la base de données considérée

$C_{k,j}^*$: Concentration calculée par réseau de neurone

$C_{k,j}$: Concentration donnée par l'exemple

Il peut exister plusieurs minima locaux sur la base de test, qui ne modélisent pas les phénomènes de façon optimale.

L'optimisation des poids est donc réalisée sur la base d'apprentissage. Dans nos travaux, cet apprentissage est conduit pendant un nombre d'itérations donné égal à 10000 itérations.

Les poids retenus sont ceux qui correspondent à l'erreur minimale sur la base de test.

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

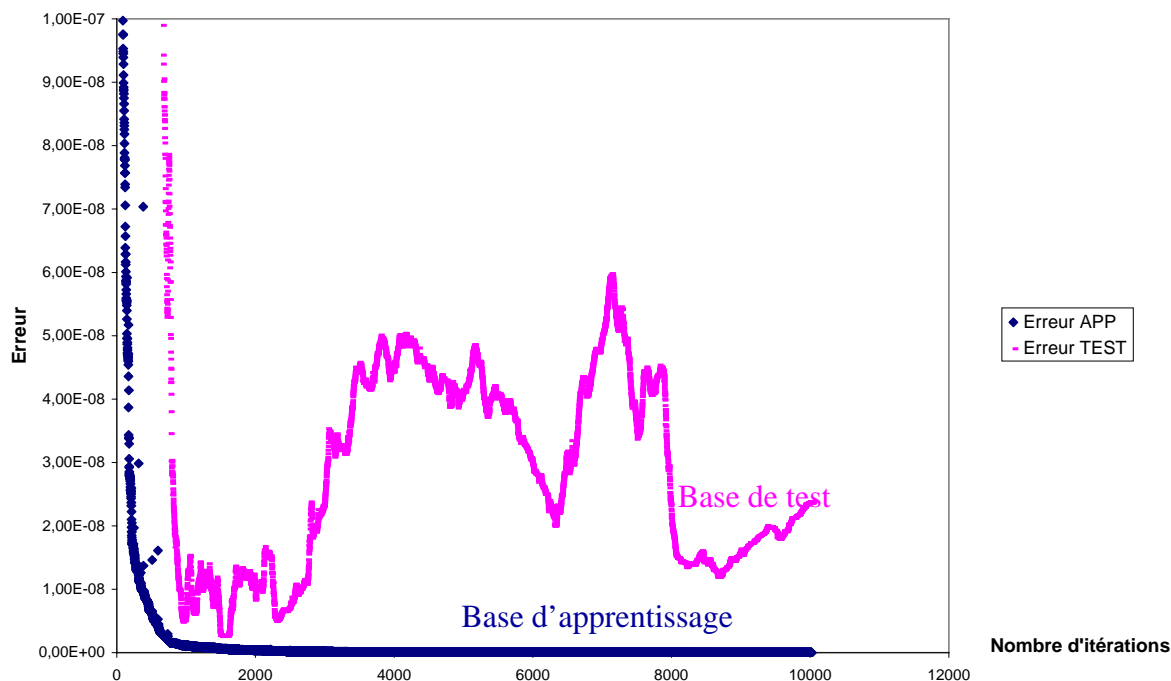


Figure 3.17. Erreur moyenne sur la base d'apprentissage en fonction du nombre d'exemples utilisés.

	Acide acétique		Méthanol		Acétate de méthyle		Eau	
Neurones cachées	Erreur test	Erreur App	Erreur test	Erreur App	Erreur test	Erreur App	Erreur test	Erreur App
6	$3,6710^{-9}$	$5,3610^{-11}$	$7,8410^{-10}$	$1,5610^{-10}$	$2,2910^{-9}$	$4,5910^{-10}$	$4,5210^{-9}$	$2,8810^{-10}$
8	$2,5010^{-9}$	$9,8710^{-12}$	$8,0810^{-10}$	$2,1710^{-11}$	$2,7610^{-9}$	$6,1810^{-11}$	$5,8410^{-9}$	$1,6210^{-10}$

Tableau 3.7. Variation de l'erreur d'apprentissage et de test en fonction du nombre de neurones.

Une première comparaison entre l'erreur recueillie à la sortie des deux réseaux pour les deux bases d'apprentissage et de test, nous permet de conclure que cette erreur est plus petite pour un nombre de neurones dans la couche cachée égal à huit (surtout sur la base d'apprentissage).

La génération des courbes de validations par les deux réseaux confirme cette conclusion.

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

A. Réseau de neurones avec 6 neurones dans la couche cachée

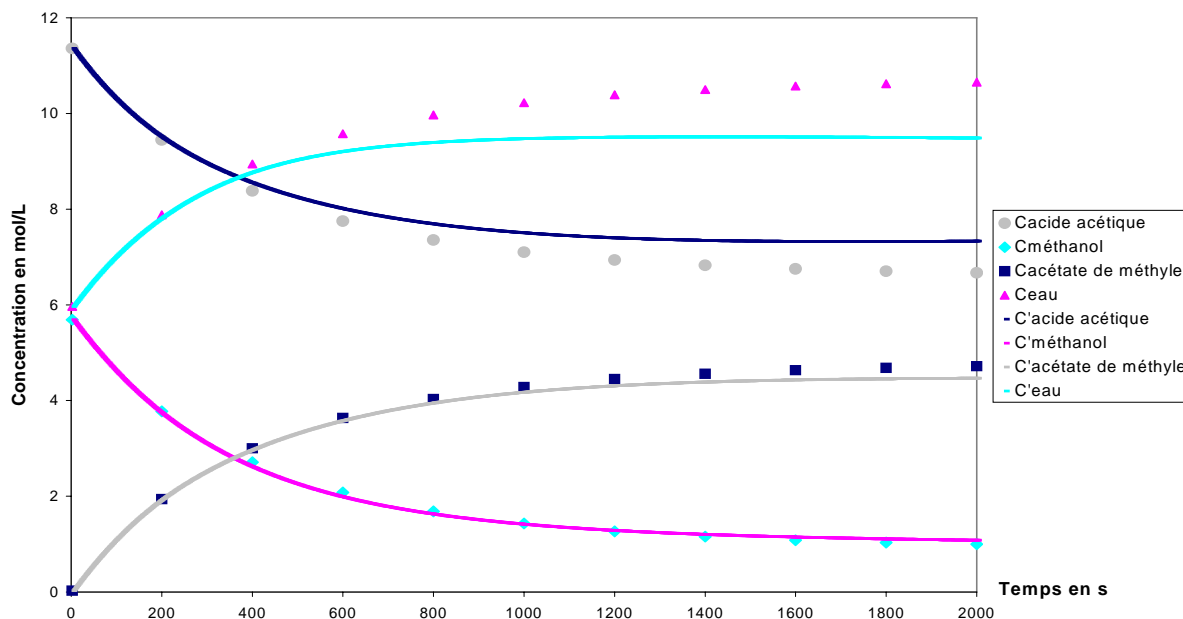


Figure 3.18. Estérification à 65°C avec 10 mL de catalyseur (CT1).

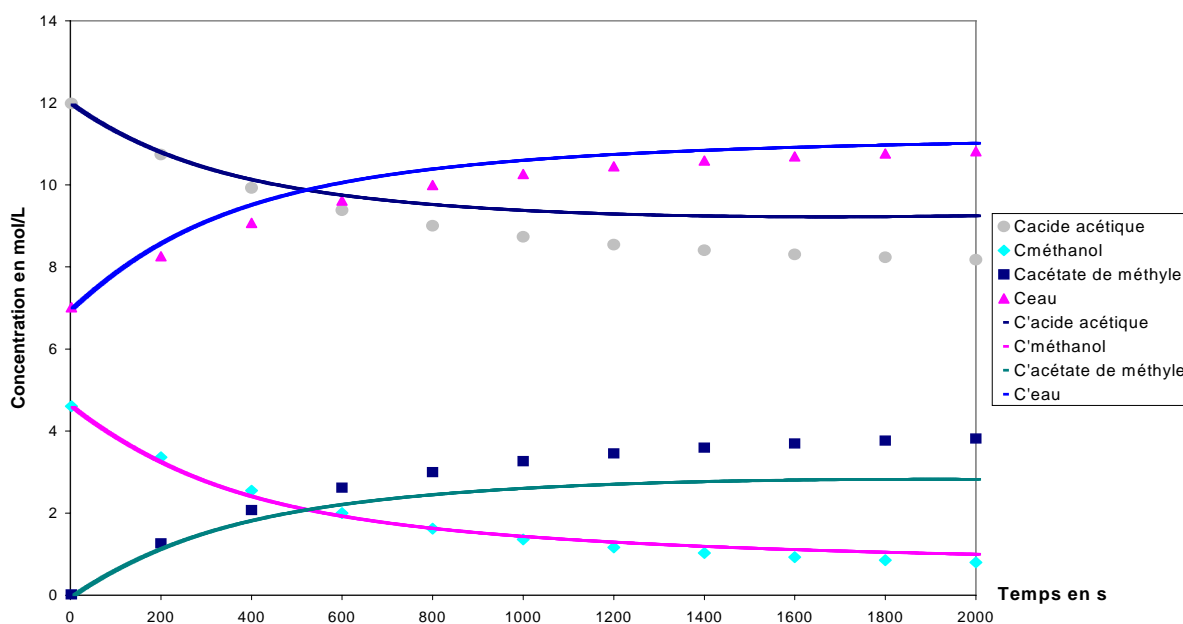


Figure 3.19. Estérification à 65°C avec 7 mL de catalyseur (CB4).

A partir de ces deux figures nous remarquons un décalage entre les courbes générées par le modèle type Arrhenius et le réseau de neurone. Le réseau a du mal à générer l'allure des courbes de la base de test et celles de la base de validation.

B. Réseau de neurones avec 8 neurones dans la couche cachée

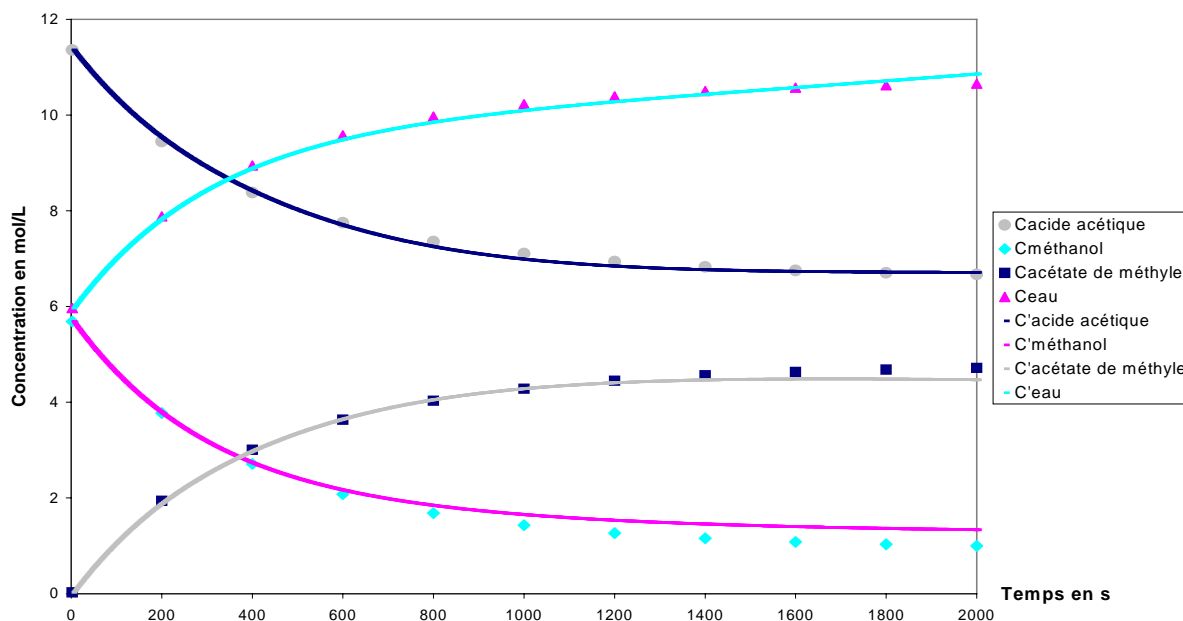


Figure 3.20. Estérification à 65°C avec 10 mL de catalyseur (CT1).

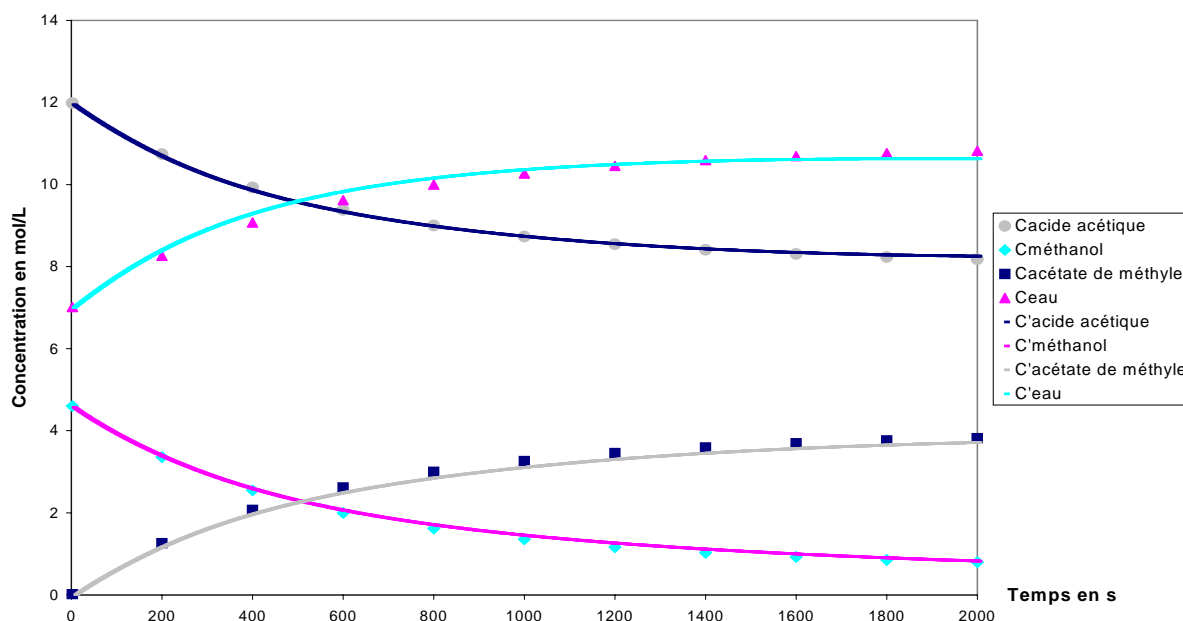


Figure 3.21. Estérification à 65°C avec 7 mL de catalyseur (CB4).

Avec cette structure de réseaux, on peut observer une très bonne superposition des deux courbes, ce qui confirme l'efficacité du modèle élaboré. Des résultats équivalents sont observés pour des données utilisées dans la base de validations.

En conclusion, le modèle neuronal développé met en œuvre :

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

- Quatre réseaux de neurones comportant chacun :
 - Une couche d'entrée avec six neurones.
 - Une couche cachée avec huit neurones.
 - Une couche de sortie avec un neurone.
- Une base d'apprentissage et de test contenant chacune 16 courbes sélectionnées à partir d'un plan d'expériences.
- Une période d'échantillonnage $\Delta t = 2s$.
- Un temps de réaction de 2000 s (200 points puisque nous prenons un point sur 5 pour faciliter le calcul) pour chaque courbe d'apprentissage.
- Un apprentissage en mode non bouclé pour chaque sortie séparément.
- Un programme d'exécution, regroupant les quatre sorties, pour la validation du modèle en mode bouclé (figure 3.5).

III.4. Validation du modèle neuronal développé

L'évaluation de la capacité de généralisation du réseau est réalisée sur la base de validation (figure ci-dessous), en utilisant des courbes n'appartenant ni à la base d'apprentissage ni à celle du test.

<i>Nom</i>	<i>Q_{Acide}</i> <i>[mol]</i>	<i>Q_{Méthanol}</i> <i>[mol]</i>	<i>Q_{Eau}</i> <i>[mol]</i>	<i>Q_{Catalyseur}</i> <i>[mL]</i>	<i>T_{température}</i> <i>[°C]</i>
CB4	12,00	4,621	7,00	7,00	65,00
CB5	11,00	5,154	9,00	6,00	70,00
CB6	10,00	5,67	11,00	5,00	50,00
CB16	8,50	7,34	12,00	7,00	50,00
CB12	12,50	5,24	4,00	5,00	55,00
EXP1	10,25	4,89	11,91	10,00	48,00
EXP2	10,21	4,95	11,92	10,00	53,00
EXP3	10,61	4,91	10,74	10,00	57,00
MOD1	10,00	6,11	10,00	8,00	60,00
MOD2	11,00	6,47	6,00	7,50	60,00

Tableau 3.8. Composition initiale des expériences pour la base de validation.

Ces courbes dites de validations comportent deux types de courbes :

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

- ✓ Des courbes générées par le modèle type Arrhénius (validé dans le chapitre 2) dans des conditions différentes de celle de la base d'apprentissage et de test
- ✓ Des courbes expérimentales utilisées précédemment pour valider le modèle type Arrhénius.

Une validation rigoureuse du modèle produit se traduit par une proportion importante de prédictions exactes données sur l'ensemble de la validation.

III.4.1. Courbes de validation générées par simulation

Nous donnons ici un ensemble de résultats correspondant à des conditions opératoires différentes et non incluses dans les bases d'apprentissage et de test pour mettre en évidence le bon comportement du modèle neuronal quelles que soient les conditions et valider ses possibilités de génération.

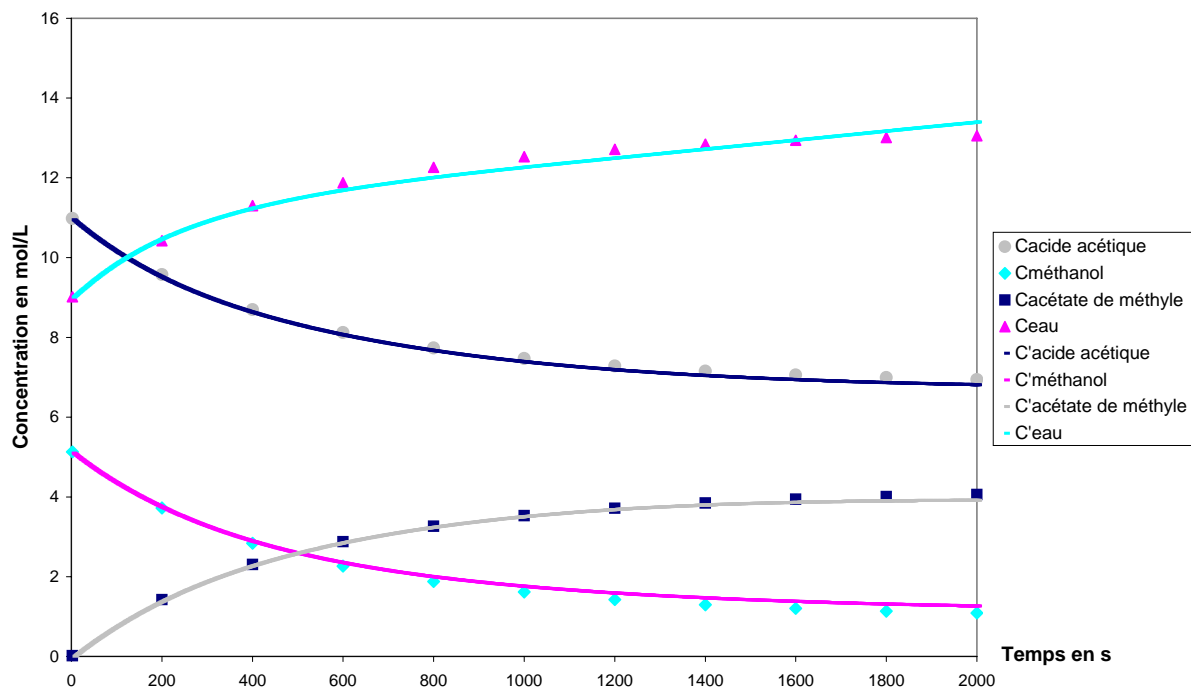


Figure 3.22. Estérification à 70°C avec 6 mL de catalyseur (CB5).

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

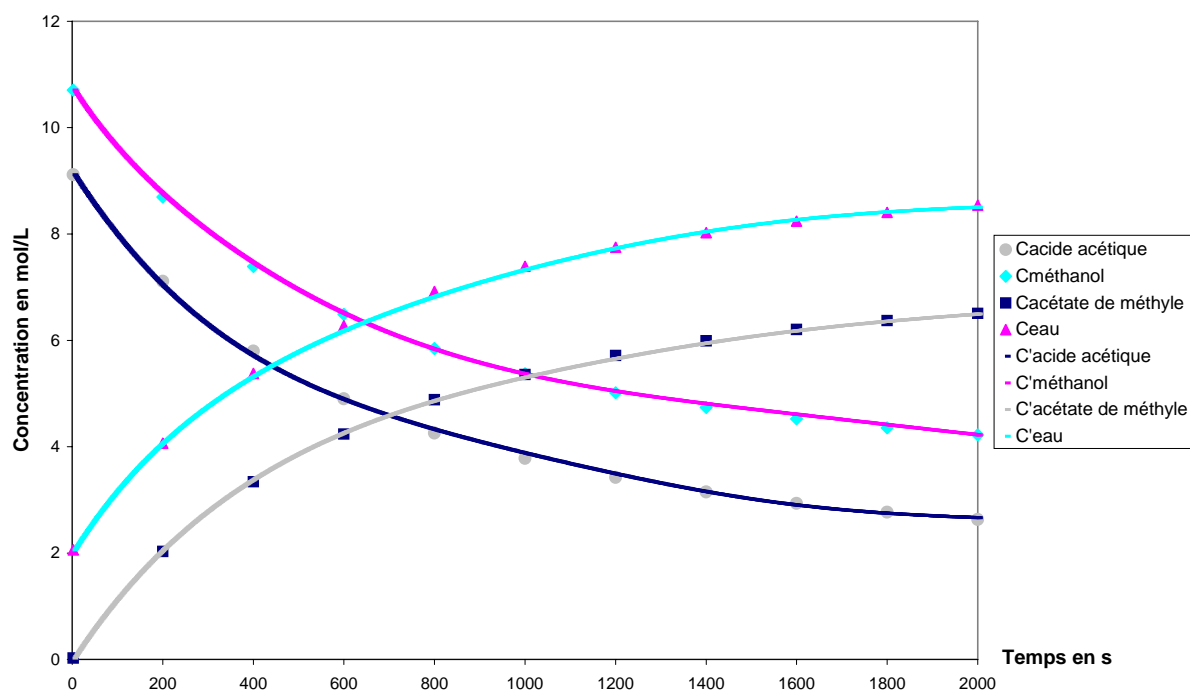


Figure 3.23. Estérification à 66,55°C avec 5,85 mL de catalyseur (CC2).

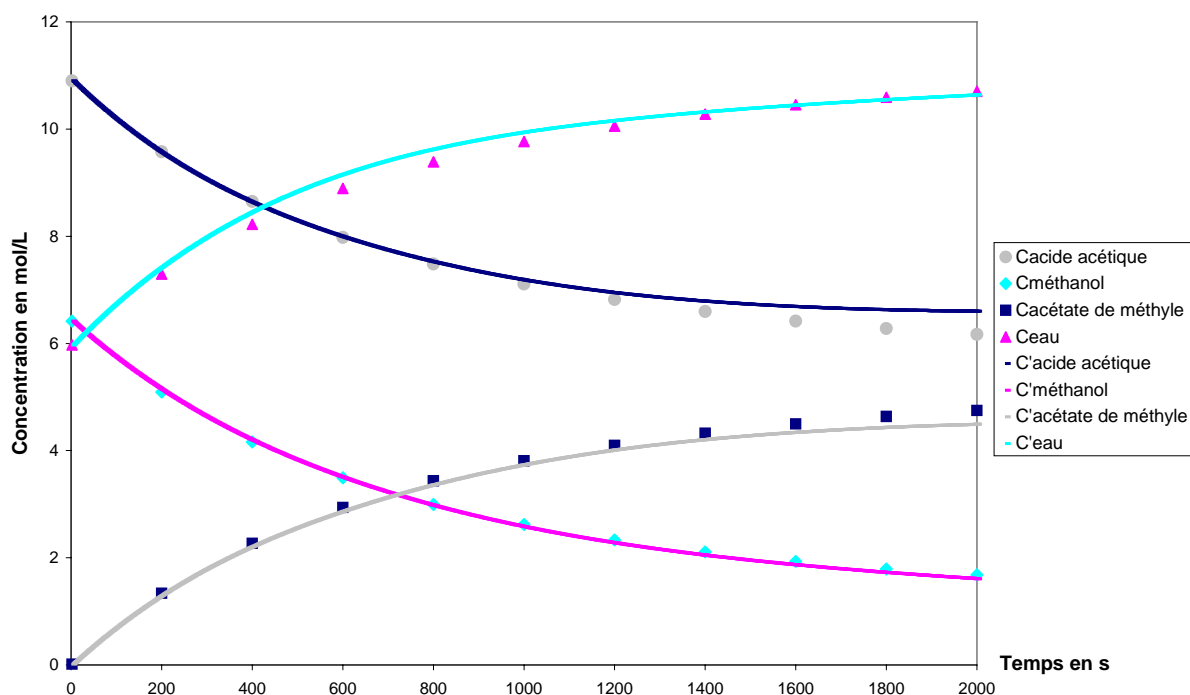


Figure 3.24. Estérification à 60°C avec 7,5 mL de catalyseur (MOD2).

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

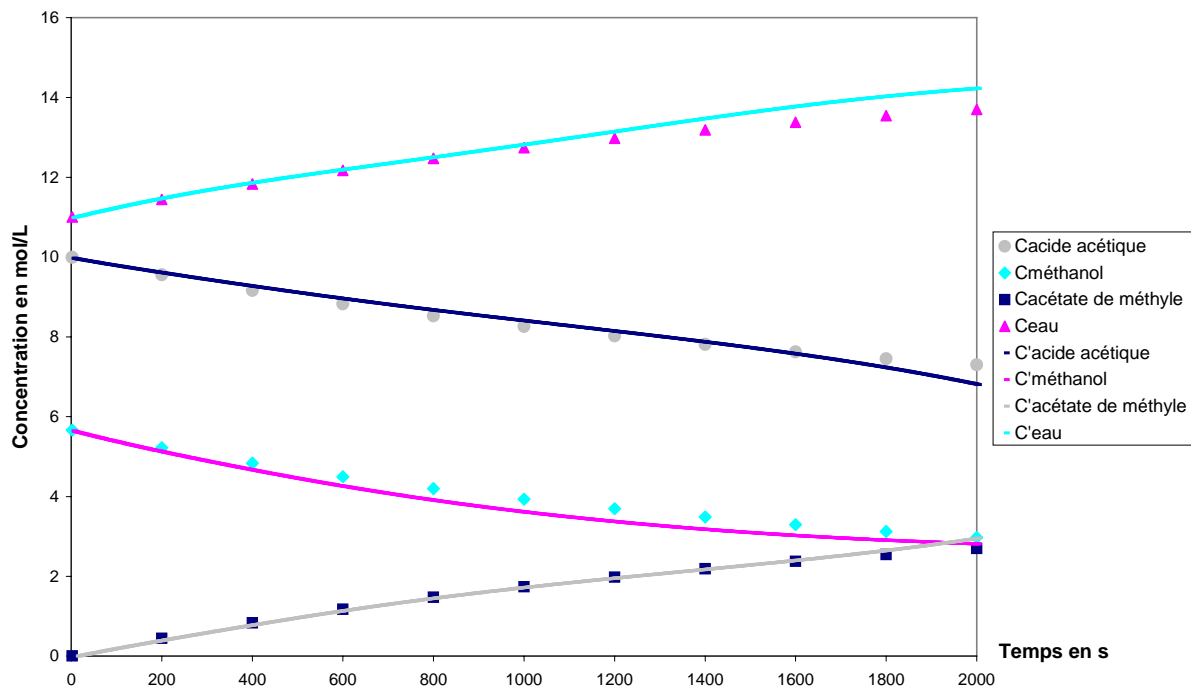


Figure 3.25. Estérification à 50°C avec 5 mL de catalyseur (CB6).

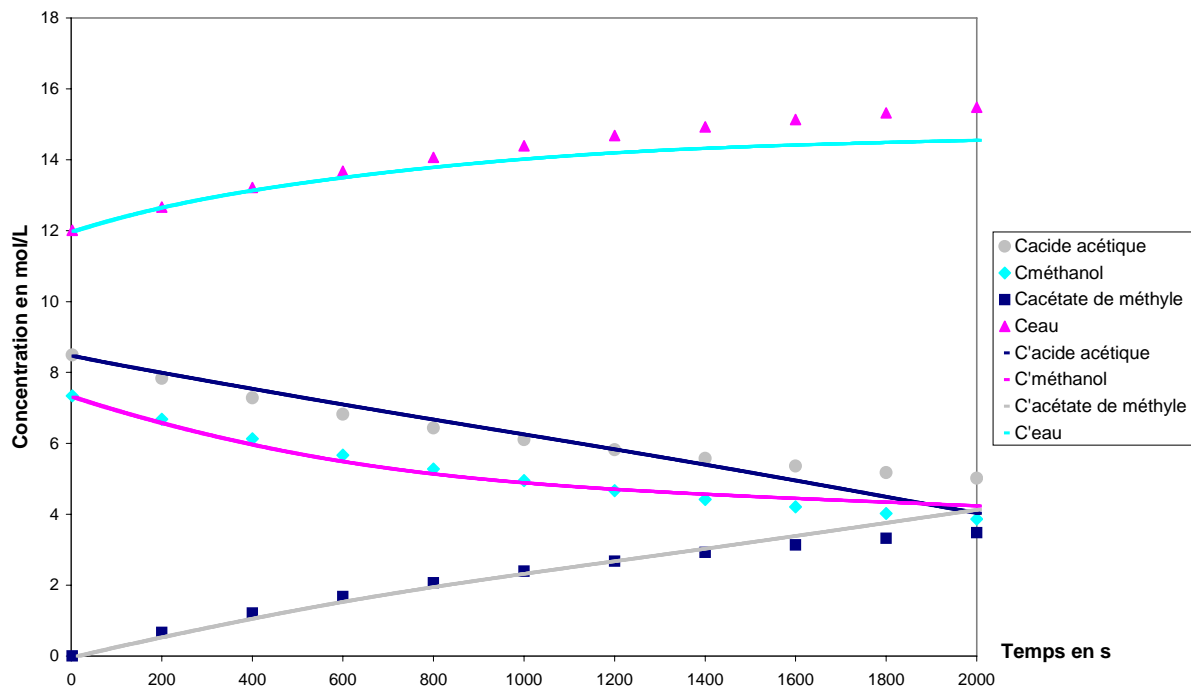


Figure 3.26 : Estérification à 50°C avec 7 mL de catalyseur (CB16).

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

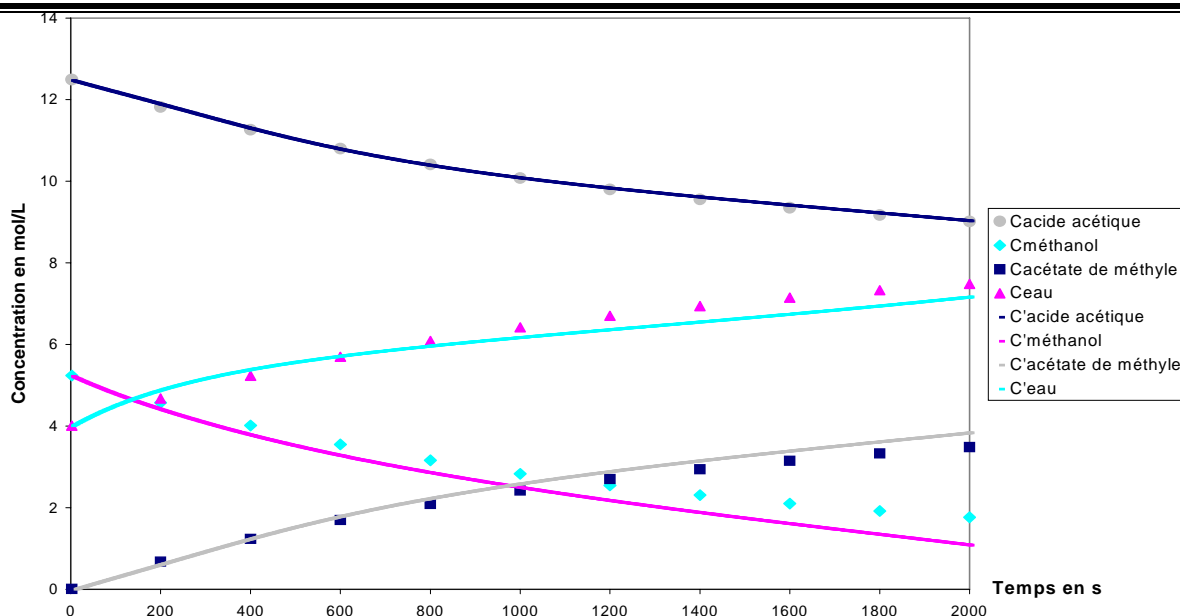


Figure 3.27. Estérification à 55°C avec 5 mL de catalyseur (CB12).

III.4.2. Courbes de validations expérimentales

Afin de confirmer l'efficacité du modèle obtenu, nous allons comparer ses prédictions aux données expérimentales obtenues dans le dispositif pilote du laboratoire et présentées chapitre 2.

Les figures 3.28 et 3.29 correspondent à deux expériences réalisées avec 10 mL de catalyseur et respectivement à 48°C et 57°C.

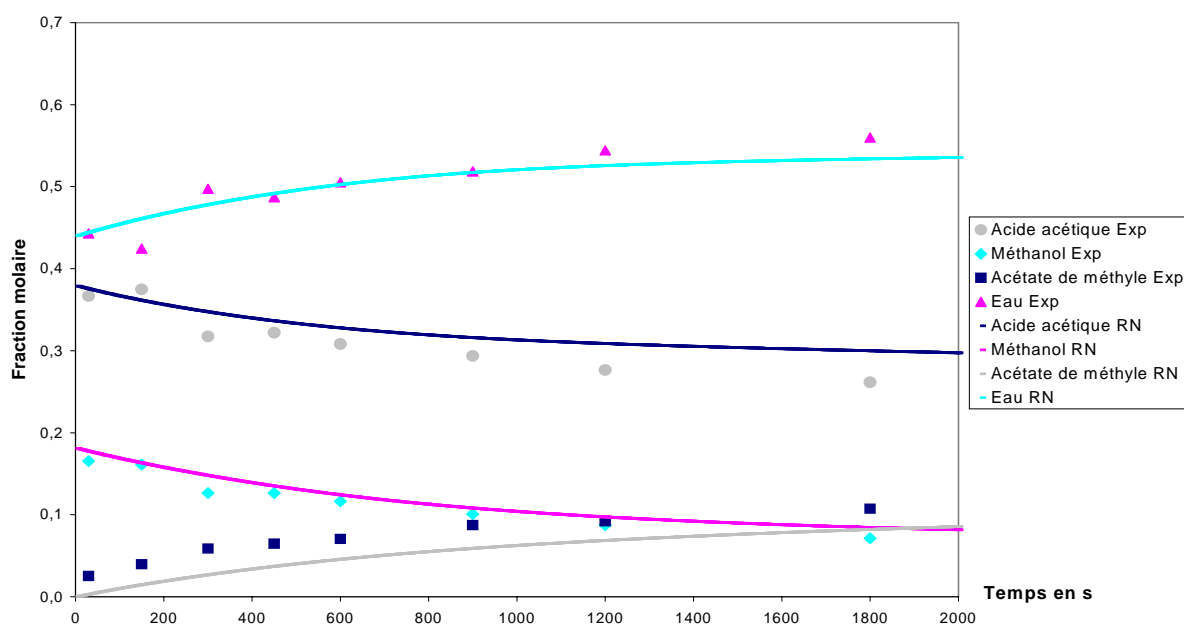


Figure 3.28. Estérification à 48°C avec 10 mL de catalyseur (EXP1).

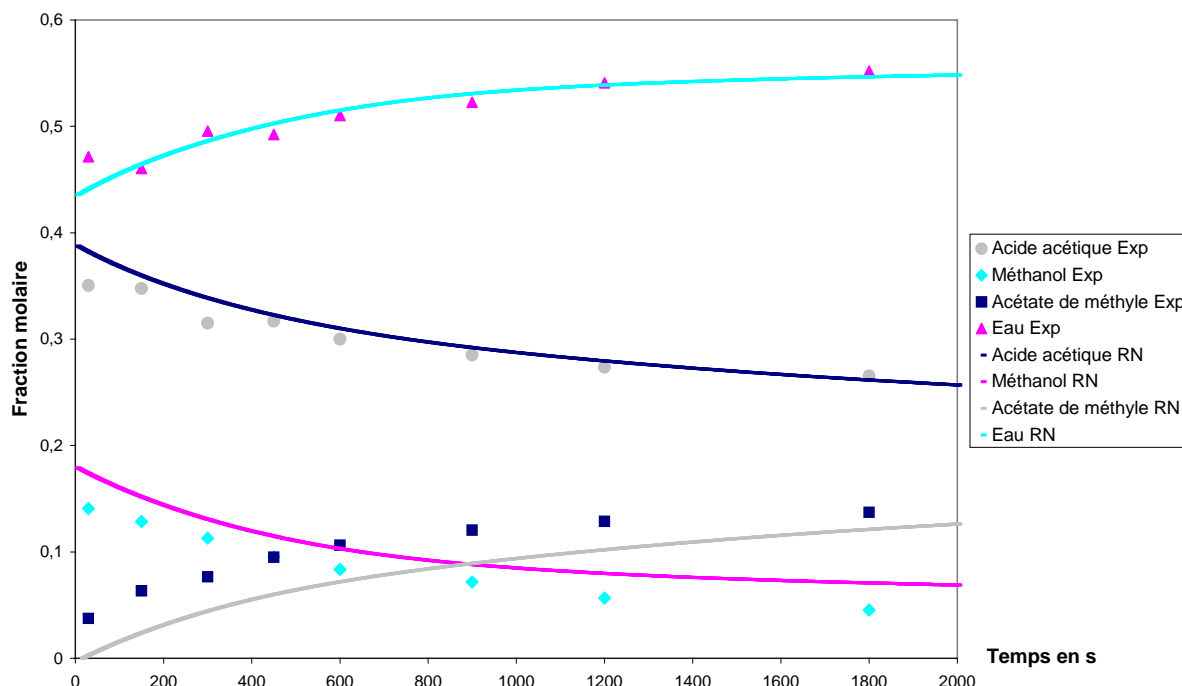


Figure 3.29. Estérification à 57°C avec 10 mL de catalyseur (EXP3).

Rappelons que les seules informations fournies au modèle neuronal sont les suivantes :

- Température (supposée constante)
- Catalyseur (acide sulfurique)
- Concentrations initiales des quatre espèces (acide acétique, méthanol, acétate de méthyle et eau)

La prédiction de la courbe se fait point par point (avec une période de 2 s) selon le schéma présenté figure 3.15. Les courbes présentées montrent que dans les deux cas les résultats obtenus sont très satisfaisants

IV. Apprentissage bruité

Les réseaux de neurones peuvent s'utiliser (virtuellement) dans toutes les situations où l'objectif consiste à déterminer une variable (attribut) inconnue à partir d'observations (mesures) connues (c'est-à-dire, diverses formes de régressions, classifications, et séries chronologiques), pour lesquelles vous possédez un recul historique suffisant, et où il existe une relation ou un ensemble de relations sous-jacentes (les réseaux sont assez tolérants au bruit).

Plusieurs modèles neuronaux supposent que les entrées expérimentales ne sont pas bruitées. Or ceci est une supposition fautive (ou incomplète) car toute donnée produite

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

expérimentalement est bruitée (bruit dû aux appareils de mesure). Il est donc nécessaire de tenir compte du bruit sur les entrées expérimentales et de sa propagation aux données de sortie lors de l'estimation des paramètres du réseau de neurones à développer.

Comme nous avons utilisé lors de l'apprentissage de notre réseau des données générées par un modèle type Arrhénius ce problème de bruit ne se pose pas. Pour montrer que notre réseau peut fonctionner même si on utilise un apprentissage avec des données expérimentale, nous avons bruité nos entrées avec une erreur aléatoire qui varie au maximum de 1% par rapport aux données issus de la modélisation.

$$X' = X*(1+ ((ALEA ()-0,5)*2)/100) \quad [3.6]$$

Sachant que ALEA () renvoie un nombre aléatoire supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1.

Ensuite, nous avons refait l'apprentissage du modèle neuronal développé avec la nouvelle base d'apprentissage et de test (données bruitées) toute en gardant la même structure. Les figures 3.30 et 3.31 montrent que le réseau de neurones élaboré est alors tolérant vis à vis du bruit et permet d'établir un modèle robuste d'identification malgré le bruit statistique important.

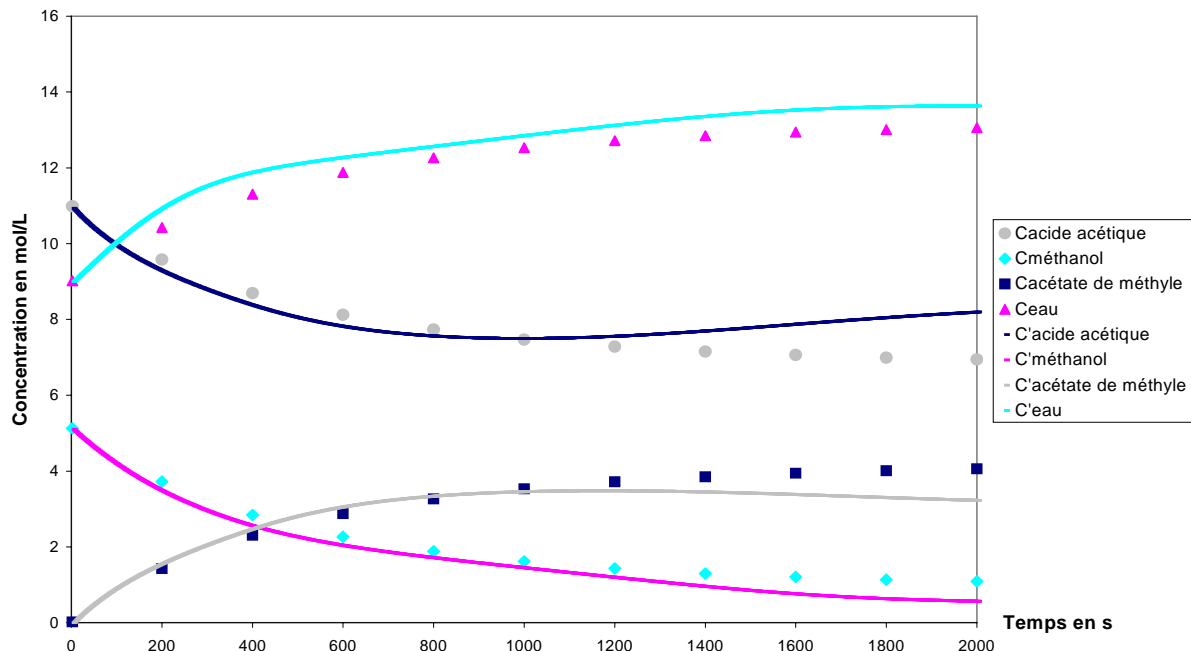


Figure 3.30. Estérification à 70°C avec 6 mL de catalyseur (CB5).

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

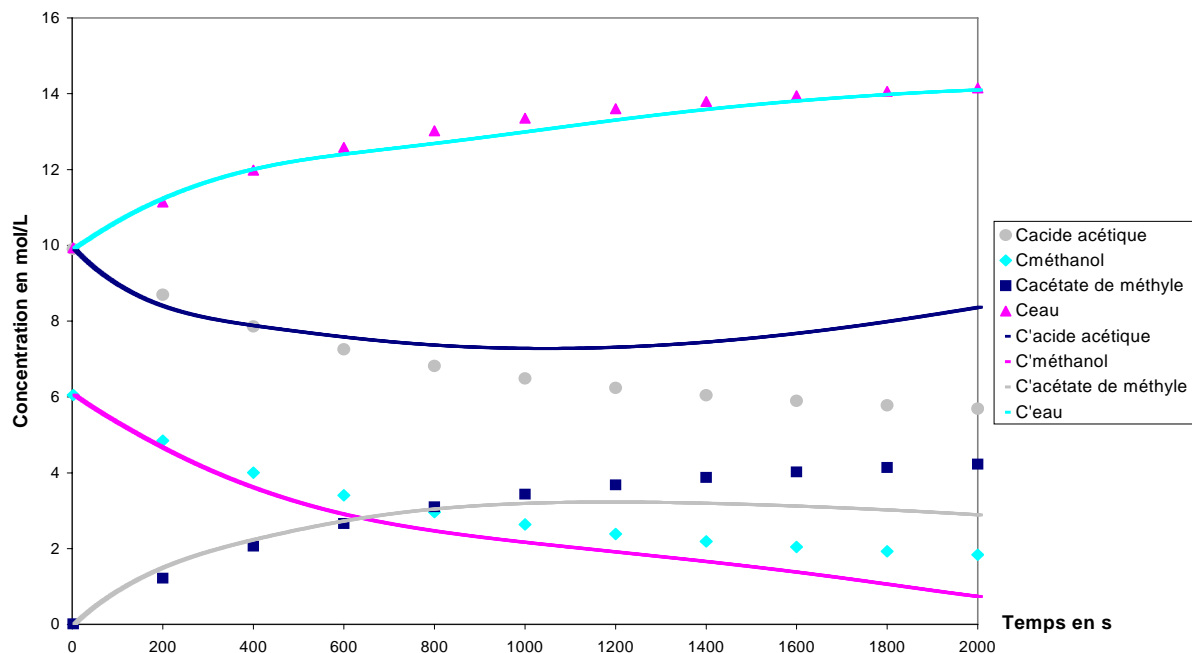


Figure 3.31. Estérification à 60°C avec 8 mL de catalyseur (MOD1).

V. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de proposer une méthodologie pour développer rapidement un modèle stoechio-cinétique d'une transformation chimique. Pour cela, l'idée consiste à élaborer un modèle à partir de réseaux de neurones selon deux axes : d'une part l'architecture est définie en fonction des constituants et des conditions opératoires sensibles (température, catalyseur, ...) et d'autre part les valeurs des paramètres (poids) sont identifiées à partir d'un ensemble de données disponibles.

Globalement, les différentes études menées donnent des résultats intéressants et prometteurs. Le réseau de neurones élaboré permet de bien estimer l'évolution de la réaction d'estérification du méthanol par l'acide acétique à différentes conditions opératoires.

Concernant les données, nous sommes partis de l'hypothèse que nous disposons de suivis temporels des concentrations de l'ensemble des espèces chimiques présentes dans le milieu.

Cette hypothèse est confortée par le développement actuel de deux types de technologies :

- Le suivi en-ligne par FTIR, NIR, ou spectroscopie Raman.
- L'utilisation de microréacteur pour l'acquisition haut-débit de données cinétiques.

Ainsi, nous avons considéré que nous pouvions disposer toutes les deux secondes de la mesure des concentrations de tous les constituants lors d'expériences isothermes réalisées en mode batch.

De façon pratique, ces données ont été obtenues à l'aide du modèle de simulation par bilan matière présenté au chapitre 2 et intégrant le modèle de type Arrhénius.

Du point de vue du modèle neuronal, nous avons développé une architecture originale qui consiste à élaborer un réseau pour chaque espèce chimique, puis à associer ces quatre réseaux dans un modèle bouclé pour réaliser des prédictions. Les entrées du modèle sont les conditions opératoires (Température et catalyseur) et les concentrations au début de la période d'échantillonnage.

CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE DE RESEAUX DE NEURONES POUR LA MODELISATION STOECHIO-CINETIQUE D'UNE REACTION D'ESTERIFICATION

Ainsi, au terme de ce chapitre, nous disposons d'un modèle à base de réseaux de neurones qui permet de prédire l'évolution de la réaction d'estérification lors d'expériences isotherme menées en batch.

Ce modèle a été validé par rapport à des données obtenues par le simulateur présenté chapitre 2 mais aussi par rapport à des données expérimentales générées par le pilote du laboratoire.

CHAPITRE 4

MODELISATION DE

L'ESTERIFICATION PAR RESEAUX

DE NEURONES

CHAPITRE 4.

MODELISATION DE L'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES

I.	INTRODUCTION.....	110
II.	APPLICATION DU MODELE NEURONAL DEVELOPPE A UN REACTEUR SEMI CONTINU	111
II.1.	Rappel du fonctionnement d'un réacteur semi-continu	111
II.2.	Modélisation de la réaction d'estérification dans un réacteur semi continu	112
II.2.1.	Modélisation intégrant la cinétique type Arrhénius	112
II.2.2.	Modélisation par réseaux de neurones.....	114
III.	UTILISATION DU MODELE NEURONAL POUR LA SIMULATION D'UN REACTEUR/ECHANGEUR CONTINU TYPE OPEN PLATE REACTOR.....	120
III.1.	Rappel du Fonctionnement continu.....	120
III.1.1.	Réacteur piston.....	120
III.1.2.	Réacteur agité continu (RAC).....	122
III.1.3.	Relation entre réacteur de type RAC et Piston.....	122
III.1.4.	Echangeurs de chaleur.....	123
III.2.	Description de l'Open Plate Reactor	123
III.3.	Caractéristique de l'Open Plate Reactor	125
III.3.1.	III.3.1. Intensification thermique.....	125
III.3.2.	Ecoulement piston	125
III.3.3.	Temps de séjour	125
III.3.4.	Dynamique	126
III.4.	Modélisation de la réaction d'estérification dans un réacteur continu type Open Plate Reactor (OPR).....	126
III.4.1.	Mise en oeuvre de la réaction d'estérification dans le réacteur type OPR..	126
III.4.2.	Modélisation de la réaction d'estérification dans le réacteur OPR	128
IV.	CONCLUSION	131

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons élaboré un réseau de neurone pour modéliser la réaction d'estérification de l'acide acétique par le méthanol en présence d'acide sulfurique dans un réacteur discontinu. Le modèle développé a été testé et validé sur des courbes expérimentales.

Dans ce chapitre, nous allons montrer comment utiliser ce modèle pour transposer la réaction d'un réacteur batch à un réacteur semi-continu puis à un réacteur/échangeur continu de type Open Plate Reactor (OPR).

Dans un premier temps, nous commençons par un rappel du mode de fonctionnement d'un réacteur semi continu. Ensuite, nous présentons les deux types d'approche de modélisation. La première utilise les bilans de matière et intègre le modèle cinétique de type Arrhénius présenté au chapitre 2. La seconde montre comment l'analyse des bilans matières permet de développer un modèle hybride intégrant l'approche par réseaux de neurones. La comparaison des résultats obtenus par les deux approches permet la validation du modèle neuronal.

Dans un second temps, nous présentons le réacteur/échangeur "Open Plate Reactor" et ses caractéristiques fonctionnelles (Intensification thermique, Ecoulement piston, Temps de séjour, Dynamique). Nous montrons alors la faisabilité d'utiliser le modèle neuronal développé pour simuler le fonctionnement de ce réacteur.

II. Application du modèle neuronal développé à un réacteur semi continu

II.1. Rappel du fonctionnement d'un réacteur semi-continu

Le réacteur semi continu est un dispositif extrêmement utilisé dans l'industrie, en particulier dans les opérations de chimie fine. Certains constituants sont ajoutés, ou soustraits à la charge en cours de réaction.

Ce type de réacteur trouve principalement son application lorsque les réactions sont rapides et très exothermiques. L'utilisation d'un réacteur semi continu permet de régler la vitesse de dégagement de la chaleur, et de maintenir ainsi le régime thermique à l'intérieur des limites prévues. Le grand avantage de ces réacteurs est leur capacité d'adaptation. En particulier, la possibilité de régler la production de la chaleur par la vitesse d'alimentation permet de réaliser des réactions avec des vitesses et des propriétés thermiques différentes dans un même réacteur.

Le cas le plus fréquent est celui du réacteur alimenté par un flux molaire de A_j : F_j

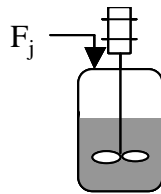


Figure 4.1. Réacteur semi continu.

Un terme d'entrée s'ajoute donc au bilan matière qui devient :

$$F_j + V \cdot R_j = \frac{dn_j}{dt} \quad [4.1]$$

Le bilan thermique devient quant à lui :

$$m C_p \frac{dT}{dt} = m_c C_{pc} (T_c - T_{ref}) + V \cdot \sum_i r_i (-\Delta H_{Ri}) + U \cdot A \cdot (T_f - T) \quad [4.2]$$

Avec :

- m : masse du mélange réactionnel (kg)
- C_p : capacité calorifique du mélange réactionnel ($J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- T : température du mélange réactionnel
- m_c : Débit massique du mélange coulé (kg s^{-1}).

- C_{pc} : Capacité calorifique du mélange coulé ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$).
- ΔH_{Ri} : chaleur de réaction associée à la réaction i ($J\ mol^{-1}$)
- U : coefficient global d'échange entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)
- A : surface d'échange (m^2)
- T_f : température du fluide caloporteur (supposée constante ici) (K)
- R_j est la vitesse algébrique d'apparition ($R_j > 0$) ou de disparition ($R_j < 0$) de A_j , (ex : $mol\ m^{-3}\ s^{-1}$)
- n_j : nombre de moles de A_j
- V : volume réactionnel (ex : m^3)

Afin de valider les simulations réalisées en intégrant le modèle par réseau de neurones, nous devons disposer de données de référence. Ces dernières vont être générées à l'aide d'un modèle classique de réacteur semi-continu en utilisant le modèle cinétique de type Arrhénius.

II.2. Modélisation de la réaction d'estérification dans un réacteur semi continu

II.2.1. Modélisation intégrant la cinétique type Arrhénius

Le pied de cuve est initialement constitué du premier réactif (acide acétique) et d'acide sulfurique (catalyseur). La conduite expérimentale modélisée au sein du programme suit deux étapes principales : la première correspond à l'ajout du second réactif (méthanol) et la seconde au déroulement de la réaction à partir de la fin de cet ajout. On admet que le système étudié est isotherme.

A. Descriptif du programme :

Le programme de simulation est écrit en langage Fortran 90. Nous avons utilisé le même programme développé précédemment (chapitre 2) tout en portant les modifications nécessaires au changement du mode de fonctionnement du réacteur utilisé. L'objectif alors est de calculer le volume du milieu réactionnel ainsi que les quantités de matière des réactifs et des produits au cours de la réaction à partir d'une initialisation donnée.

Le système modélisé est un procédé semi discontinu dynamique. Celui-ci et l'ensemble de ses paramètres évoluent donc, par définition, au cours du temps. Ainsi le modèle mathématique prend en compte des termes différentiels caractéristiques du comportement dynamique du procédé. Le programme, qui a pour fonction de prévoir le

CHAPITRE 4. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES

comportement dynamique du système, permet alors de déterminer l'évolution des concentrations ainsi que du volume au cours du temps.

B. Modèle mathématique

Lors de la première étape de calcul, correspondant à l'addition du méthanol au milieu réactionnel, le système d'équations différentielles est de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_{\text{Aac}}}{\partial t} = -r.V \quad [4.3] \\ \frac{\partial n_{\text{Mé}}}{\partial t} = d - r.V \quad [4.4] \\ \frac{\partial n_{\text{Amé}}}{\partial t} = r.V \quad [4.5] \\ \frac{\partial n_{\text{Eau}}}{\partial t} = r.V \quad [4.6] \\ \frac{\partial V}{\partial t} = dv \quad [4.7] \end{array} \right.$$

Avec,	
n_{Aac}	: Quantité de matière de l'acide acétique en (mol)
$n_{\text{Mé}}$: Quantité de matière du méthanol en (mol)
$n_{\text{Amé}}$: Quantité de matière de l'acétate de méthyle en (mol)
n_{Eau}	: Quantité de matière de l'eau en (mol)
V	: Volume en (L)
d	: Débit molaire en (mol.s-1)
dv	: Débit volumique en (L.s-1)

Dans la deuxième étape de calcul, l'ajout du second réactif est terminé. Les débits molaire et volumique d'addition du méthanol sont donc nuls mais le système d'équations à résoudre reste similaire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_{\text{Aac}}}{\partial t} = -r.V \quad [4.8] \\ \frac{\partial n_{\text{Mé}}}{\partial t} = -r.V \quad [4.9] \\ \frac{\partial n_{\text{Amé}}}{\partial t} = r.V \quad [4.10] \\ \frac{\partial n_{\text{Eau}}}{\partial t} = r.V \quad [4.11] \\ \frac{\partial V}{\partial t} = 0 \quad [4.12] \end{array} \right.$$

Avec,	
n_{Aac}	: Quantité de matière de l'acide acétique en (mol)
$n_{\text{Mé}}$: Quantité de matière du méthanol en (mol)
$n_{\text{Amé}}$: Quantité de matière de l'acétate de méthyle en (mol)
n_{Eau}	: Quantité de matière de l'eau en (mol)
V	: Volume en (L)

Le programme développé permet de générer des courbes que nous utiliserons par la suite pour la vérification du modèle neuronal dans le cas d'un réacteur semi continu. Le profil de ces courbes (représentées par des symboles) étant bien différent de celui des courbes issues

d'une estérification dans un réacteur discontinu (représentées par -) comme le montre la figure ci-dessous.

La figure 4.2 montre la différence des évolutions de concentrations pour la mise en œuvre en batch et semi-batch de la réaction d'estérification.

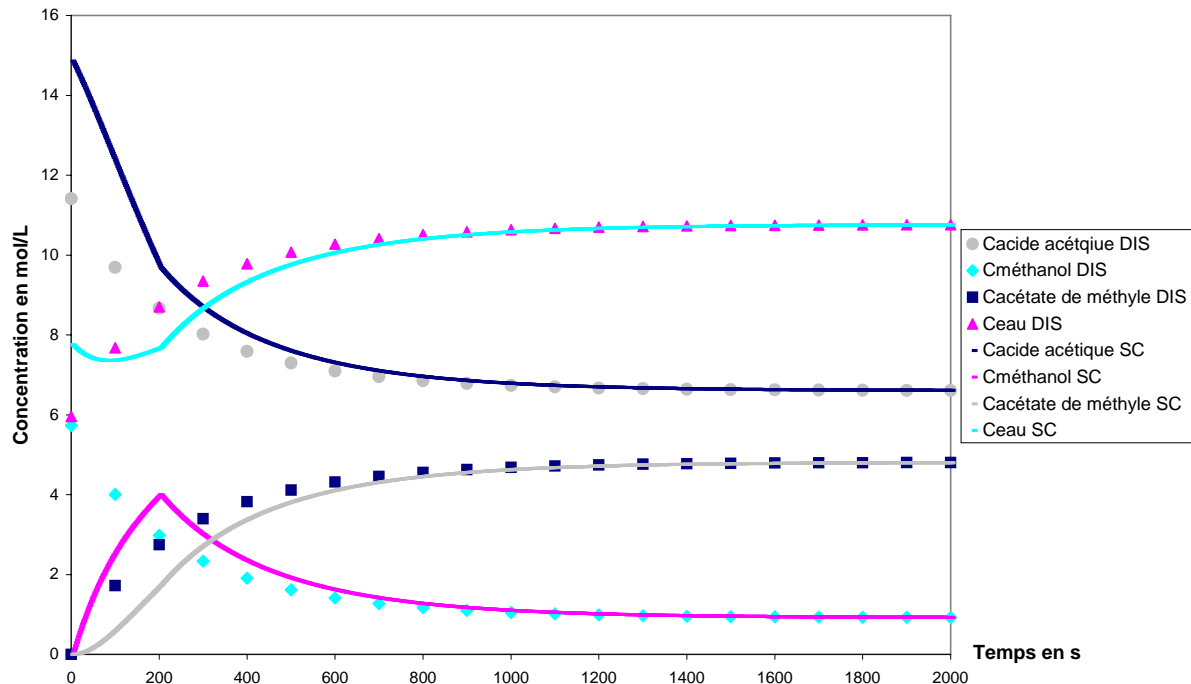


Figure 4.2. Profil des constituants de l'estérification CC1 en mode discontinu et en mode semi continu.

Etant donné que les quantités totales des constituants sont identiques, les profils de concentration sont différents au début de l'opération mais se rejoignent à l'équilibre et se superposent.

II.2.2. Modélisation par réseaux de neurones

Dans le chapitre 3, nous avons élaboré un réseau de neurones pour la modélisation de la réaction d'estérification de l'acide acétique par le méthanol en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur en utilisant :

- ✓ Une base d'apprentissage et de test contenant chacune 16 courbes sélectionnées à partir d'un plan d'expériences.
- ✓ Un temps de réaction de 2000 s (200 points) pour chaque courbe d'apprentissage.
- ✓ huit neurones dans la couche cachée.

Nous allons voir comment ce réseau de neurones peut être intégré dans une structure de modèle hybride de réacteur semi-continu. Le réseau, en mode bouclé, doit tenir compte de deux étapes de calculs : la première correspond à l'addition du méthanol au milieu réactionnel et la deuxième à la fin de cet ajout et l'évolution des concentrations des différents constituants de la réaction.

Si l'on considère les équations traduisant le bilan matière pour un réactif, lors de la coulée elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$\frac{dN_i}{dt} = r_i \cdot V + F_i \quad [4.13]$$

Or à l'instant t
$$N_i = V \cdot C_i \quad [4.14]$$

$$V \cdot \frac{dC_i}{dt} + C_i \cdot \frac{dV}{dt} = r_i \cdot V + F_i \quad [4.15]$$

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i \cdot V - \frac{C_i}{V} \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{F_i}{V} \quad [4.16]$$

Pour intégrer le réseau de neurones élaboré dans le chapitre 3 et qui prend en compte la contribution cinétique, nous avons procédé de la façon suivante :

1^{ère} étape :

Utilisation du réseau de neurones pour estimer la contribution due à la réaction.

2^{ème} étape :

Ajout du terme de coulée (moles) :

$$N_{i0}(t+1) = N_i(t) + F_i \cdot \Delta t \quad [4.17]$$

3^{ème} étape :

Correction du volume :

$$V(t+1) = V(t) + F \cdot \Delta t \quad [4.18]$$

Avec,

- $N_{i0}(t+1)$: Quantité de matière après la coulée de (i) (mol)
- $N_i(t)$: Quantité de matière de (i) (mol)
- C_i : Concentration de (i) ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

CHAPITRE 4. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES

- $V(t+1)$: Volume du milieu réactionnel après la coulée en L
- $V(t)$: Volume du milieu réactionnel avant la coulée en L
- F_i : Débit molaire de (i) (mol.s^{-1})
- F : Débit volumique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
- Δt : Temps du coulée (s)
- r : Vitesse de réaction calculée par RN ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$)

Cette procédure se traduit par le schéma suivant :

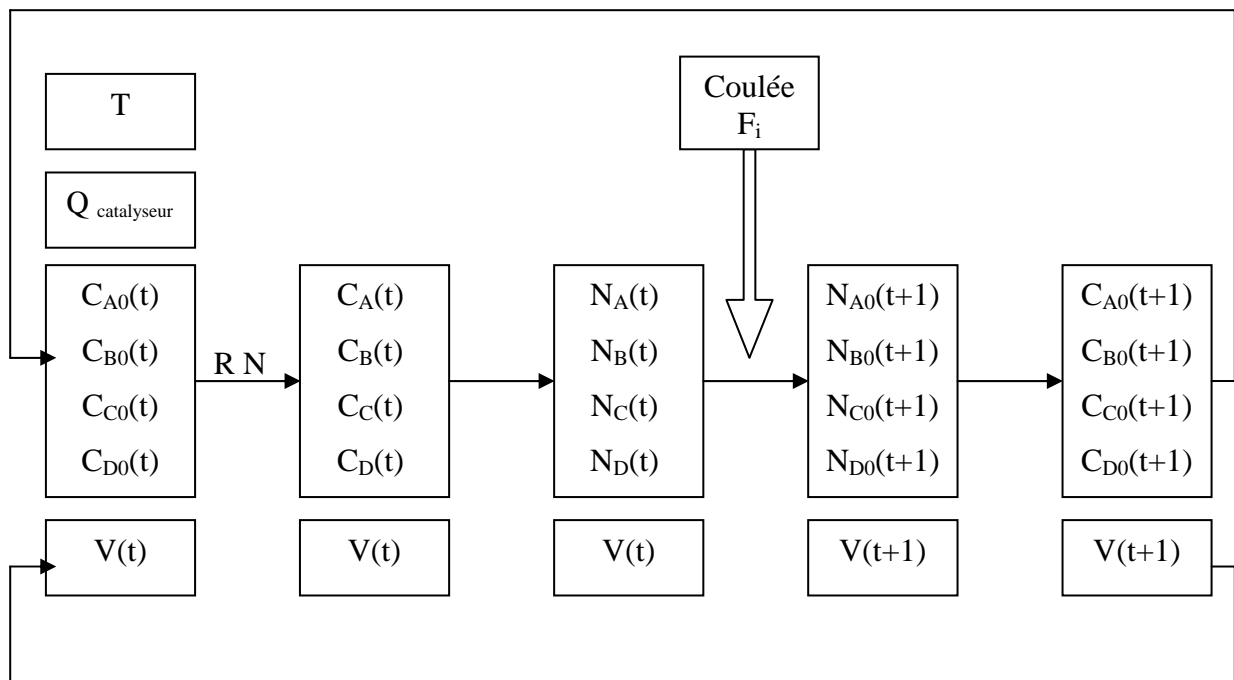


Figure 4.3. Plan du modèle avec une coulée.

Ce modèle hybride ainsi élaboré et qui intègre donc le réseau de neurones obtenu dans le chapitre 3 a permis de simuler le comportement de la réaction mise en œuvre en mode semi-batch

Nous présentons des courbes correspondant à des conditions opératoires différentes en ce qui concerne la température, la quantité de catalyseur, les concentrations initiales en acide acétique et en eau et la quantité de méthanol coulée. Ces conditions sont résumées dans le tableau suivant :

CHAPITRE 4. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES

$Exp\acute{e}rience$ N^\bullet	T_{emp} [°C]	$Q_{Catalyseur}$ [mL]	C_{Acide} [mol.L ⁻¹]	C_{Eau} [mol.L ⁻¹]	$t_{coul\acute{e}e}$ [s]	$F_{coul\acute{e}e}$ [mol.s ⁻¹]	$Q_{coul\acute{e}e}$ [mol]
1	66,55	9,14	16,06	3,57	200	0,0539	10,79
2	80,00	7,50	14,86	7,75	200	0,0288	5,77
3	53,00	10,00	12,62	14,73	200	0,0247	4,95
4	60,00	8,00	13,15	13,15	200	0,0305	6,11
5	60,00	8,00	13,15	13,15	400	0,0152	6,11
6	60,00	8,00	13,15	13,15	600	0,0101	6,11

Tableau 4.1. Conditions op\eratoires des exp\eriences simul\ees par r\eseau de neurones.

Les \evolutions obtenues ont \et\e compar\ees \a celles d\etermin\ees par le mod\ele pr\esent\e dans le paragraphe II.2.1 et utilisent le mod\ele cin\etique de type Arrh\enius.

Ainsi, nous observons un bon accord entre les deux types de r\esultats qui se traduit par une superposition quasi-parfaite entre les courbes issues des deux types de mod\eles.

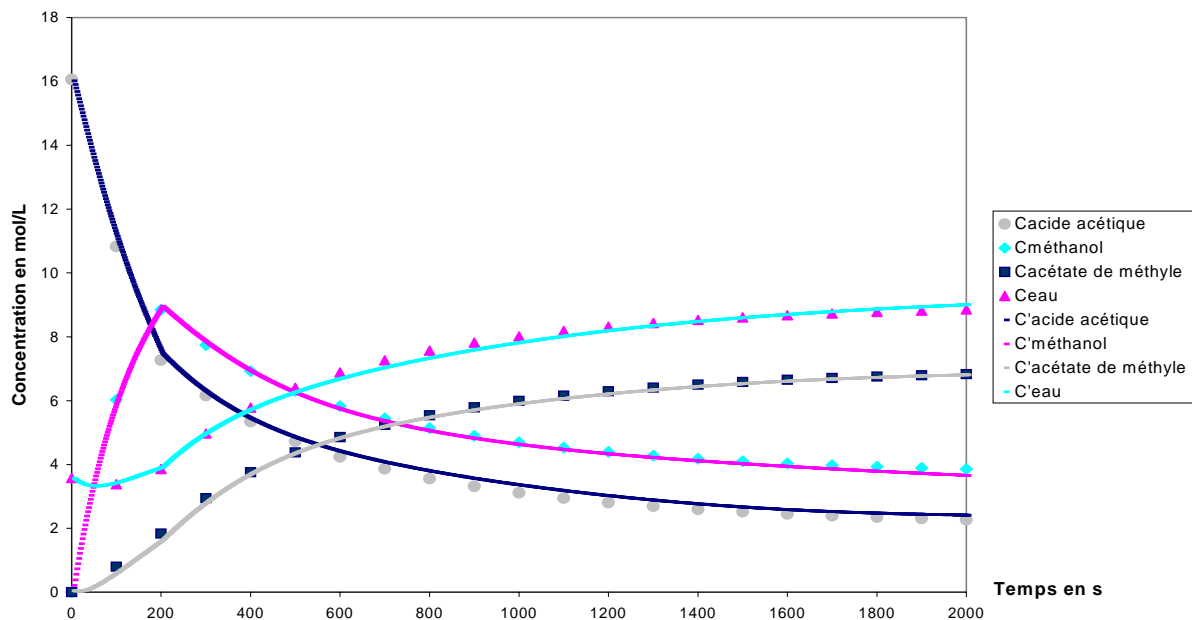


Figure 4.4. Est\erification \a 66,55°C avec 9,14 mL de catalyseur (Exp. N°1).

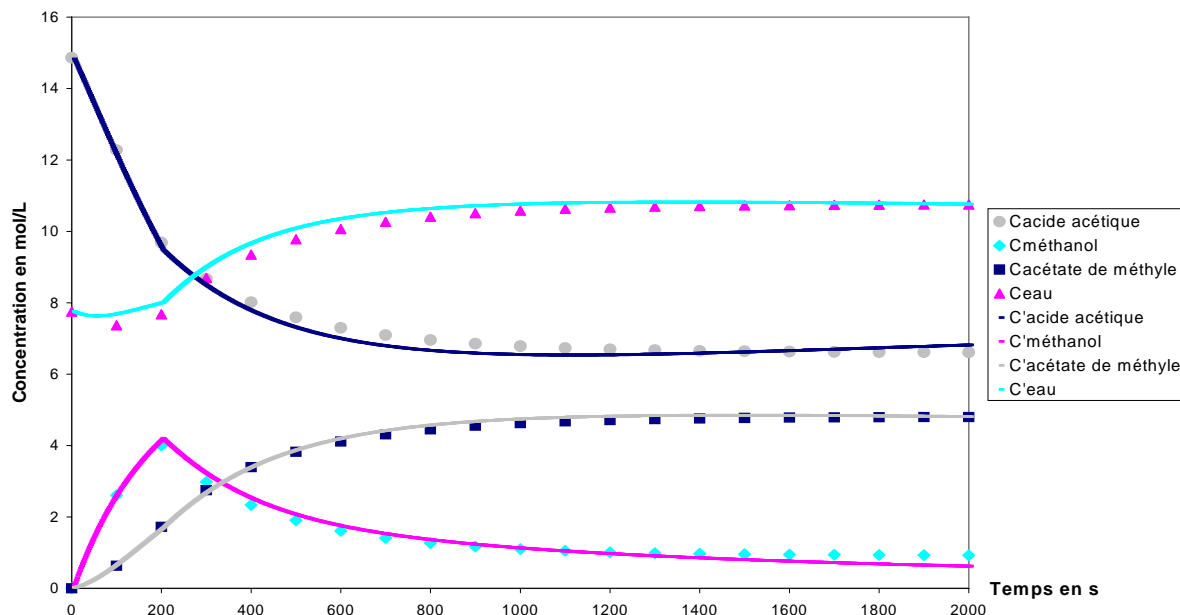


Figure 4.5. Estérification à 80°C avec 7,5 mL de catalyseur (Exp. N°2).

Le résultat reste quasi-parfait pour des conditions opératoires à la limite (figure 4.5) du domaine d'apprentissage fixé au chapitre 3. D'où l'intérêt de la modélisation neuronale hybride qui permet la génération de courbes à partir de conditions opératoires initiales différentes et globales identiques.

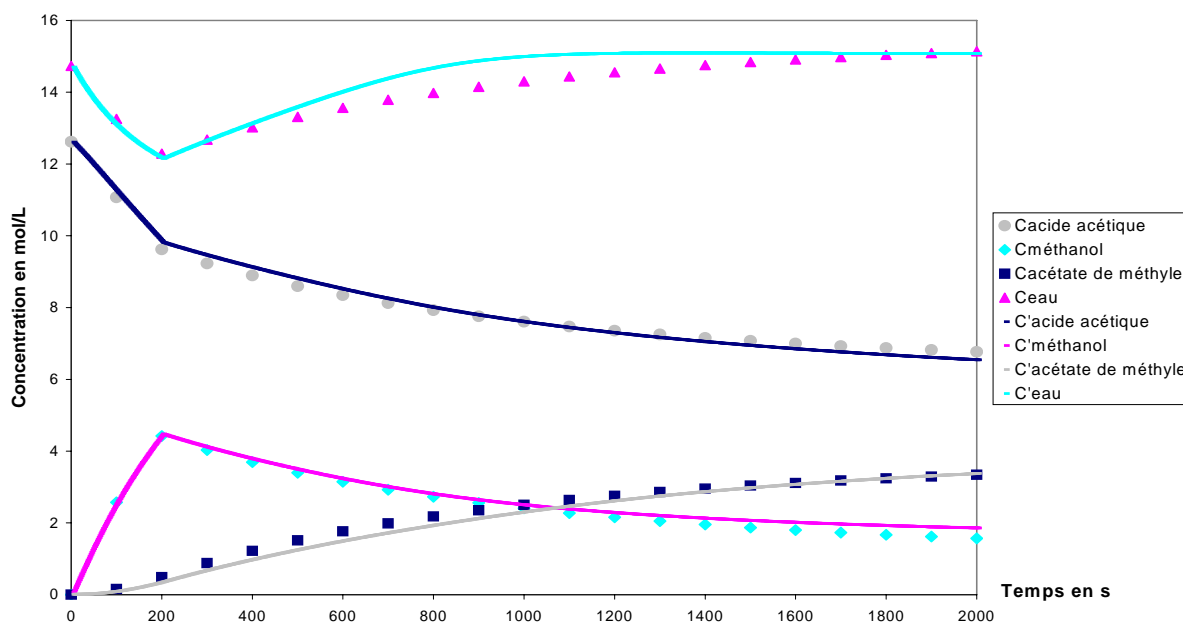


Figure 4.6. Estérification à 53°C avec 10 mL de catalyseur (Exp. N°3).

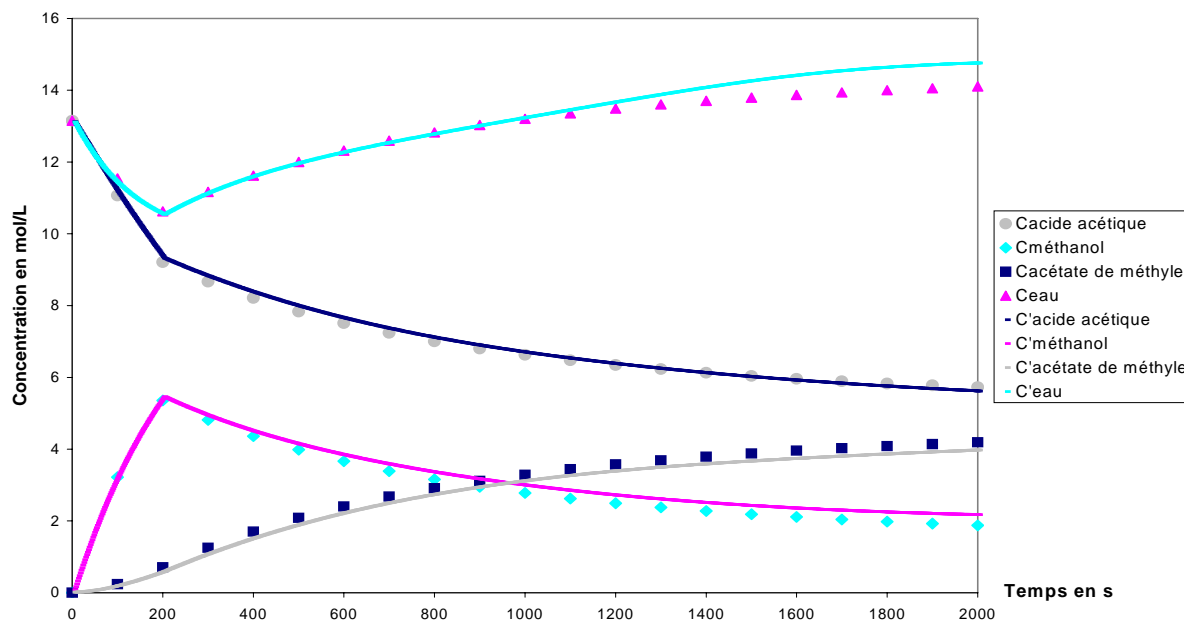


Figure 4.7. Estérification à 60°C avec 8 mL de catalyseur (Exp. N°4).

Influence du temps de coulée

Nous avons également testé le comportement du modèle hybride par rapport à des temps de coulée différents. Nous avons repris les conditions de l'expérience N°4 (figure 4.7) en passant le temps de coulée à 400 s (figure 4.8) et 600 s (figure 4.9).

Ces résultats montrent que le changement du temps de coulée n'a pas d'influence sur la qualité du modèle développé.

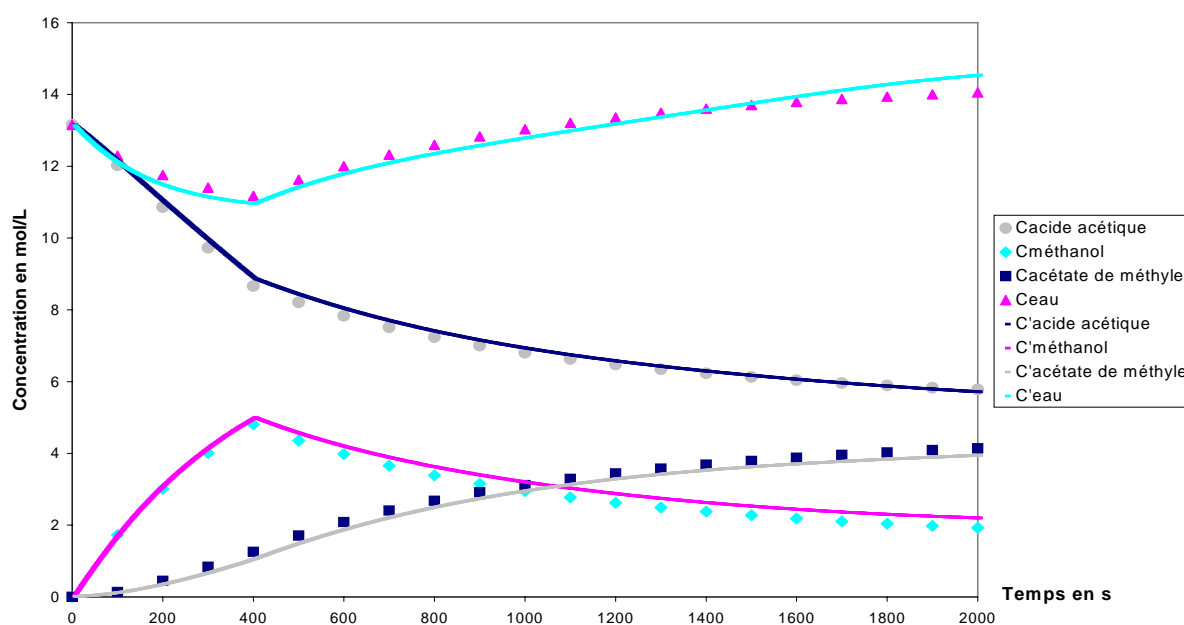


Figure 4.8. Estérification à 60°C avec 8 mL de catalyseur (Exp. N°5).

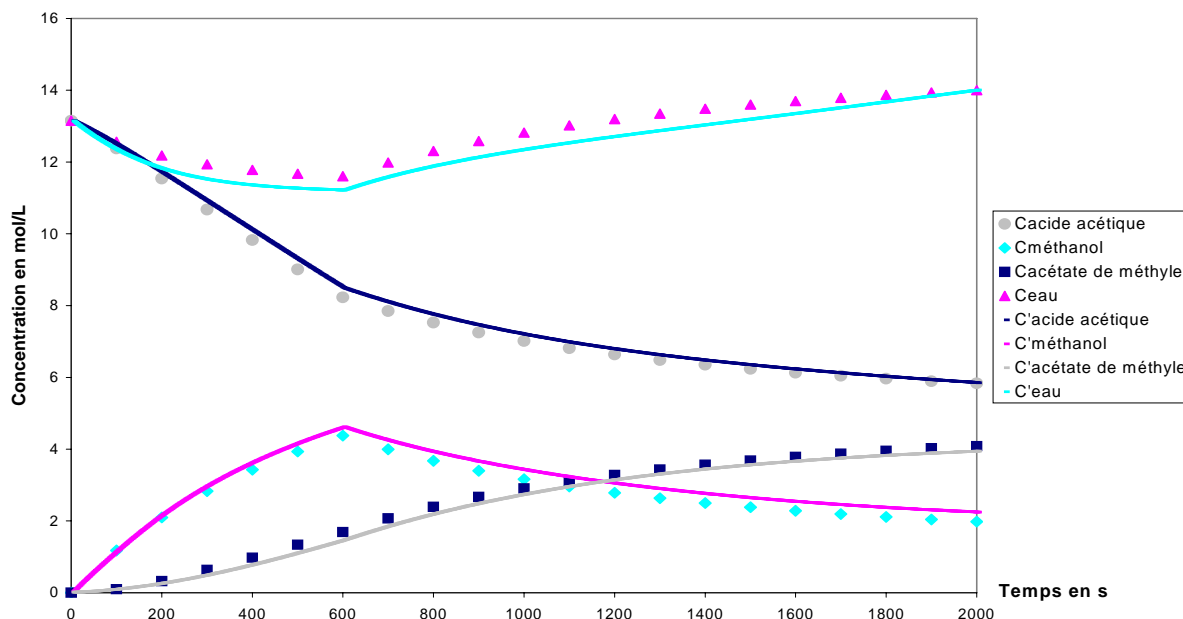


Figure 4.9. Estérification à 60°C avec 8 mL de catalyseur (Exp. N°6).

III. Utilisation du modèle neuronal pour la simulation d'un réacteur/échangeur continu type Open Plate Reactor

III.1. Rappel du Fonctionnement continu

De façon générale, pour le comportement d'un réacteur chimique réel, nous pouvons distinguer deux cas limites qui sont les réacteurs de type piston et le RAC (réacteur agité continu).

III.1.1. Réacteur piston

Dans le cas du réacteur piston fonctionnant en régime permanent, un profil de concentration est établi tout le long du réacteur et la composition est supposée uniforme dans une tranche : le mélange radial est considéré comme parfait.



Figure 4.10. Réacteur piston.

Le bilan matière est alors réalisé sur une tranche élémentaire de volume dV . Il s'agit donc d'un bilan différentiel dont l'intégration permet d'obtenir l'évolution de la composition en fonction du volume du réacteur.

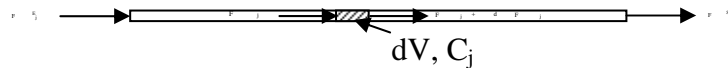


Figure 4.11. Schéma fonctionnel d'un réacteur piston.

Le bilan matière s'écrit de la manière suivante :

$$F_j + dV \cdot R_j = F_j + dF_j \quad \text{Soit} \quad dV \cdot R_j = dF_j \quad [4.19]$$

D'autre part, comparons les bilans matières obtenus sur un réacteur discontinu (équation 4.20) et sur un réacteur piston (équation 4.21) :

$$V \cdot R_j = \frac{dn_j}{dt} \quad [4.20] \quad dV \cdot R_j = dF_j \quad [4.21]$$

Si l'on considère par exemple le cas d'un volume réactionnel constant pour le réacteur discontinu (cas du débit volumique constant pour le réacteur continu) et en remarquant que C_j , concentration de l'espèce A_j est obtenue par :

$$C_j = \frac{n_j}{V} \text{ (réacteur fermé à volume constant) et } C_j = \frac{F_j}{Q} \text{ (réacteur ouvert à débit volumique constant)}$$

Avec :

C_j : concentration de l'espèce A_j (ex : mol m⁻³)

Q : débit volumique (ex : m³ s⁻¹)

On obtient alors :

$$R_j = \frac{dC_j}{dt} \quad [4.21] \quad R_j = \frac{dC_j}{d\tau} \quad [4.22]$$

$\tau (= \frac{V}{Q})$: temps de passage du mélange réactionnel dans le réacteur (ex : s)

On constate alors que l'on obtient formellement le même bilan, le temps de passage τ étant l'analogue en continu du temps de réaction en réacteur discontinu. La résolution du bilan conduit à la distribution de concentration en fonction de t ou de τ . Il s'en suit donc que les réactions menées en discontinu sont transposables en continu si le temps de passage est pris égal au temps de réaction appliqué en discontinu.

A partir de l'équation 4.19, nous remarquons que le bilan de matière d'un réacteur piston est celui d'un RAC de volume dV .

III.1.2. Réacteur agité continu (RAC)

On suppose alors que la composition est uniforme au sein du réacteur et égale à la composition du courant de sortie.

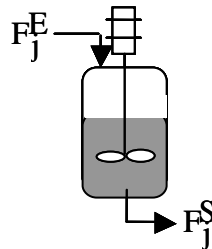


Figure 4.12. Réacteur continu.

En régime permanent, c'est-à-dire en absence de terme d'accumulation, le bilan s'écrit :

$$F_j^E + V \cdot R_j = F_j^S \quad [4.23]$$

III.1.3. Relation entre réacteur de type RAC et Piston

La modélisation des écoulements dans un réacteur piston est basée sur une représentation selon une succession de réacteurs parfaitement agités (RAC). Cette approche classique en génie des procédés est basée sur la distribution expérimentale du temps de séjour qui permet une analyse de l'écoulement et une caractérisation du mélange.

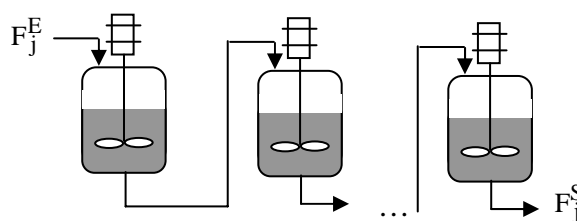


Figure 4.13. Association de RAC en série.

Si le réacteur piston offre de nombreuses possibilités pour la conduite de réactions en continu, ses performances peuvent être limitées par sa capacité d'échange thermique, en particulier lors de réactions fortement endo ou exothermiques. Un réacteur performant doit donc aussi être un bon échangeur de chaleur.

III.1.4. Echangeurs de chaleur

L'échangeur de chaleur permet de retirer de la chaleur à un premier corps, le plus souvent un fluide, pour le transmettre à un second, généralement sans que les corps entrent en contact. L'échange de chaleur s'exprime en $\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ou en W.m^{-2} . La quantité de chaleur qu'il est possible de transférer dans un système donné par mètre carré et par heure dépend principalement : de la nature du fluide (viscosité, conductibilité thermique, masse spécifique, chaleur spécifique), de sa vitesse de circulation par rapport à la paroi, de la différence de température moyenne entre les deux fluides, de la nature, de l'épaisseur et de l'état de la surface de la paroi.

III.2. Description de l'Open Plate Reactor

L'open plate reactor OPR est un réacteur de taille réduite, continu, intensifié et multifonctionnel (Devatine A. et al., 2003). Du point de vue procédé d'intensification, il permet de combiner les potentialités de l'échangeur à plaques et du réacteur tubulaire. Les fluides circulent en continu dans son volume réactionnel réduit de l'ordre du litre.

Sur la figure ci-dessous, on peut observer le « réacteur/échangeur » placé sur son socle ainsi que le dispositif expérimental associé.

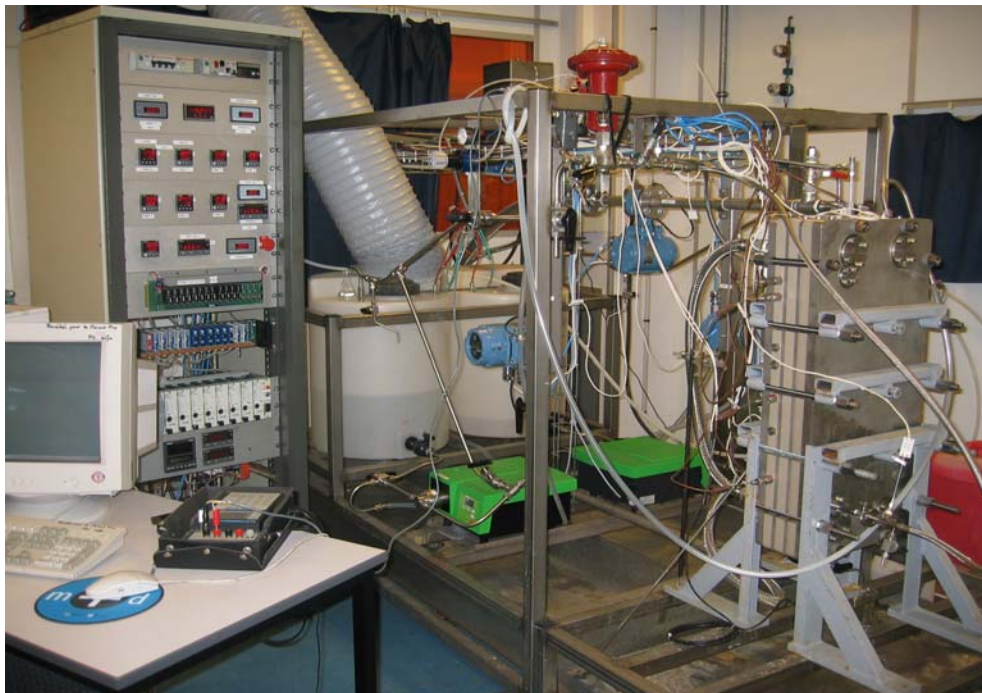


Figure 4.14. OPR Alfa Laval Vicarb (LGC, 2003).

CHAPITRE 4. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES

L'OPR est conçu selon une structure modulaire par blocs de type échangeur de plaques. Chaque bloc est constitué d'une plaque contenant la zone de réaction comprise entre deux plaques contenant le fluide utilité (zone de refroidissement ou de chauffage).

La figure ci-dessous décrit le principe de fonctionnement de l'appareil pour un pilote constitué d'un seul bloc.

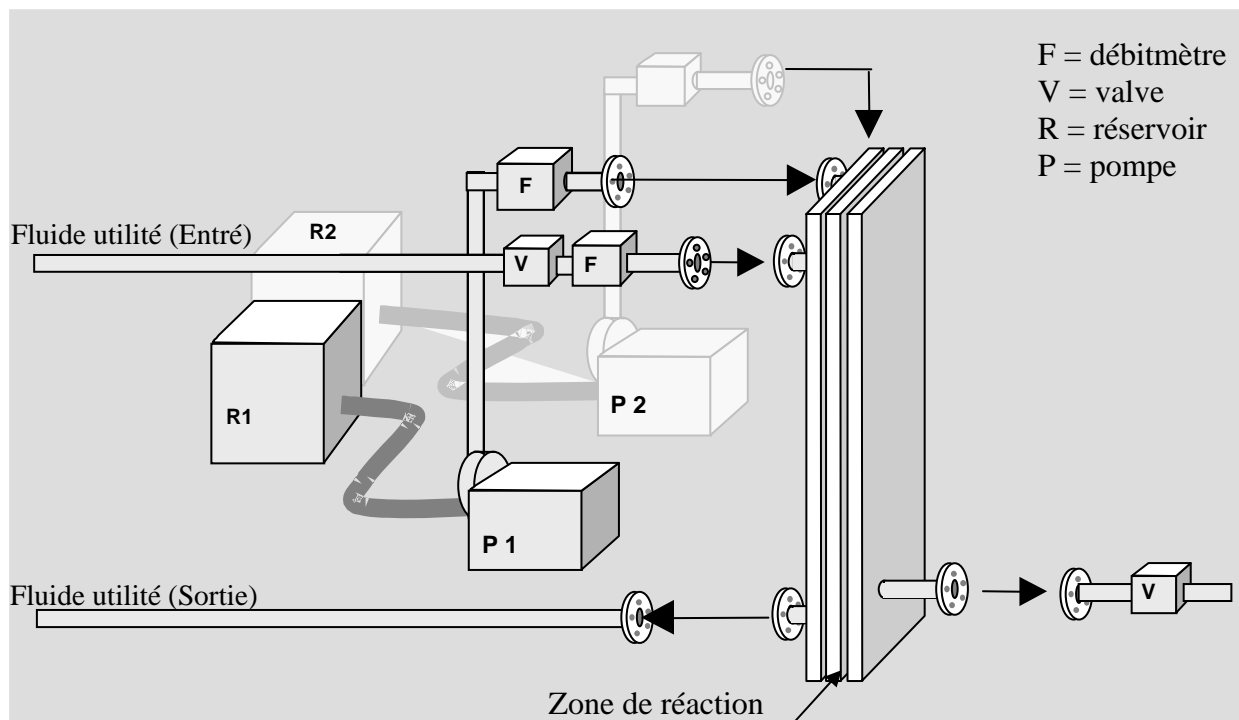


Figure 4.15. Schéma de l'installation du réacteur OPR.

Dans le cas de la mise en œuvre de la réaction d'estérification, les deux réactifs sont stockés dans deux bacs distincts. Chacun des réactifs est alors acheminé via une ligne de courant distincte. La circulation des fluides est assurée par des pompes qui permettent d'ajuster les débits d'entrée. Les réactifs sont mis en contact une fois introduit dans la zone de réaction. Après avoir circulé dans la plaque appelée zone de réaction, les réactifs et produits de la réaction sont collectés en sortie dans un bac de stockage. Le fluide utilité est quant à lui uniformément réparti dans les deux plaques adjacentes à la zone de réaction. L'alimentation en réactif et fluide utilité se fait en continu dans le réacteur/échangeur.

Un réacteur/échangeur de type OPR peut inclure dans sa structure un seul ou plusieurs blocs indépendants. Le pilote utilisé comme référence pour ces travaux est constitué par l'assemblage de trois blocs en série.

III.3. Caractéristique de l'Open Plate Reactor

III.3.1. Intensification thermique

Un point fondamental pour l'utilisation d'un réacteur de type échangeur/réacteur est donc la possibilité d'augmenter considérablement les capacités d'échanges thermiques entre le milieu réactionnel et le fluide utilité. De ce point de vue, si l'on compare les coefficients d'échange généralement estimés pour des réacteurs double enveloppe de l'ordre de $200 \text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$, à ceux que l'on peut atteindre pour un échangeur à plaques de l'ordre de $10000 \text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$, on observe qu'il existe une marge très importante.

C'est le cas de l'OPR, dont de nombreux éléments de structure ont été conçus afin de répondre à cet objectif, comme par exemple les plaques sandwich au travers desquelles se fait l'échange thermique entre les deux fluides.

III.3.2. Ecoulement piston

Du point de vue de l'écoulement, il est nécessaire d'avoir un écoulement parfaitement piston. L'appareil ne doit pas faire apparaître de zones mortes dans lesquelles il pourrait y avoir accumulation de réactifs, ce qui serait problématique du point de vue du rendement et de la sélectivité, mais surtout du point de vue de la sécurité lors de la mise en œuvre de réactions présentant des réactions secondaires pouvant conduire à des emballements thermiques.

C'est pour cette raison que plusieurs expériences (Devatine A. et al., 2003) ont été réalisées au sein de l'OPR en faisant varier les débits au niveau des entrées du premier (R1) et du second réactif (R2).

Les performances en termes d'écoulement sont meilleures dans le cas d'un débit total de 50 L.h^{-1} ($R1 = 40 \text{ Lh}^{-1}$, $R2 = 10 \text{ Lh}^{-1}$).

III.3.3. Temps de séjour

La vitesse d'écoulement du fluide procédé au sein de l'appareil doit être suffisante pour d'une part obtenir de bons coefficients d'échange et d'autre part conserver un écoulement piston

Ceci impose de travailler avec des temps de séjour très faibles : de l'ordre de 1 min 30. Cette contrainte ne pose pas de problème dans le cas d'un système réactionnel très rapide. En

revanche, pour des systèmes plus lents, il est plus difficile d'obtenir une conversion satisfaisante en sortie. Cette limite peut être éventuellement compensée par une augmentation de la vitesse de réaction (température plus élevée et produits plus concentrés).

III.3.4. Dynamique

Un point positif pour l'OPR est le faible volume de produits engagés dans l'appareil. Il s'agit bien sûr d'un élément positif du point de vue de la sécurité. En cas d'incident les conséquences seront d'autant plus limitées que la quantité de produits concernée sera faible. D'autre part, les temps caractéristiques des dynamiques propres à l'appareil seront faibles. Cela est particulièrement intéressant si l'on considère que ce type de réacteur pourra être intégré dans un mode de production à la demande qui entraînera des phases de démarrage et d'arrêt fréquentes.

III.4. Modélisation de la réaction d'estérification dans un réacteur continu type Open Plate Reactor (OPR)

Les expériences mises en œuvre dans le réacteur discontinu ont permis de constater qu'à faible température la cinétique de la réaction était faible. Ce constat impose donc que la température opératoire soit suffisamment élevée pour avoir un taux de conversion convenable en sortie

III.4.1. Mise en oeuvre de la réaction d'estérification dans le réacteur type OPR

Lors des travaux récents au laboratoire de S. Elgue et al., (2004), la réaction d'estérification de l'acide acétique par le méthanol en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur a été mise en œuvre dans le réacteur OPR.

Le dispositif expérimental tel qu'il a été conçu permet de travailler avec un débit de fluide utilisé maximum de $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Coté procédé, l'écoulement piston dépend du débit volumique des deux réactifs. Les expériences que nous avons choisies pour valider le modèle neuronal correspondent à la condition (a) du tableau 4.1 avec un $R_{\text{acide}} = 40 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$, $R_{\text{méthanol}} = 10 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$.

CHAPITRE 4. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES

Les concentrations initiales utilisées pour ces deux expériences sont identiques, sachant que la quantité d'eau présente initialement dans la réaction provient essentiellement des réactifs utilisés (acide et méthanol) :

$$C_{\text{acide}} = 10,45 \text{ mol.L}^{-1}, C_{\text{méthanol}} = 10,45 \text{ mol.L}^{-1}, C_{\text{eau}} = 10,45 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le tableau suivant résume les conditions opératoires utilisées pour la mise en œuvre de la réaction d'estérification étudiée dans le réacteur OPR.

Expériences	A1	A2
Débit [L.H ⁻¹]	40-10	
Quantité de catalyseur [mL]	8	
Température du fluide utilisé [°C]	75	
Pression [bar abs.]	4,5	
Débit du fluide utilisé [m ³ .h ⁻¹]	2,3	0,63
Temps de séjour [s]	90	
Rendement expérimental mesuré	0,173	0,146

Tableau 4.2. Conditions opératoires et rendement de la réaction d'estérification dans l'OPR.

Le profil de température des deux expériences A1 et A2 sont présentés dans la figure ci-dessous.

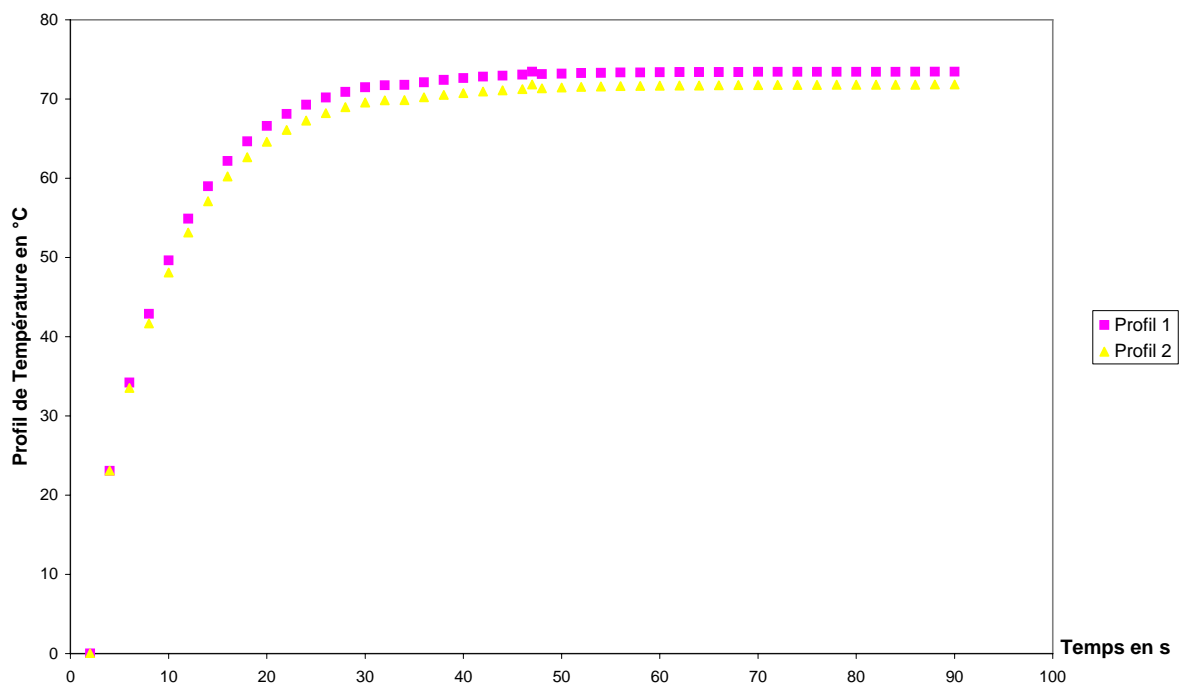


Figure 4.16. Profil de température des expériences A1 et A2.

III.4.2. Modélisation de la réaction d'estérification dans le réacteur OPR

Pour intégrer les fonctionnalités de réacteur chimique de l'OPR, le simulateur (S. Elgue et al., 2005) offre la possibilité de définir des schémas réactionnels ainsi que les cinétiques correspondantes au sein de sous programmes prévus à cet effet.

Du point de vue expérimental, nous n'avons comme mesures que la concentration en sortie du réacteur ainsi que les relevés de température en différents points de la ligne procédée et de la ligne utilité.

Le modèle que nous avons réalisé nécessite la valeur de la température pour chaque "RAC" (soit une toutes les deux secondes pour 45 RAC). On peut envisager d'obtenir cette valeur par interpolation entre les points mesurés.

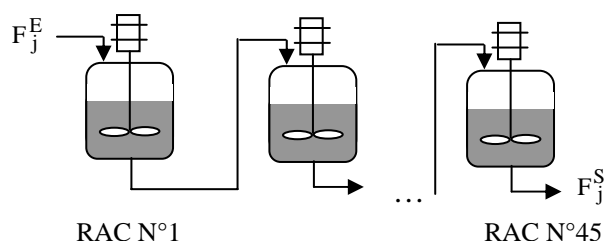


Figure 4.17. Association de 45 RAC en série.

Dans ce travail, nous avons préféré reprendre des données issues d'un modèle de simulation complet de l'appareil développé par Elgue S. et al., (2005) et mise en œuvre dans ses travaux pour simuler les deux expériences.

Dans ce cas, nous pouvons également comparer les profils de concentrations simulés par le modèle complet et ceux obtenus par le modèle à base de réseau de neurones développé dans ce travail.

Pour appliquer le modèle neuronal développé à la réaction d'estérification de l'acide acétique par le méthanol dans un « réacteur/échangeur » OPR, nous avons modifié le programme d'exécution en mode bouclé du réseau de neurones en insérant un profil de température. Ce dernier correspond à la température de 45 RAC associés en série. Le temps de séjour dans le réacteur étant de 90 s.

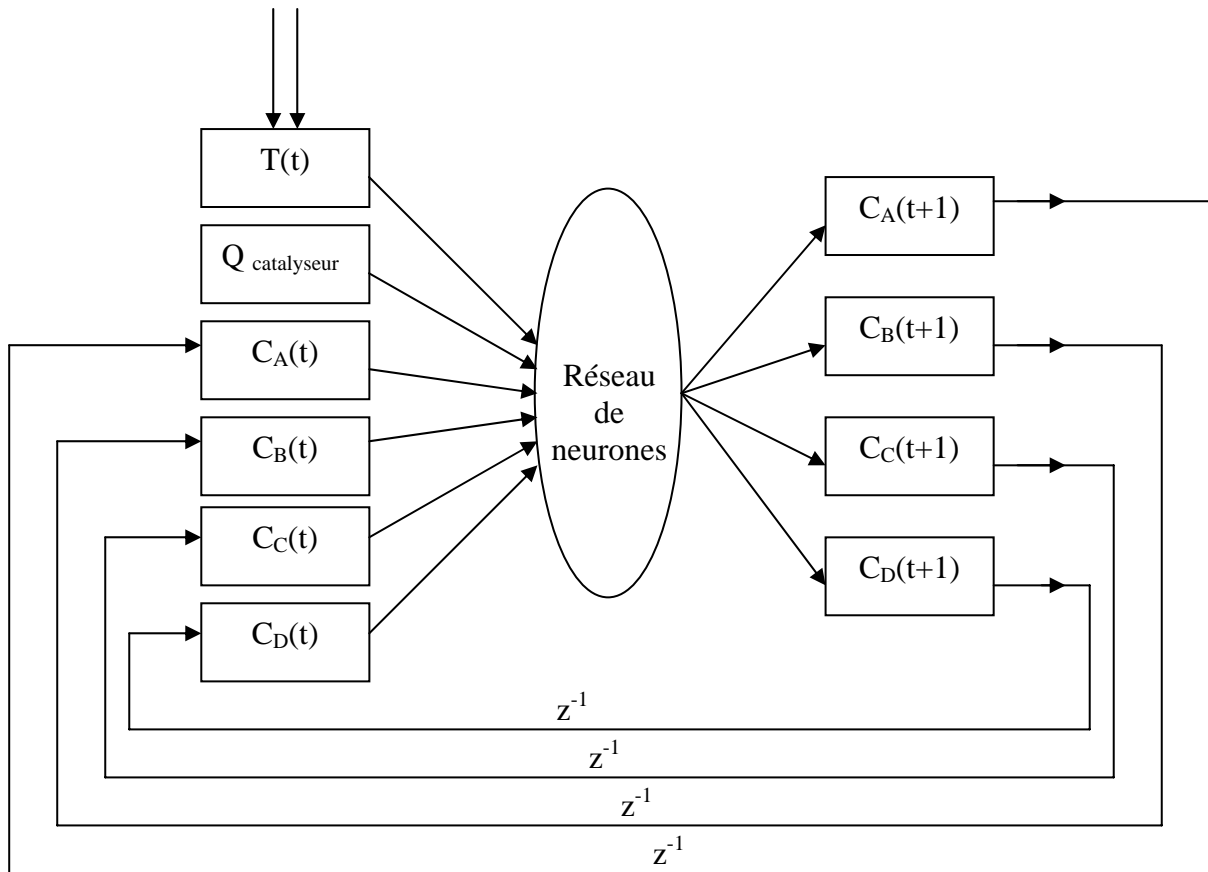


Figure 4.18. Réseau de neurone bouclé avec un profil de température.

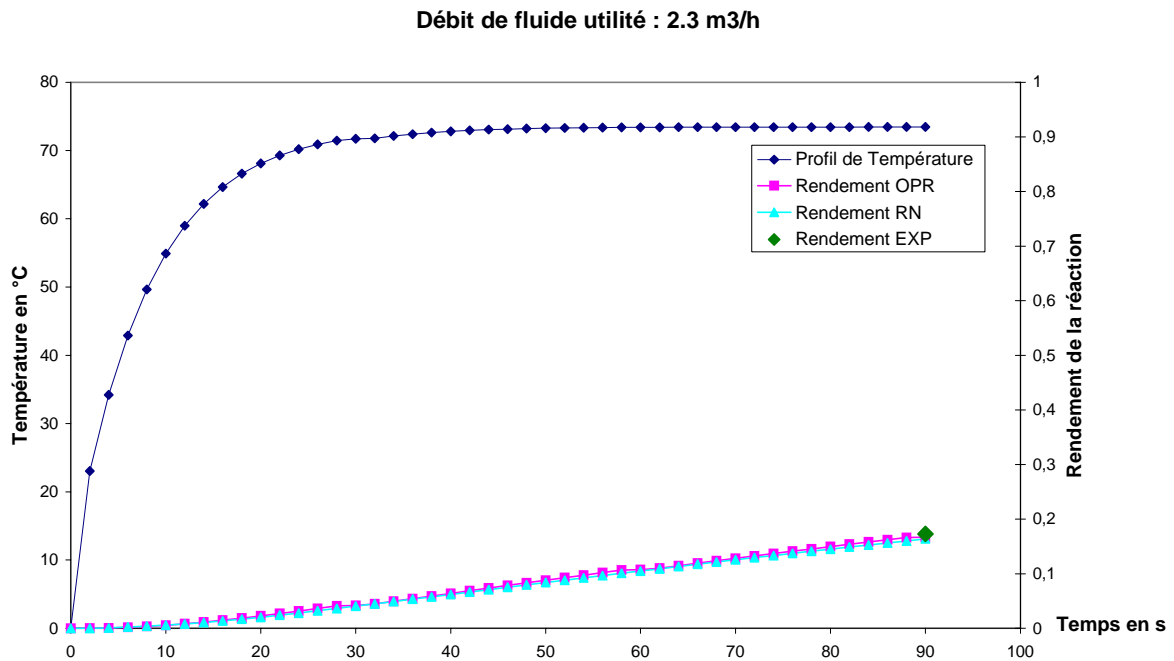


Figure 4.19. Estérification avec profil 1 de température et 8 mL de catalyseur.

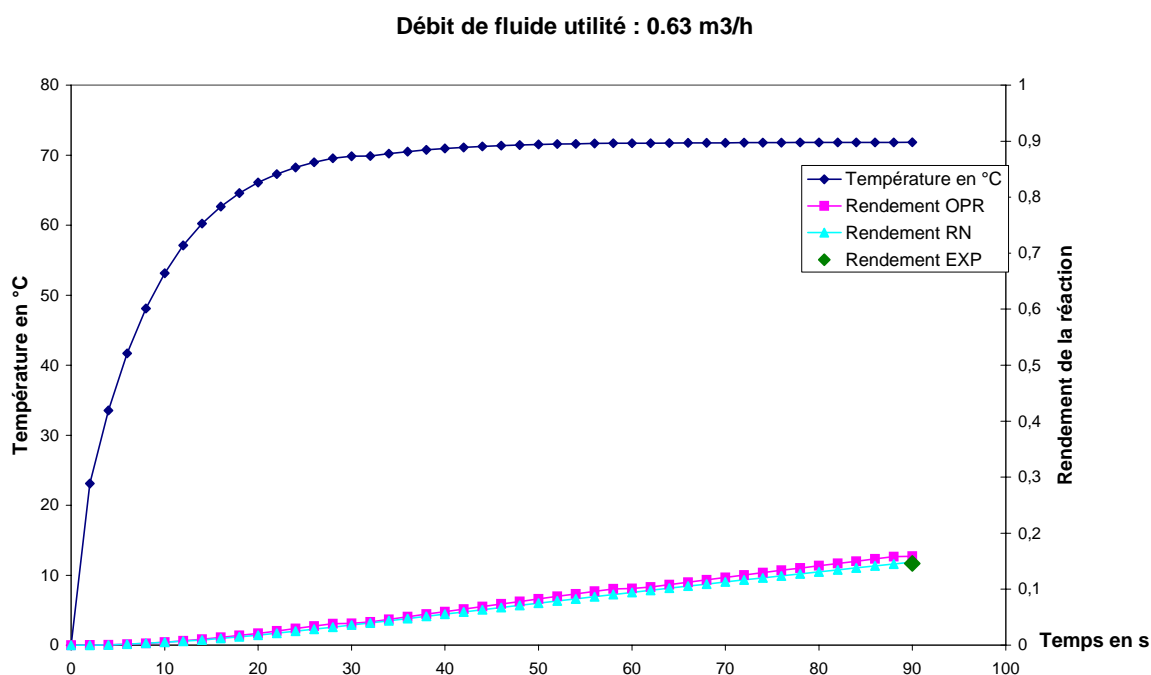


Figure 4.20. Estérification avec profil 2 de température et 8 mL de catalyseur.

La superposition quasi-parfaite de la courbe (Figure 4.19 et 4.20) issue de la simulation de l'OPR par S. Elgue et al., (validée expérimentalement), et celle obtenue par le réseau de neurones pour les deux expériences A1 et A2 montre bien que notre modèle neuronal de simulation est valide. Il est capable de transposer la réaction d'estérification d'un réacteur batch en continu type OPR.

Le modèle neuronal développé concorde aussi avec les résultats expérimentaux comme nous pouvons le remarquer sur les deux figures 4.19 et 4.20.

En effet, nous disposons pour les deux expériences d'une mesure expérimentale du rendement de la conversion (voir tableau 4.2). Ces valeurs sont parfaitement retrouvées par le modèle neuronal.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré un modèle hybride qui intègre le modèle neuronal obtenu dans le chapitre 3. Il a permis de simuler le comportement de la réaction d'estérification mise en œuvre en mode semi-batch. Nous avons montré que le changement du temps de coulée n'a pas d'influence sur la qualité du modèle développé.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté le réacteur/échangeur continu type OPR et proposé un certain nombre d'étapes à suivre pour la mise en œuvre de la réaction d'estérification. La comparaison, entre les données issues du modèle intégrant le modèle neuronal et celles obtenues expérimentalement, a permis la validation de l'approche par réseaux de neurones.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le modèle neuronal élaboré peut aider à la transposition de la réaction d'estérification d'un réacteur batch à un réacteur continu piston de type réacteur/échangeur.

CHAPITRE 5

MODELISATION DE

L'ESTERIFICATION DE

L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR

LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE

NEURONES

CHAPITRE 5.

**MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE
L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL
PAR RESEAUX DE NEURONES**

I.	INTRODUCTION.....	133
II.	ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL	134
II.1.	Généralités.....	134
II.2.	Cinétique de la réaction.....	135
II.2.1.	Réaction non catalysée	135
II.2.2.	Réaction catalysée	135
III.	MODELISATION DE LA REACTION D'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES DANS UN REACTEUR BATCH.....	136
III.1.	Choix des entrées/sorties du réseau de neurones	137
III.2.	Elaboration de la base d'apprentissage et de test	138
III.3.	Validation du modèle	144
IV.	MODELISATION DE LA REACTION D'ESTERIFICATION PAR RESEAUX DE NEURONES DANS UN REACTEUR CONTINU TYPE OPR.....	149
IV.1.	Simulation de la réaction d'estérification dans l'OPR.....	149
IV.2.	Simulation de la mise en œuvre de la réaction d'estérification dans le réacteur/échangeur « OPR ».....	150
V.	CONCLUSION	153

I. Introduction

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons développé un modèle neuronal capable de modéliser la réaction d'estérification de l'acide acétique par le méthanol dans différents sortes de réacteurs : discontinu, semi-continu et continu type OPR.

L'objectif de la démarche qui va être suivie est la transposition d'une réaction exothermique, l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol, d'un réacteur discontinu vers un réacteur continu type OPR par le réseau de neurones développé.

Ainsi, après avoir présenté la réaction considérée et son aspect cinétique, nous appliquons le modèle neuronal développé pour modéliser son comportement dans un réacteur batch en suivant la même démarche que le chapitre 3. Nous validons cette modélisation par une comparaison entre les courbes issues du modèle par réseaux de neurones et celles obtenues par simulation classique intégrant le modèle cinétique issu de la littérature (Benaissa W., 2006).

Enfin, nous intégrons le modèle neuronal développé dans une structure de simulation hybride qui va permettre de transposer la réaction d'un réacteur batch à un réacteur/échangeur piston de type OPR.

II. Estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol

II.1. Généralités

La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol a fait l'objet de nombreux travaux de recherche notamment dans le domaine de la sécurité des procédés physico-chimiques (Snee, Barcons, Hernandez et Zaldivar, 1992) et de la détermination rapide de données cinétiques (Galvan, Zaldivar, Hernandez et Molga, 1996).

Plus récemment, cette réaction a également été utilisée pour tester une nouvelle génération de simulateur dynamique permettant la mise en place d'une stratégie de contrôle thermique performante (Feliu, Grau, Alos, et Macias-Hernandez, 2003).

La mise en œuvre de l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol est relativement simple. C'est une réaction modérément exothermique qui s'effectue en milieu homogène. Son comportement cinétique change selon que l'on opère avec ou sans catalyseur : la vitesse de réaction est du second ordre en l'absence d'acide fort et de type auto catalysée en présence d'acide sulfurique.

Le schéma réactionnel de l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol et qui conduit à la formation de propionate de butyle et d'acide propionique peut être présenté par le schéma suivant :

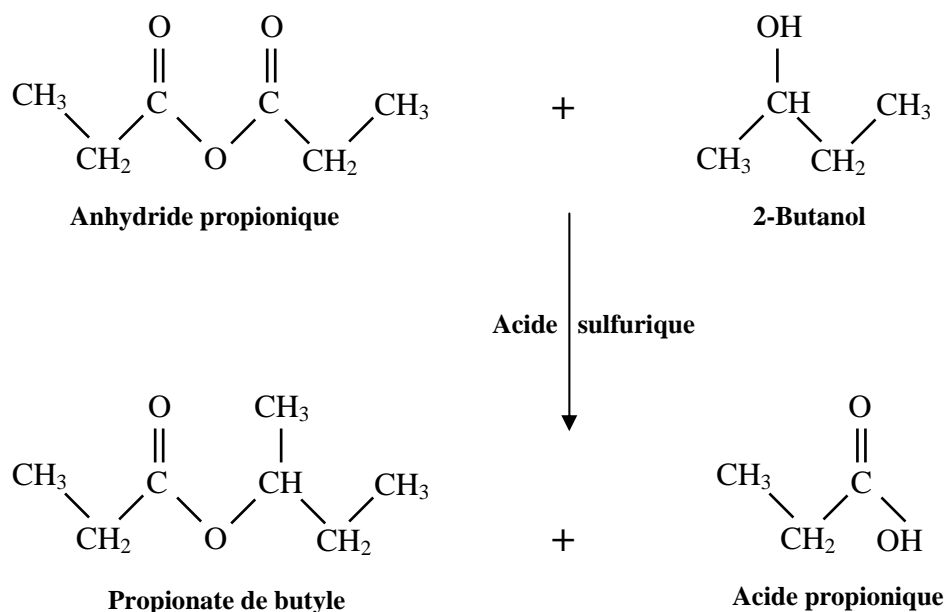


Figure 5.1. Schéma réactionnel de la réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol.

II.2. Cinétique de la réaction

Des travaux expérimentaux sont rapportés dans la littérature (Galvan et al., 1996). Ils ont conduit à proposer des modèles cinétiques de complexité variable en fonction des conditions opératoires.

Nous présentons ces modèles dans ce qui suit.

II.2.1. Réaction non catalysée

La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol est du second ordre lorsqu'elle n'est pas catalysée par un acide fort. La vitesse de réaction a alors pour expression :

$$r = k_0 \cdot C_{anhy} \cdot C_{2but} \quad [5.1]$$

Avec $k_0 = 5,36178 \cdot 10^7 \cdot \exp(-80478,64/(R \cdot Tr))$ (Galvan et al., 1996) [5.2]

$$\left\{ \begin{array}{l} k_0 : \text{Facteur pré exponentiel (L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\ R : \text{Constante des gaz parfait (J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ Tr : \text{Température du mélange réactionnel (K)} \end{array} \right.$$

En l'absence d'acide sulfurique, l'acide propionique n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction.

II.2.2. Réaction catalysée

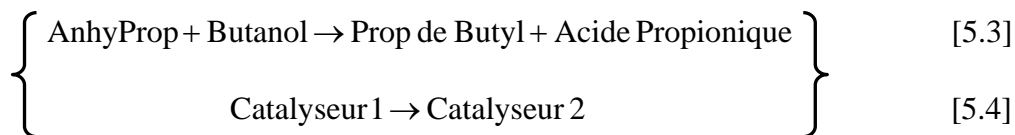
Lors de la réaction d'estérification entre le 2-butanol et l'anhydride propionique en présence de catalyseur, Zaldivar et al., (1993) observent les comportements suivants :

- ✓ la vitesse de réaction semble être proportionnelle à la concentration d'acide sulfurique,
- ✓ la concentration de l'acide propionique augmente la vitesse de réaction, provoquant de fait un comportement de type auto catalysé,
- ✓ après avoir atteint une certaine concentration, l'acide propionique n'influence plus la vitesse de la réaction.

La compréhension des différents mécanismes étant relativement complexe, un modèle a été élaboré postulant l'existence de deux catalyseurs (Dhanuka, Malshe et Chandalia,

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

1977) : le premier accélère la réaction d'ordre deux et le second catalyse une réaction d'ordre un. La transformation du catalyseur a été développée en tenant compte de la fonction d'acidité (Haldar et Rao, 1992).



La vitesse de réaction correspondant à la réaction principale [5.3] s'écrit :

$$r_1 = \frac{(k_1 + k_2 \cdot C_{cat1}) \cdot C_{anhp} \cdot C_{2b} + k_3 \cdot C_{cat2} \cdot C_{anhp}}{\dots} \quad [5.5]$$

La vitesse de réaction due à la formation du deuxième catalyseur [5.4] s'écrit :

$$r_{cat} = \frac{k_4 \cdot 10^{-Hr} \cdot C_{cat1} \cdot C_{2b}}{\dots} \quad [5.6]$$

La fonction d'acidité a alors pour expression :

$$Hr = -(p_1 \cdot C_{cat1} + p_2 \cdot C_{acp}) \cdot \left(p_3 + \frac{p_4}{Tr} \right) \quad [5.7]$$

Les valeurs données dans la littérature (Galvan et al., 1996) pour les différents paramètres sont données dans le tableau suivant :

	k	Ea [J.mol ⁻¹]	Facteurs p
1	5,36178.10 ⁷ ^a	80478,64	2,002.10 ⁻¹
2	2,8074.10 ¹⁰ ^b	79159,5	3,205.10 ⁻²
3	3,9480.10 ¹⁰ ^a	69974,6	-21,3754
4	1,4031.10 ⁸ ^a	76617,2	12706

^a L.mol⁻¹.s⁻¹

^b L².mol⁻².s⁻¹

Tableau 5.1. Paramètres cinétiques (Galvan et al., 1996).

III. Modélisation de la réaction d'estérification par réseaux de neurones dans un réacteur Batch

Le modèle neuronal, développé dans le chapitre 3, que nous allons transposer pour la modélisation de la réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur met en œuvre :

- ✓ Une couche d'entrée avec six neurones.
- ✓ Une couche cachée avec huit neurones.

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

- ✓ Une couche de sortie avec un neurone.
- ✓ Une base d'apprentissage et de test contenant chacune 16 courbes sélectionnées à partir d'un plan d'expériences.
- ✓ Une période d'échantillonnage $\Delta t = 2s$ ($\Delta t = 2s$, en plus nous prenons un point sur 5 pour alléger le calcul)
- ✓ Un apprentissage en mode non bouclé pour chaque sortie séparément (figure 5.2) et un programme d'exécution, regroupant les quatre sorties, pour la validation du modèle en mode bouclé.

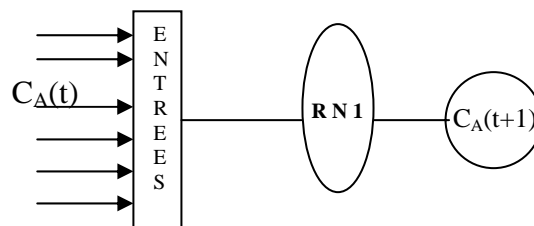


Figure 5.2. Modèle neuronal non bouclé avec 6 entrées, une couche cachée et une sortie.

III.1. Choix des entrées/sorties du réseau de neurones

La cinétique de la réaction d'estérification étudiée dépend de la température T (K), la quantité de catalyseur Q (mL) et des concentrations initiales des quatre composants de la réaction (l'anhydride propionique, le 2-butanol, l'acide propionique et le Propionate de butyle). Ces six variables représenteront donc les entrées de notre réseau.

Nous opérons en mode isotherme, la température de la réaction est constante pendant toute la durée de l'opération. De même pour la quantité de catalyseur supposée constante.

La complexité de ce modèle est apparue intéressante pour appliquer la démarche de modélisation cinétique présentée dans les chapitres précédents à cette réaction. L'idée consiste donc à modéliser l'évolution cinétique entre deux instants en ne considérant que les grandeurs suivantes :

- Température
- Quantité de catalyseur
- Concentration des différentes espèces

Le réseau de neurones est donc élaboré pour qu'à partir de ces informations, il calcule les concentrations de toutes les espèces après une période.

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

Comme précédemment, la période est choisie égale à 2 secondes. En effet l'objectif final est d'utiliser le modèle pour la prédiction du comportement de la réaction dans un réacteur continu type OPR qui sera modélisé par une succession de RAC en cascade. De même, la structure du modèle choisie consiste à associer quatre réseaux de neurones, chacun étant élaboré pour déterminer la concentration d'une espèce.

III.2. Elaboration de la base d'apprentissage et de test

Pour l'élaboration de la base d'apprentissage, nous avons généré une série d'expériences à partir du modèle mathématique construit par Benaissa W. (thèse 2006) avec le modèle cinétique proposé par Galvan et al. (1996) et dont les valeurs des paramètres sont rappelées au tableau 5.1.

Le domaine d'apprentissage est présenté dans le tableau 5.2 : ce sont les valeurs minimales et maximales qui sont utilisées pour normer les paramètres d'entrée et de sortie du réseau.

Température [°K]		Q _{catalyseur} [mL]		C _{2butanol} [mol.L ⁻¹]		C _{AnhP} [mol.L ⁻¹]		C _{P. butyle} [mol.L ⁻¹]		C _{AcP} [mol.L ⁻¹]	
Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
303,1	343,1	0,8	2	2	4,5	2	4,5	0	4,5	0,1	10

Tableau 5.2. Domaine de variation des entrées du réseau de neurones développé.

Les simulations nous ont permis de constituer les bases d'apprentissage, de test et de validation pour l'élaboration du modèle neuronal à l'image de celui développé dans le chapitre 3 à la réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol.

Plan d'expériences

La réaction d'estérification que nous voulons modéliser dépend de nombreux facteurs. Pour avoir uniquement des expériences qui apportent une information significative pour l'apprentissage du modèle, nous avons choisi de réaliser un plan d'expériences. Il va permettre de déterminer les conditions opératoires pour différentes concentrations initiales. Nous avons alors utilisé le logiciel de plan d'expériences dont le principe a été détaillé dans le chapitre 3.

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

La quantité de propionate de butyle est initialement nulle, la quantité de l'anhydride propionique est la même que celle du 2-butanol (mélange équimolaire) et la quantité d'acide propionique est initialement calculée en fonction des deux réactifs pour ajuster un volume initial égal à un litre suivant la formule suivante :

$$n_{AcP} = \frac{1000 - \left(\left(n_{2but} \cdot \frac{M_{2but}}{\rho_{2but}} \right) + \left(n_{AnhP} \cdot \frac{M_{AnhP}}{\rho_{AnhP}} \right) \right)}{\frac{M_{AcP}}{\rho_{AcP}}} \quad [5.8]$$

M_i et ρ_i étant les masses molaires et volumiques du constituant (i) (Tableau 5.3).

2-butanol		A. Propionique		P. de Butyle		Acide Propionique		Acide sulfurique	
M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)
74,12	0,808	130,14	1,015	130,18	0,88	74,08	0,992	98,07	1,84

Tableau 5.3. Masse molaire et volumique des constituants de la réaction d'estérification

Le plan d'expériences se réduit essentiellement à trois facteurs : la température (°C), la quantité de catalyseur (mL) et la quantité du 2-butanol (en mol). Avec trois facteurs et un domaine sphérique, le logiciel NemrodW utilisé (Mathieu D., Phan-Tan-LUU R.) propose une matrice d'expériences de type hybride. Le nombre de niveaux des trois facteurs étudiés est égal à cinq. La matrice comporte alors 11 expériences qui se répartissent suivant le tableau suivant :

N° EX	X1	X2	X3
1	0,00	0,00	1,00
2	0,00	0,00	-1,00
3	-0,63	-0,63	0,44
4	0,63	-0,63	0,44
5	-0,63	0,63	0,44
6	0,63	0,63	0,44
7	-0,89	0,00	-0,44
8	0,89	0,00	-0,44
9	0,00	-0,89	-0,44
10	0,00	0,89	-0,44
11	0,00	0,00	0,00

Tableau 5.4. Matrice d'expérience hybride avec trois facteurs comportant chacun cinq niveaux.

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

La base de données élaborée doit permettre l'apprentissage et une première validation du réseau de neurones utilisé pour modéliser la réaction étudiée.

Pour appliquer le modèle neuronal développé dans le chapitre 3, nous avons besoin de construire une base d'apprentissage et de test comportant 32 expériences. La combinaison entre les trois facteurs dont nous disposons (la température (°C), la quantité du 2-butanol (mol) et de l'acide sulfurique (mL)) et ceux de la matrice d'expérience hybride nous a permis d'avoir trois matrices d'expériences différentes. Un total de 33 courbes parmi lesquels nous avons réservé 16 courbes pour la base d'apprentissage et 16 expériences pour la base de test.

Pour la matrice d'expériences N°1, les facteurs X1, X2 et X3 correspondent respectivement à la quantité du 2-butanol, la température (°C) et l'acide sulfurique (mL). De même pour les autres matrices comme le montre le tableau suivant :

Facteurs	X1	X2	X3
Matrice d'expériences N°1	Q _{2-butanol}	T _{température}	Q _{Catalyseur}
Matrice d'expériences N°2	Q _{Catalyseur}	Q _{2-butanol}	T _{température}
Matrice d'expériences N°3	T _{température}	Q _{Catalyseur}	Q _{2-butanol}

Tableau 5.5. Composition des matrices d'expériences.

En appliquant les variations des trois facteurs (Tableau 5.2) aux matrices et en calculant la quantité d'acide propionique pour ajuster un volume de réaction égale à un litre, nous aurons les tableaux suivants représentant respectivement les bases d'apprentissage et de test :

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

<i>Nom</i>	$Q_{2\text{-butanol}}$ [mol]	Q_{AnhP} [mol]	Q_{acP} [mol]	$Q_{\text{Catalyseur}}$ [mol]	$T_{\text{température}}$ [°C]	$N_{\text{nombre de points}}$
DD1	3,25	3,25	3,81	2,00	50,00	120
DD2	3,25	3,25	3,81	0,80	50,00	250
DD3	2,36	2,36	6,42	1,66	35,85	350
DD4	4,13	4,13	1,21	1,66	35,85	500
DD5	2,36	2,36	6,42	1,66	64,14	50
DD6	4,13	4,13	1,21	1,66	64,14	100
DD7	2,00	2,00	7,50	1,13	50,00	200
DD8	4,50	4,50	0,13	1,13	50,00	300
DD9	3,25	3,25	3,81	1,13	30,00	1000
DD10	3,25	3,25	3,81	1,13	70,00	50
DD11	3,25	3,25	3,81	1,40	50,00	150
DD12	4,50	4,50	0,13	1,40	50,00	250
DD13	3,80	3,80	2,17	0,97	64,14	100
DD14	3,80	3,80	2,17	1,82	35,85	400
DD15	2,69	2,69	5,46	1,40	70,00	50
DD16	2,69	2,69	5,46	0,80	50,00	250

Tableau 5.6. Composition de la base d'apprentissage.

<i>Nom</i>	$Q_{2\text{-butanol}}$ [mol]	Q_{AnhP} [mol]	Q_{acP} [mol]	$Q_{\text{Catalyseur}}$ [mol]	$T_{\text{température}}$ [°C]	$N_{\text{nombre de points}}$
DA1	3,25	3,25	3,81	1,40	70,00	50
DA2	3,25	3,25	3,81	1,40	30,00	750
DA3	2,36	2,36	6,42	0,975	58,94	100
DA4	2,36	2,36	6,42	1,82	58,94	60
DA5	4,13	4,13	1,21	0,97	58,94	150
DA6	4,13	4,13	1,21	1,82	58,94	100
DA7	3,25	3,25	3,81	2,00	41,05	500
DA8	2,00	2,00	7,50	1,40	41,05	250
DA9	4,50	4,50	0,13	1,40	41,05	300
DA10	3,25	3,25	3,81	1,40	50,00	450
DA11	2,00	2,00	7,50	1,40	50,00	150
DA12	3,80	3,80	2,17	0,97	35,85	800
DA13	3,80	3,80	2,17	1,82	64,14	50
DA14	2,69	2,69	5,46	1,40	30,00	700
DA15	2,69	2,69	5,46	2,00	50,00	100
DA16	3,25	3,25	3,81	1,40	50,00	150

Tableau 5.7. Composition de la base de test.

Remarque :

L'ensemble des courbes correspondant à ces bases est présenté en Annexe 2.

La quantité d'anhydride propionique est la même que celle du 2-butanol puisque nous travaillons dans les conditions d'un mélange équimolaire.

La quantité d'acide propionique utilisée lors de la réaction est calculée à partir des quantités du 2-butanol et d'anhydride propionique données par ce tableau suivant la formule présentée précédemment.

Le domaine d'application est restreint par le minimum et le maximum de chaque variable, et correspond au domaine de validité du modèle neuronal. Pour chaque paramètre, un intervalle a été défini en fonction des valeurs observées. Ces valeurs min et max sont utilisées pour normer les valeurs brutes entre 0,1 et 0,9.

Température [K]		Q _{catalyseur} [mL]		C _{2butanol} [mol.L ⁻¹]		C _{AnhP} [mol.L ⁻¹]		C _{P. de butyle} [mol.L ⁻¹]		C _{AcP} [mol.L ⁻¹]	
Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
273	373	0	5	0	15	0	15	0	15	0	15

Tableau 5.8. Domaine de variation des variables.

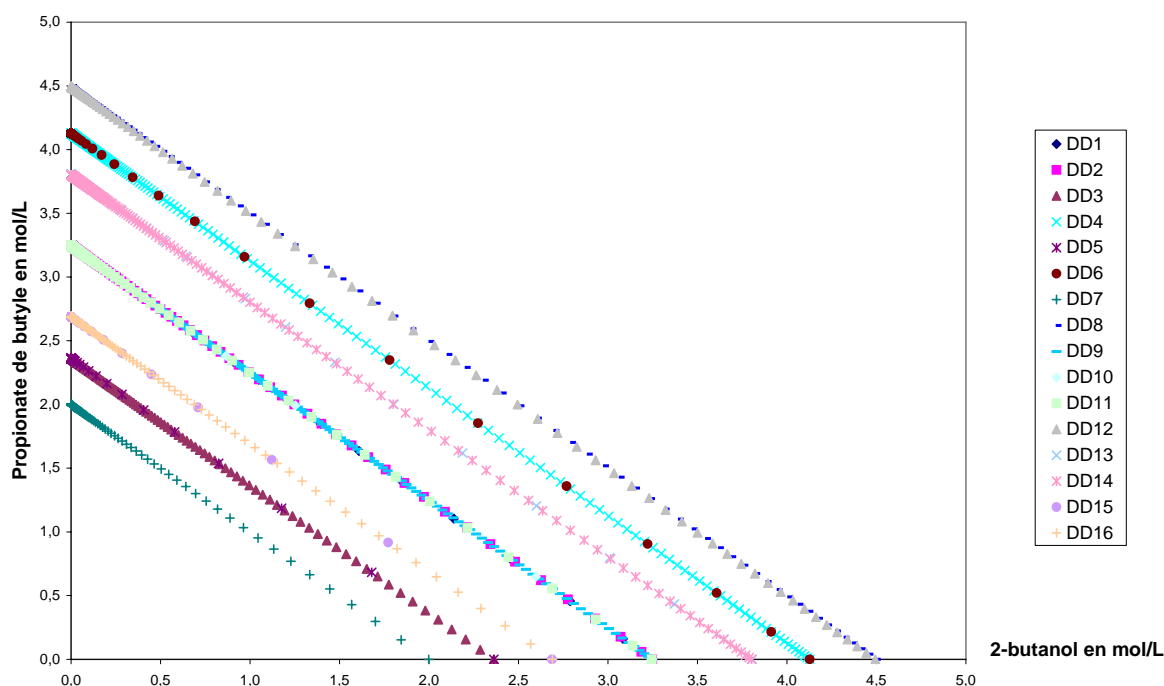


Figure 5.3. Concentration du Propionate de butyle en fonction de celle du 2-butanol.

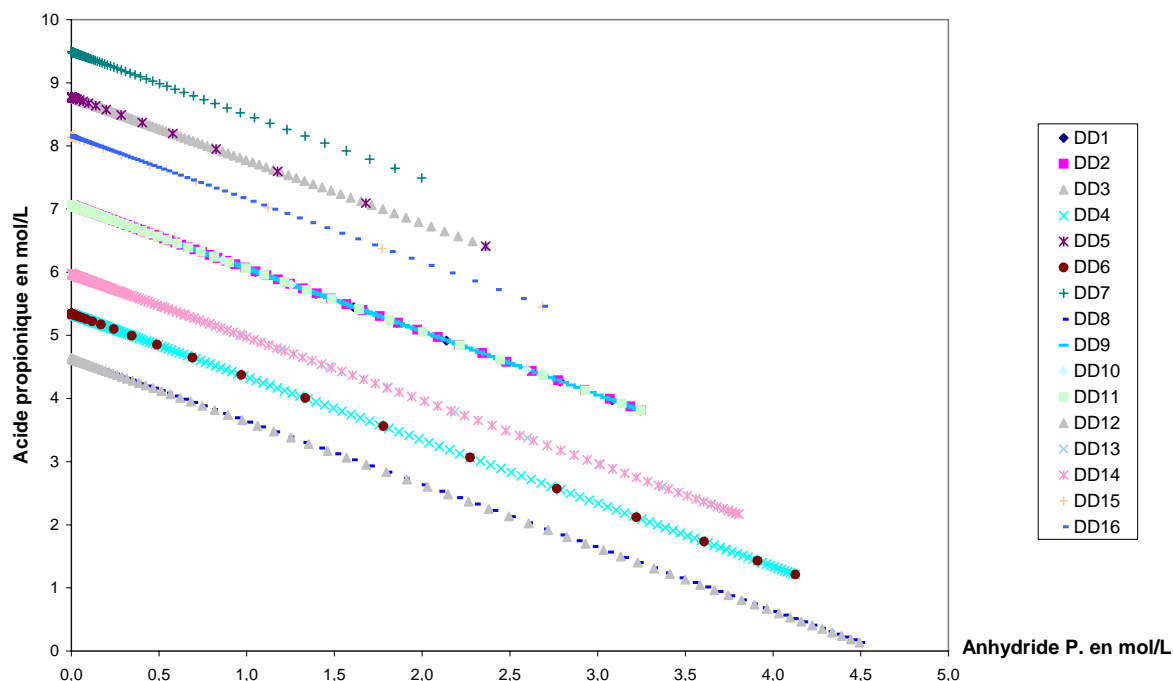


Figure 5.4. Concentration de l'Acide propionique en fonction de celle de l'Anhydride Propionique.

Les figures 5.3 et 5.4 visualisent les surfaces de réponse qui correspondent respectivement à la variation de la concentration du Propionate de butyle en fonction de celle du 2-butanol et de la concentration de l'Acide propionique en fonction de celle de l'Anhydride Propionique.

Pour un apprentissage efficace, le nombre de points de chaque courbe (tableau 5.6 et 5.7) doit être suffisant pour permettre au réseau de détecter toute la variation de la courbe. Après des essais préliminaires nous avons remarqué qu'il faut choisir le nombre de points par rapport à chaque courbe (la vitesse de réaction étant très différente d'une courbe à l'autre).

L'optimisation de la structure est réalisée en testant plusieurs initialisations de poids. Les poids retenus sont ceux qui minimisent l'erreur (chapitre 3) sur la base de test. Le tableau suivant présente les erreurs retenues sur les deux bases d'apprentissage et de test.

2-butanol		A. Propionique		P. de Butyle		Acide Propionique	
Erreur test	Erreur App	Erreur test	Erreur App	Erreur test	Erreur App	Erreur test	Erreur App
$9,7310^{-9}$	$2,4910^{-9}$	$9,7310^{-9}$	$2,4910^{-9}$	$4,1910^{-9}$	$8,8010^{-10}$	$5,9110^{-9}$	$3,4210^{-9}$

Tableau 5.9. Erreur d'apprentissage et de test pour les quatre réseaux d'apprentissage.

III.3. Validation du modèle

Afin de vérifier les capacités de la méthodologie développée au cours de ce travail, les performances du modèle neuronal ainsi construit pour la modélisation de l'anhydride propionique par le 2-butanol ont été testées pour différents exemples.

Les évolutions de la concentration des constituants de la réaction d'estérification, prédites par le réseau de neurones pour les exemples présentés sont comparées sur les figures ci-dessous à celles obtenues par les simulations ou par expériences.

L'excellente qualité des prévisions du modèle neuronal pour les expériences issues des bases d'apprentissage et de test n'est donc pas surprenante compte tenu de la conformité des conditions d'utilisation du modèle à celle ayant servi à sa construction.

A. *Courbes de la base d'apprentissage*

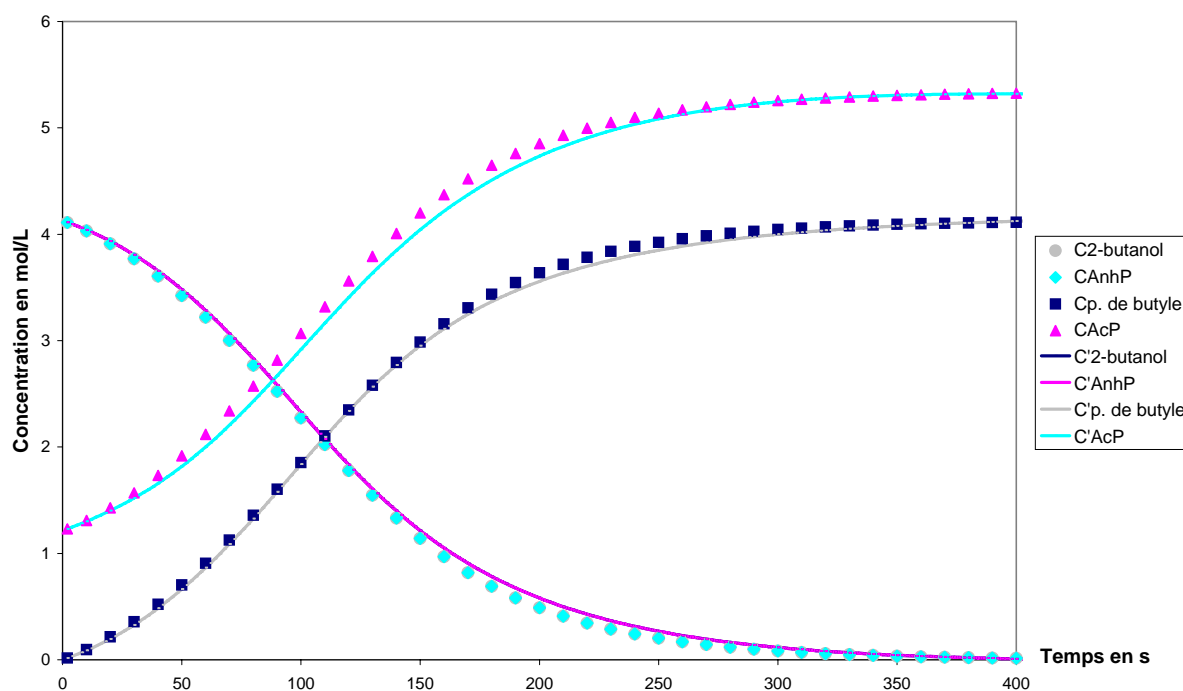


Figure 5.5. Estérification à 64,14 °C avec 1,66 mL de catalyseur (DD6).

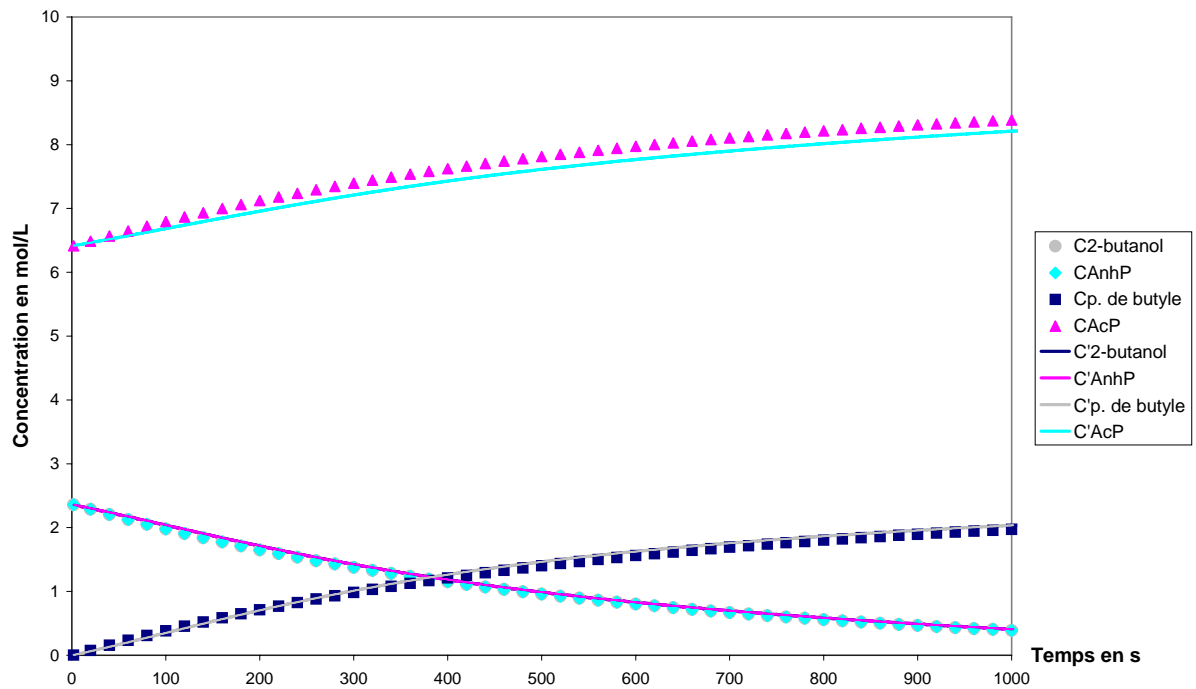


Figure 5.6. Estérification à 35,85 °C avec 1,66 mL de catalyseur (DD3).

B. Courbes de la base de test

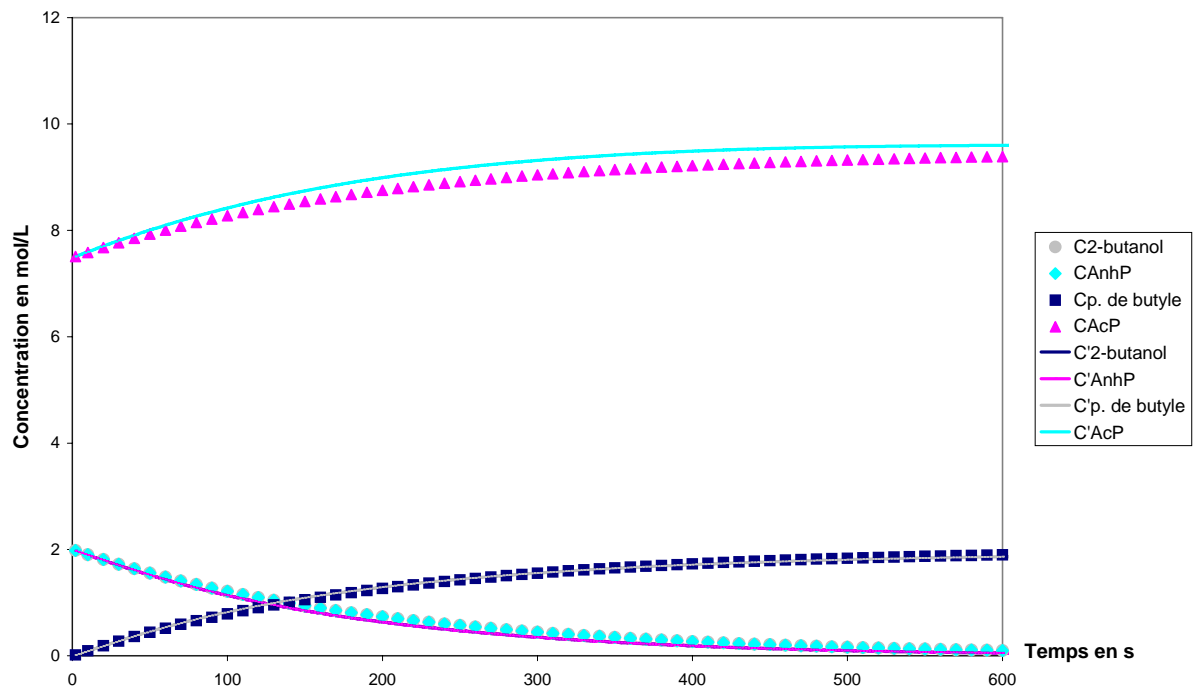


Figure 5.7. Estérification à 50 °C avec 1,4 mL de catalyseur (DT2).

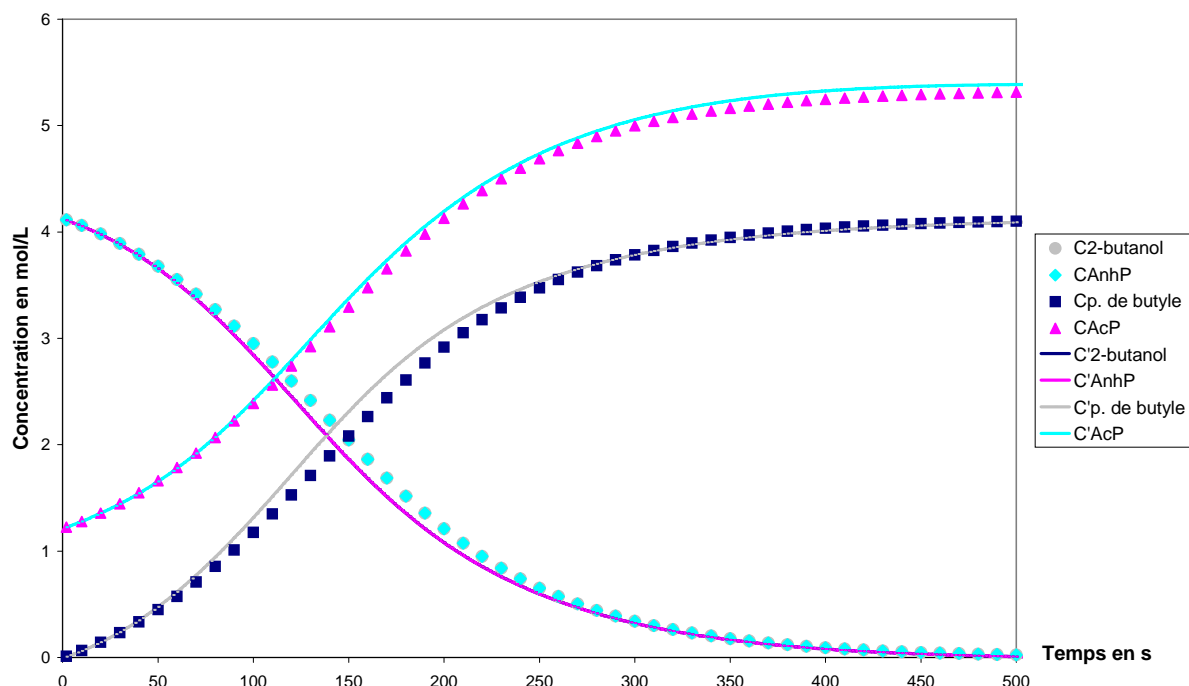


Figure 5.8. Estérification à 58,94 °C avec 1,82 mL de catalyseur (DA6).

C. Base de validation

Les capacités de prédiction du réseau de neurones développé sont aussi testées avec des courbes de validation n'appartenant ni à la base d'apprentissage ni à celle du test (tableau 5.10).

<i>Nom</i>	$Q_{2\text{-butanol}}$ [mol]	Q_{AnhP} [mol]	Q_{acP} [mol]	$Q_{\text{Catalyseur}}$ [mL]	$T_{\text{température}}$ [°C]
DW1	4,54	4,54	0,00	1,45	70,00
DW2	4,00	4,00	1,61	0,975	60,00
DW3	3,00	3,00	4,55	1,45	60,00
DW4	3,50	3,50	3,08	1,13	50,00

Tableau 5.10. Conditions opératoires pour les expériences de la base de validation.

Ces expériences ont été simulées d'une part à l'aide du modèle classique intégrant le modèle cinétique issu de la littérature et d'autre part à l'aide du modèle neuronal bouclé. Les figures 5.7 à 5.10 présentent la comparaison des évolutions au cours du temps de l'ensemble des constituants.

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

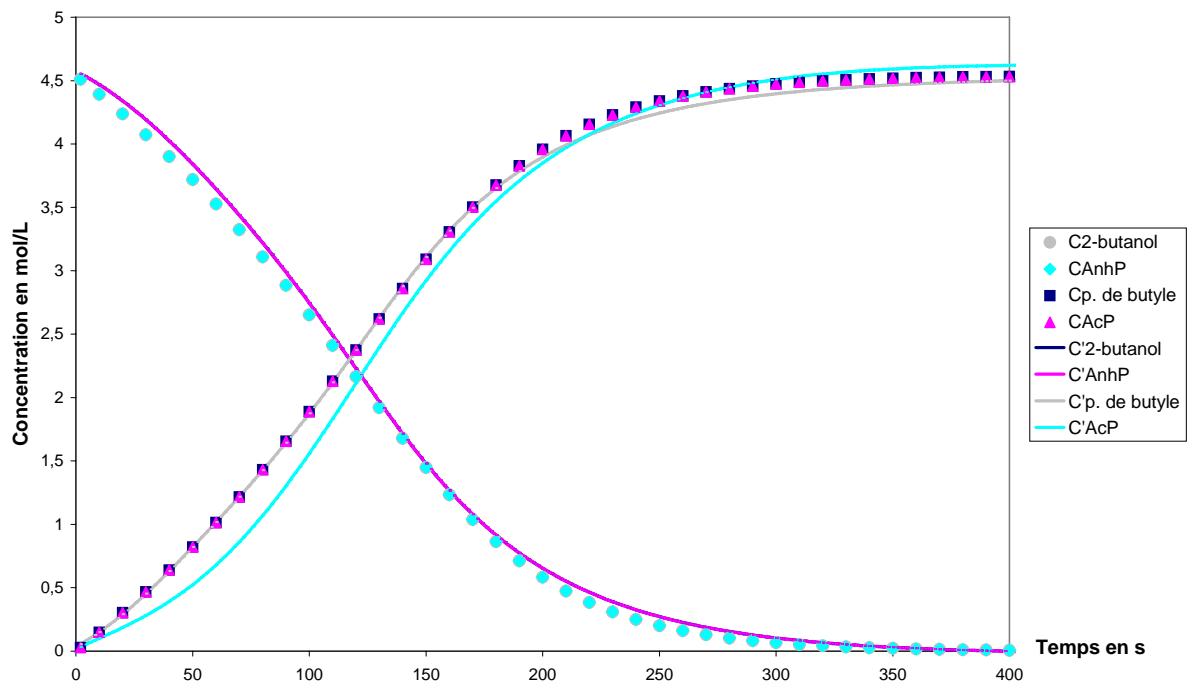


Figure 5.9. Estérification à 70 °C avec 1,45 mL de catalyseur (DW1).

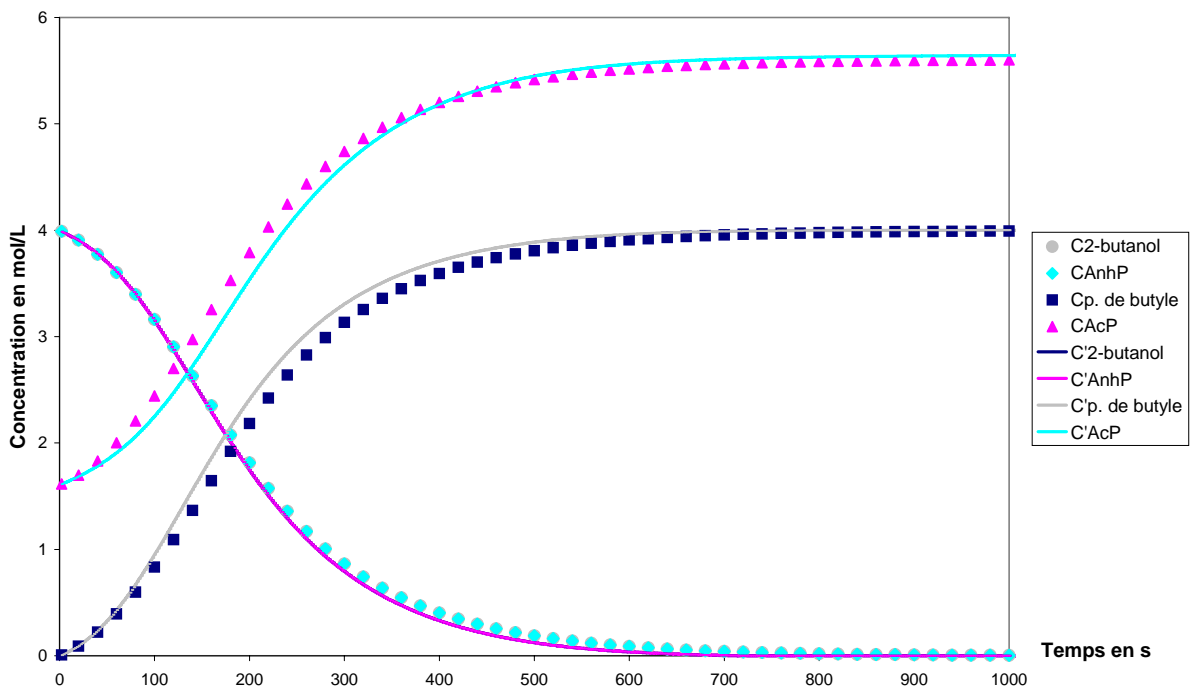


Figure 5.10. Estérification à 60 °C avec 0,975 mL de catalyseur (DW2).

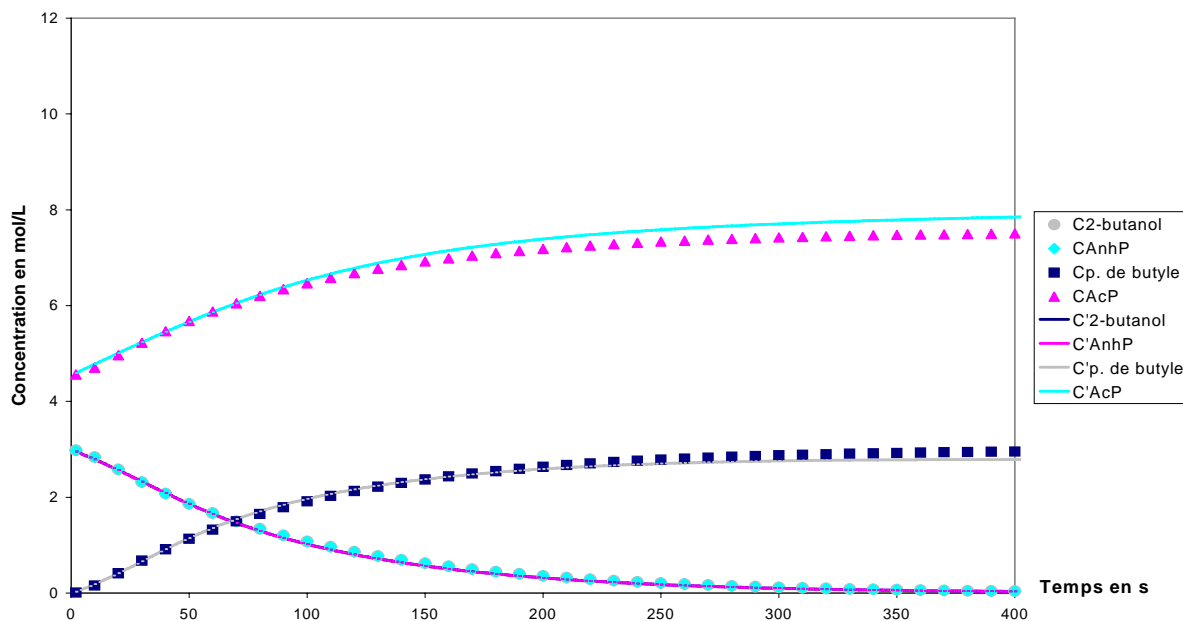


Figure 5.11. Estérification à 60 °C avec 1,45 mL de catalyseur (DW3).

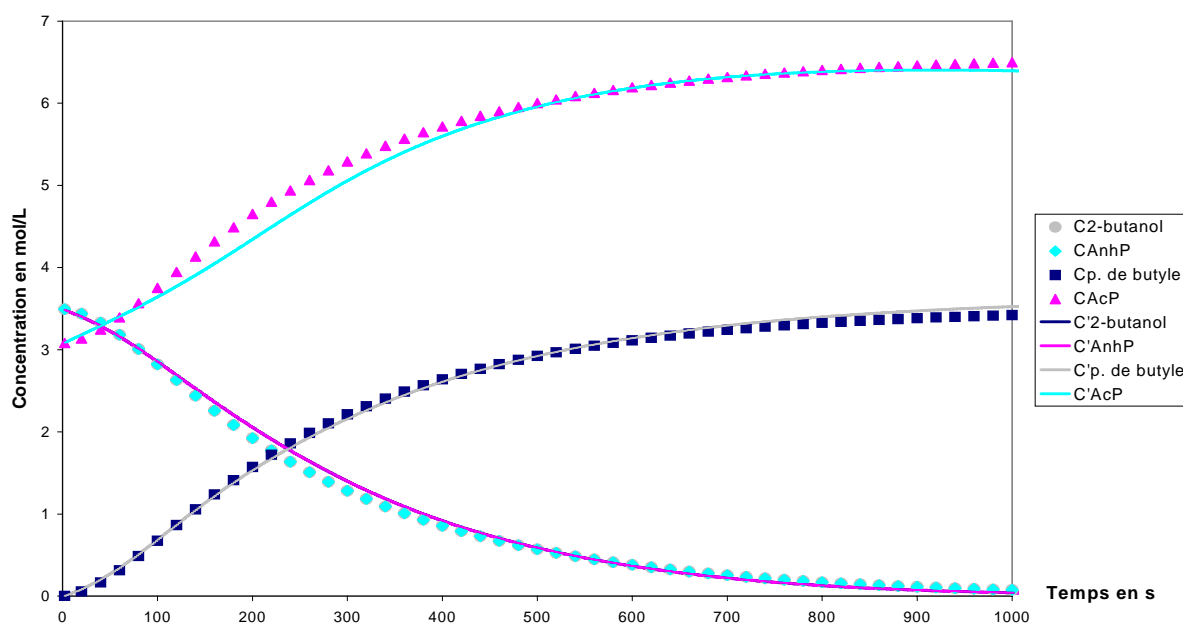


Figure 5.12. Estérification à 50°C avec 1,13 mL de catalyseur (DW4).

Au vu des ces résultats, nous pouvons dire que les prévisions réalisées par le modèle neuronal sont encore très proches des simulations avec le modèle classique. Les performances prévisionnelles du modèle par réseaux de neurones sont donc satisfaisantes même dans des conditions non prises en compte dans la phase d'apprentissage.

IV. Modélisation de la réaction d'estérification par réseaux de neurones dans un réacteur continu type OPR

IV.1. Simulation de la réaction d'estérification dans l'OPR

La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur a été mise en œuvre expérimentalement dans le réacteur OPR, présenté dans le chapitre 4, au cours des travaux de Benaissa W. (2006),.

Le dispositif expérimental tel qu'il a été conçu permet de travailler avec un débit de fluide utilité maximum de 3 m³.h⁻¹

Coté procédé, l'écoulement piston dépend du débit volumique des deux réactifs. Les débits doivent être ajustés de manière à avoir un mélange stœchiométrique dans le réacteur. Les travaux cités chapitre 4 ont montré qu'il était préférable de travailler avec un débit total de 50L.h⁻¹ pour s'assurer d'un écoulement piston dans l'appareil. Les réactifs utilisés étant des produits purs, il est nécessaire de respecter les rapports de débit volumique suivant :

$$dv_{\text{anhy}} = 1,4 dv_{2\text{-butanol}} \quad [5.9]$$

La concentration en catalyseur doit être relativement importante pour obtenir un taux de conversion le plus élevé possible en sortie de réacteur. Toutefois, celle-ci a été limitée à 0,8 % compte tenue du domaine d'étude utilisé lors de la mise au point du modèle cinétique.

Le tableau suivant résume les conditions opératoires utilisées pour la mise en œuvre de la réaction d'estérification dans le réacteur OPR.

Expériences	A1	A2	A3	A4
C _{anhydride} [mol.L ⁻¹]	4,54			
C _{2-butanol} [mol.L ⁻¹]	4,54			
Débit du réactif n°1 (Anhy) [L.h ⁻¹]	29,2			
Débit du réactif n°2 (2-but/a. sul) [L.h ⁻¹]	20,8			
Total (OPR)	50			
Quantité de catalyseur [mL]	0,4	0,8	0,6	0,8
Température du fluide utilité [°C]	70		60	
Débit du fluide utilité [m ³ .h ⁻¹]	3			
Temps de séjour [s]	90			

Tableau 5.11. Conditions opératoires pour la réaction d'estérification dans l'OPR.

IV.2. Simulation de la mise en œuvre de la réaction d'estérification dans le réacteur/échangeur « OPR ».

Le modèle neuronal ayant été validé pour le comportement en réacteur batch, nous allons maintenant l'intégrer dans une structure de modèle permettant de simuler le comportement de la réaction dans un réacteur/échangeur continu de type OPR.

Pour cela nous avons repris la démarche explicitée dans le chapitre 4. Le profil de température provient des données obtenues dans la thèse de Benaïssa W. (2006) et correspond à la simulation du profil expérimental mesuré sur le réacteur mais discrétisé avec une période de 2 secondes.

En effet, lors de ces travaux, Benaïssa W. a montré que le simulateur dynamique retrouve parfaitement les données obtenues expérimentalement. Comme dans le chapitre 4, nous avons préféré utilisé ce profil simulé plutôt que le profil expérimental lissé puis discrétisé.

Les simulations issues du modèle dynamique permettent également de tracer les profils de concentration ou de conversion et donc de comparer ces données à celle que nous obtenons avec le modèle intégrant le modèle neuronal.

La comparaison entre les courbes de conversion (Figure 5.11, 5.12, 5.13 et 5.14) issues de la simulation du réacteur échangeur OPR par Benaïssa W. (thèse 2006), et celles obtenues par le modèle intégrant le modèle neuronal pour les expériences A1, A2, A3 et A4 montre que le modèle neuronal développé permet de restituer les profils de conversion avec toutefois un léger décalage.

Ces résultats confirment la validité de la démarche mise en œuvre qui consiste dans un premier temps à développer un modèle à base de réseaux de neurones représentant le comportement cinétique puis à intégrer ce modèle dans un modèle hybride permettant de simuler le comportement d'un réacteur piston de type OPR.

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

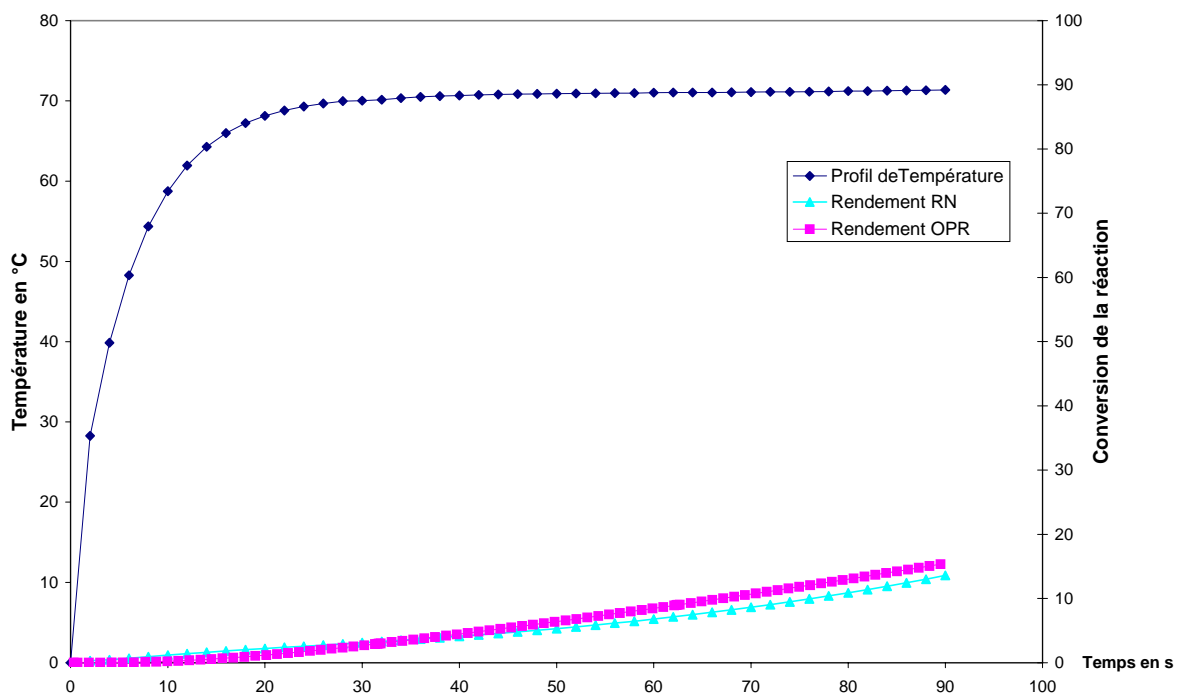


Figure 5.13. Réaction d'estérification dans l'OPR : expérience A1.

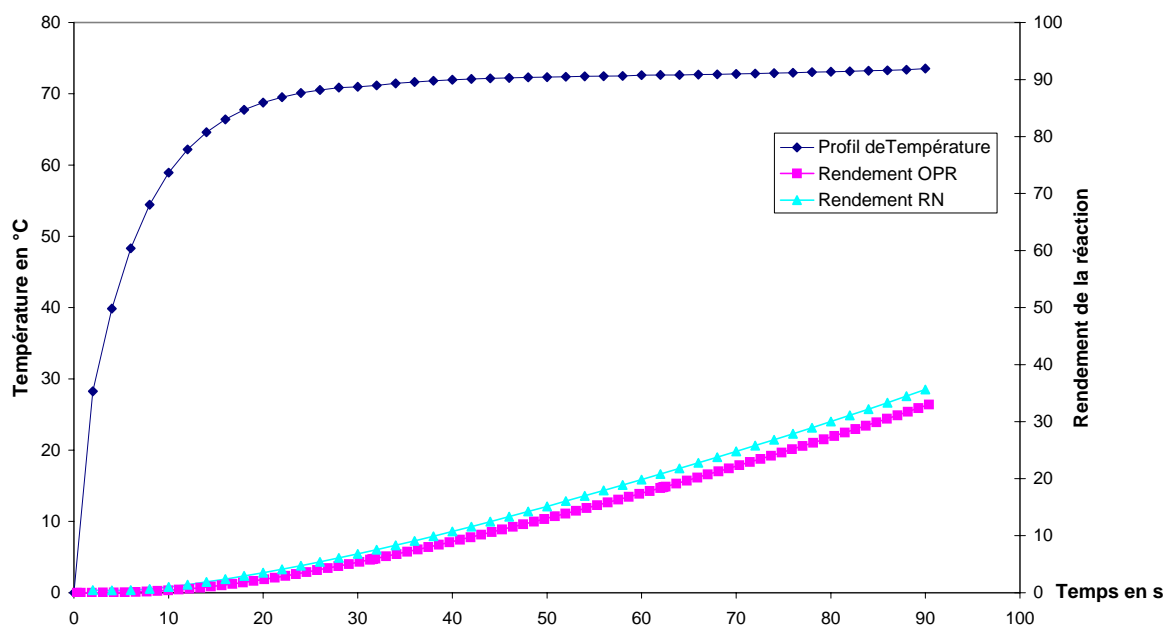


Figure 5.14. Réaction d'estérification dans l'OPR : expérience A2.

CHAPITRE 5. MODELISATION DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL PAR RESEAUX DE NEURONES

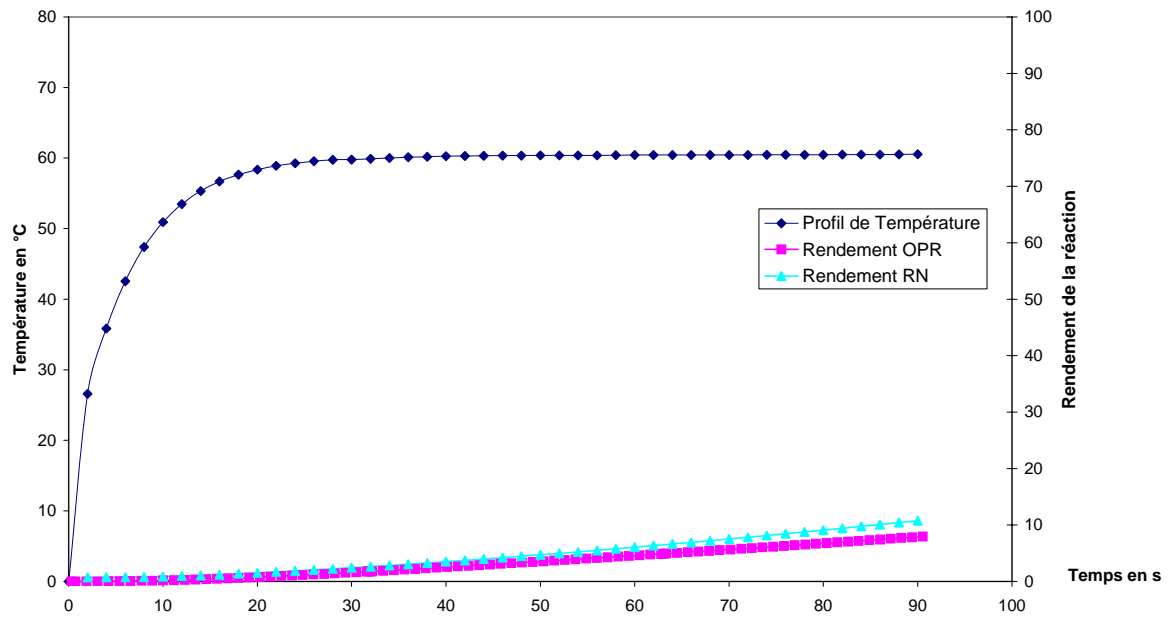


Figure 5.15. Réaction d'estérification dans l'OPR : expérience A3.

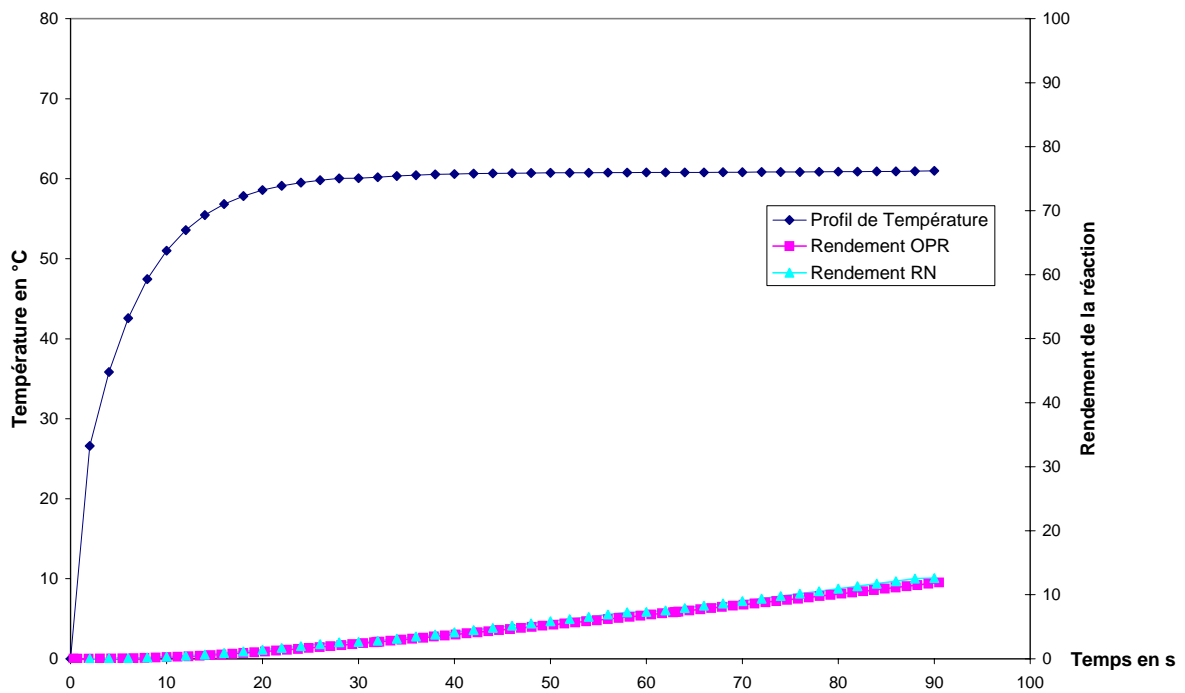


Figure 5.16. Réaction d'estérification dans l'OPR : expérience A4.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons repris la démarche de modélisation par réseau de neurones développée dans le chapitre 3 et 4 pour l'appliquer à un autre type de réaction. Il s'agit cette fois d'une réaction qui n'est pas équilibrée et dont le comportement, en présence du catalyseur ne peut pas être modélisé par une approche de type modèle d'Arrhénius.

Pour représenter le type de données que l'on pourrait obtenir par des systèmes de suivi en-ligne de concentration, nous avons utilisé un modèle cinétique issu de la littérature pour générer des profils de concentration correspondant à des expériences réalisées en mode discontinu.

Pour cette réaction, on travaille avec des réactifs purs, sans présence de solvant et la réaction demande à utiliser des quantités équimolaires de réactifs. Nous avons donc limité le domaine d'apprentissage du modèle neuronal à ce type de conditions opératoires.

Les autres paramètres pris en compte sont la température et la quantité de catalyseur.

Le modèle neuronal a été conçu selon la même structure que le chapitre 3, à savoir quatre réseaux spécialisés pour chacune des espèces chimiques qui sont reliés dans une architecture de fonctionnement en mode bouclé.

Ce modèle a été validé pour différentes conditions opératoire, certaines utilisées pour l'apprentissage et d'autre totalement différentes.

L'objectif final étant d'intégrer ce modèle dans une structure de simulation hybride qui permette de prédire l'évolution des différents constituants le long de la ligne réactionnelle lors de la mise en œuvre de la réaction dans un réacteur/échangeur piston de type OPR. Les données obtenues ont été comparées à celles présentées dans le travail de Benaissa W. (2006) et ont démontré la faisabilité et la validité de notre démarche.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La simulation et l'optimisation de la conduite des réacteurs chimiques se heurtent très souvent à la difficulté de disposer d'un modèle stoechio-cinétique de la transformation chimique mise en oeuvre. Dans la littérature, des approches de modélisation par des modèles de représentation ont été proposées. L'hypothèse de base est généralement qu'il s'agit de réactions dont la vitesse obéit à une loi de type loi d'Arrhénius, c'est-à-dire activée exponentiellement par la température et influencée par les concentrations des réactifs selon des ordres à déterminer. Dans le domaine de la chimie fine ou pharmaceutique, cette approche est satisfaisante dans le cas de synthèses réalisées en réacteur discontinu car on utilise généralement des milieux dilués pour limiter les dégagements de chaleur. On assiste actuellement au développement d'une alternative à l'utilisation de ce type de réacteur qui consiste à transposer les réactions dans des réacteurs de type piston continu avec une intensification du procédé de synthèse chimique. L'intérêt provient d'une meilleure maîtrise des échanges thermiques et de la possibilité de mettre les réactifs en contact de façon optimale afin d'obtenir un meilleur rendement et une plus grande sélectivité. Cette tendance nécessite le développement d'outils spécifiques pour développer rapidement des modèles cinétiques utilisables à des fins de simulation ou d'optimisation.

D'autre part, le développement des techniques d'analyse en-ligne (FTIR, NIR, Raman) et l'évolution récente de l'utilisation de micro-réacteurs pour des acquisitions cinétiques haut-débit, permettent d'avoir des données disponibles en nombre avec un suivi temporel précis pour une période d'acquisition très rapide de l'ordre de quelques secondes.

Cette étude a permis de démontrer l'intérêt des réseaux de neurones comme outil de modélisation du comportement cinétique de transformations chimiques. L'objectif était de proposer une méthodologie pour développer rapidement un modèle stoechio-cinétique d'une transformation chimique. Pour cela, l'idée consiste à élaborer un modèle à partir de réseaux de neurones selon deux axes : d'une part l'architecture est définie en fonction des constituants et des conditions opératoires sensibles (température, catalyseur, ...) et d'autre part les valeurs des paramètres (poids) sont identifiées à partir d'un ensemble de données disponibles.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif n'est donc pas d'expliquer les phénomènes physiques mis en jeu mais d'élaborer un modèle permettant la simulation de la réaction de façon à déterminer le type de réacteur à utiliser et à optimiser les conditions opératoires par rapport aux contraintes technologiques de l'appareil choisi (flux de chaleur à évacuer, profil de température ...).

Du point de vue du modèle neuronal, nous avons développé une architecture originale, pour la modélisation de la réaction d'estérification du méthanol par l'acide acétique à partir de données obtenues en mode batch isotherme. La démarche consiste à élaborer un réseau pour chaque espèce chimique, puis à associer ces quatre réseaux dans un modèle bouclé pour réaliser des prédictions. Les entrées du modèle sont les conditions opératoires (Température et catalyseur) et les concentrations au début de la période d'échantillonnage. L'apprentissage est réalisé en mode non bouclé sur un ensemble de points de type (entrées, sorties) de la forme $([T, Q_{cat}, C_i(t)] ; [C_i(t+1)])$.

La prédiction des courbes se fait point par point en mode bouclé et les seules informations fournies au modèle neuronal sont la température T (mode isotherme), la quantité de Catalyseur (acide sulfurique, Q_{cat}) et les Concentrations initiales (C_i) des quatre espèces (acide acétique, méthanol, acétate de méthyle et eau). Globalement, les différentes études menées donnent des résultats intéressants et prometteurs. Le réseau de neurones élaboré permet de bien estimer l'évolution de la réaction d'estérification du méthanol par l'acide acétique en mode discontinu pour différentes conditions opératoires.

A partir de là, nous avons intégré le modèle neuronal développé dans une structure de simulation hybride et nous avons pu conclure qu'il est capable de transposer la réaction d'estérification d'un réacteur batch à un réacteur semi-batch ainsi qu'à un réacteur/échangeur piston de type « OPR ».

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons repris la démarche de modélisation par réseaux de neurones développée précédemment, pour l'appliquer à un autre type de réaction. Il s'agit cette fois de la réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol qui n'est pas équilibrée et dont le comportement, en présence du catalyseur (acide sulfurique) ne peut pas être modélisé par une approche de type modèle d'Arrhénius. Pour cette réaction, nous avons travaillé avec des réactifs purs, sans présence de solvant et la réaction demande à utiliser des quantités équimolaires de réactifs. Nous avons donc limité le domaine d'apprentissage du modèle neuronal à ce type de conditions opératoires.

Enfin, nous avons intégré ce modèle dans une structure de simulation hybride qui permet de prédire l'évolution des différents constituants le long de la ligne réactionnelle lors de la mise en œuvre de la réaction dans un réacteur/échangeur piston de type « OPR ». Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants qui témoignent de la faisabilité et la validité de notre démarche.

Ainsi, au terme de ce travail, la faisabilité de la modélisation de cinétiques réactionnelles par modèle neuronal a été démontrée. Ce modèle a été élaboré uniquement à partir de données obtenues lors d'expériences batch isothermes. Par la suite, nous avons montré comment l'analyse de l'écriture des bilans matières caractéristiques d'un type de réacteur (semi-continu, piston,...) a pu conduire au développement de modèles hybrides intégrant ce modèle neuronal. On peut étendre cette modélisation par exemple au cas de réacteur piston avec multi-injection, mode de fonctionnement parfois nécessaire lors de la mise en œuvre de réactions très fortement exothermiques.

D'autre part, une fois le modèle hybride validé, celui-ci peut tout à fait être intégré dans une démarche d'optimisations des conditions opératoires en veillant toutefois à borner le domaine de recherche pour ne pas sortir du domaine d'apprentissage utilisé pour élaborer le modèle neuronal.

Enfin, même si, de part leur conception, les réacteurs intensifiés continus de type réacteurs/échangeurs peuvent être qualifiés d'intrinsèquement plus sûrs, le modèle neuronal peut s'avérer d'une grande utilité pour le contrôle et/ou la surveillance de ces appareils en jouant le rôle de capteur logiciel.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Abréviation :

DIS	Discontinu
SC	Semi-continu
RN	Réseau de neurones
OPR	Open Plate Reactor
EXP	Expérimentale

Lettre romaines

A	Surface d'échange (m^2)
ai	Etat d'activation du neurone (i)
Ai	Surface du pic (m^2)
Cj	Concentration de l'espèce (j) ($mol.L^{-1}$)
C'j	Concentration de l'espèce (j) calculée par réseau de neurones
Cp	Capacité calorifique du mélange réactionnel ($J kg^{-1} K^{-1}$)
Cpc	Capacité calorifique du mélange coulé ($J kg^{-1} K^{-1}$).
d	Débit molaire ($mol.s^{-1}$)
D _G	Débit du gaz vecteur ($mL.min^{-1}$)
DS	Débit Split (injection avec division) ($mL.min^{-1}$)
dv	Débit volumique ($L.s^{-1}$)
E _{a₁}	Energie d'activation relative à la réaction d'estérification ($J.mol^{-1}$)
E _{a₂}	Energie d'activation relative à la réaction d'hydrolyse ($J.mol^{-1}$)
f	Fonction de transfert d'un neurone
F	Débit volumique ($m^3.s^{-1}$)
F _i	Débit molaire de (i) ($mol.s^{-1}$)
H _j ^E	Enthalpie entrant du constituant (j) ($J mol^{-1}$).
H _j ^S	Enthalpie sortant du constituant (j) ($J mol^{-1}$)

NOMENCLATURE

k	itération
Kf _i	Coefficients de réponses respectifs
k _{0₁}	Facteur pré exponentiel relatif à la réaction d'estérification (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ .mL ⁻¹ catalyseur)
k _{0₂}	Facteur pré exponentiel relatif à la réaction d'hydrolyse (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ .mL ⁻¹ catalyseur)
m	Masse du mélange réactionnel (kg)
m _c	Débit massique du mélange coulé (kg s ⁻¹).
M _i	Masse molaire de l'élément (i) (g.mol ⁻¹)
m _s	Masse introduite dans la solution standard (kg)
n _{Aac}	Quantité de matière de l'acide acétique (mol)
n _{Amé}	Quantité de matière de l'acétate de méthyle (mol)
n _{Eau}	Quantité de matière de l'eau (mol)
n _j	Nombre de moles de A _j (mol)
n _j	Nombre de moles de l'espèce (j) (mol)
n _{Mé}	Quantité de matière du méthanol (mol)
P _H	Pression partielle de l'hydrogène (Pa)
P _O	Pression partielle du n-octane (Pa)
q	Flux enthalpique échangé avec l'extérieur (J mol ⁻¹)
Q	Débit volumique (m ³ s ⁻¹)
rij	Taux de conversion de la réaction
Ri	Taux de conversions relatives (s ⁻¹)
r _i	Vitesse de réaction calculée par le réseau de neurones (mol.s ⁻¹ .m ⁻³)
R	Constante des gaz parfait (= 8,314 J.k ⁻¹ .mol ⁻¹)
R _j	Vitesse algébrique d'apparition ou de disparition de A _j , (mol m ⁻³ s ⁻¹)
t	Temps (s)
T	Température (K)
T _{dét}	Température du détecteur (°C)
T _f	Température du fluide caloporteur (K)
Th	tangente hyperbolique
Tinj	Température de l'injecteur (°C)
t ₀ ou t _M	Temps mort (min)
T _R	Température de la réaction (°C)

NOMENCLATURE

T_s	Temps de séjour (s)
t_{Ri}	Temps de rétention de l'élément (i) (min)
$t'R$	Temps réduit (min)
U	Coefficient global d'échange entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur ($W m^{-2} K^{-1}$)
$u(k)$	Vecteur des variables de commande
V	Volume en (L)
w_i	Poids de la connexion du neurone (i)
x	Avancement de la réaction ($mol.L^{-1}$)
x_i	Signaux d'entrée du neurone (i)
X_i	Facteur de la matrice d'expériences
y_i	Sortie du réseau du neurone (i)

Lettres grecques

ω	Largeur "à la base" du pic d'un chromatogramme (m)
α	Facteur de séparation
ΔH_{Ri}	Chaleur de réaction associée à la réaction (i) ($J mol^{-1}$)
Δt	Période d'échantillonnage (s)
ρ	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)
μ	Viscosité dynamique (m.Pa.s)
τ	Temps de séjour (s)
Ψ, Φ	Fonction non linéaire du réseau de neurones
$\nabla^2 f(x^k)$	La matrice Hessienne
$[\nabla^2 f(x^k)]^{-1}$	Inverse de la matrice hessienne

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Ackley D., Hinton G. et Sejnowski T., "A learning algorithm for Boltzmann machines," *Cognitive Science* 9, pp. 147-169, (1985).

Agreda V.H., Partin L.R. et Heise W.H., High-purity methyl acetate via reactive distillation, *Chemical Engineering Progress*, February, pp. 40-46, (1990).

Alos M. A., Zaldivar J. M., Strozzi F., Nomen R. et Sempere J., Application of parametric sensitivity to batch process safety: Theoretical and experimental studies, *Chemical Engineering Technology*, 19, pp. 222-232, (1996).

Anderson J. A. et Rosenfeld E., *Neuro Computing Foundations of Research*, MIT Press, Cambridge, (1988).

Balland L., Mouhab N., Cosmao J. M. et Estel L., Kinetic parameter estimation of solvent-free reactions: application to esterification of acetic anhydride by methanol, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 41, N° 5, pp. 395-402, (2002).

Barbosa D. et Doherty M.F., The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams, *Chemical Engineering Science*, Vol. 43, N°7, pp. 541-550, (1988).

Bayada A., Lawrance G.A., Maeder M., Molloy K.J., *Appl. Spectrosc.* 49, pp. 1789-1792, (1995).

Benaissa W., Développement d'une méthodologie pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu intensifié, Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse, (2006).

Benuzzi A. et Zaldivar J.M., *Safety of chemical batch reactors and storage tanks*, Kluwer Academic Publishers, (1991).

Bijlsma S., Louwerse D.J., Smilde A.K., *AIChE J.* 44, pp. 2713-2723, (1998).

Bijlsma S., Boelens H.F.M., Hoefsloot H.C.J., Smilde A.K., *Anal. Chim. Acta* 419, pp. 197-207, (2000).

Bishop C., *Neural networks for pattern recognition*, Oxford University Press, (1995).

Bouhenchir H., Mise en œuvre de la commande prédictive pour la conduite thermique d'un réacteur discontinu équipé d'un système monofluide, Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse, (2000).

Cabassud M., Cognet P., Gourdon C. et Prat L., Echangeur multifonctionnels, Rapport PRI-LGC2, (2004).

Chouai A., Cabassud M., Le Lann M.V., Gourdon C. et Casamatta G., Use of neural networks for liquid-liquid extraction column modelling: an experimental study, *Chemical Engineering and Processing*, 39, pp. 171-180, (2000).

Delgrange N., Cabassud C., Cabassud M., Durand-Bourlier L. et Lainé J.M., Neural networks for prediction of ultrafiltration transmembrane pressure - Application to drinking water production, *Journal of Membrane Science*, 150, pp. 111-123, (1998).

Devatine A., Prat L., Cognet P., Cabassud M., Gourdon C. et Chopard F., Process Intensification : Performance Evaluation of new Concept « Open Plate Reactor », 4th European Congress of Chemical Engineering, Grenade, Espagne, 21-25 Septembre 2003.

Dhanuka V. R., Malshe V. C. et Chandala, S. B., Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts : Re-interpretation of published data. *Chemical Engineering Science*, 32, pp. 551-556, (1977).

Dreyfus D., Martinez J.-M., Samuelides M., Gordon M. B., Badran F., Thiria S. et Hérault L., Réseaux de neurones, méthodologie et applications, Eyrolles, 2^{ème} édition, (2004).

Dyson R.M., Hazenkamp M., Kaufmann K., Maeder M., Studer M., Zilian A., *J. Chemom.* 14, pp. 737-750, (2000).

Ehly M., Gemperline P. J., Nordon A., Littlejohn D., Basford J. K. et De Cecco M., Scale-up of batch kinetic models, *Anal. Chim. Acta*, (2007).

Elgue S., Chopard F., Cabassud M., Cognet P., Prat L. et Gourdon C., Optimisation d'une réaction chimique dans un réacteur ouvert de type à plaques, Brevet N°: 0500424 - Date de dépôt: 14 Janvier 2005.

Elgue S., Devatine A., Prat L., Cognet P., Cabassud M., Gourdon C. et Chopard F., Dynamic simulation of a novel intensified reactor, ESCAPE14, LISBONNE (Portugal), Mai 2004.

Elgue S., Le Lann J.M., Cabassud M., Prat L. et Cézerac J., Influence of the optimisation approach on the determination of operating conditions of batch global syntheses, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 17, pp. 43-53, (2003).

Elgue S., Optimisation de synthèses pharmaceutiques globales intégrant les aspects environnementaux et de sécurité, Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse, (2002).

Fakhr-Eddine K., Elaboration d'un capteur logiciel à base de réseaux de neurones pour la régulation thermique et la conduite de réacteurs de LPCVD, Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse, (1998).

Fakhr-Eddine K., Cabassud M., Le Lann M.V. et Couderc J.P., Neural Network Structures for Optimal Control of LPCVD Reactors, *Neural Computing & Applications*, 9, pp. 172-180, (2000).

Fakhr-Eddine K., Cabassud M., Le Lann M.V. et Couderc J.P., Application des réseaux de neurones à la modélisation des réacteurs de LPCVD : dépôt de silicium dopé in situ au bore, *Chemical Engineering Journal*, 72, pp. 171-182, (1999).

Fakhr-Eddine K., Cabassud M., Duverneuil P., Le Lann M.V. et Couderc J.P., Use of neural networks for LPCVD reactors modelling, *Chemical Engineering Journal*, 20, pp. S521-S526, (1996).

Feliu J. A., Grau I., Alos M. A. et Macias-Hernandez J. J., Match your process constraints using dynamic simulation, *Chemical Engineering Progress*, 99, pp. 42-48, (2003).

Furusjo E., Danielsson L.-G., *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 50, pp. 63-73, (2000).

Furusjo E., Danielsson L.-G., *Anal. Chim. Acta* 373, pp. 83-94, (1998).

Furusjo E., Danielsson L.-G., *J. Chemom.* 14, pp. 483-499, (2000).

Galvan I. M., Zaldivar J. M., Hernandez H. et Molga, E., The use of neural network for fitting complex kinetic data. *Computers Chemical Engineering*, 20(12), 1451-1465, (1996).

- Gonzalez J.L., Canedo M.M., Grande C.**, Chemom. Intell. Lab. Syst. 39, pp. 77– 84, (1997).
- Haldar R., et Rao D.P.**, Experimental studies on parametric sensitivity of a batch reactor, Chemical Engineering Technology, 15, 34-38, (1992).
- Hebb D.O.**, The organisation of behavior, Wiley, New-york, (1949).
- Hernandez H., Zaldivar J. M. et Barcons C.**, Development of a mathematical model and a numerical simulator for the analysis and optimization of batch reactors. Proceedings of the Second european symposium on computer aided process engineering, ESCAPE-2, October 5-7, Toulouse, France, pp. S45-S50, (1992).
- Hopfield J.**, Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities, Proceedings of the National Academy of Sciences, vol.79, pp. 2554-2558, (1982).
- Hornik K.**, Approximation capabilities of multilayer feedforward networks, Neural Networks, vol.4, pp. 251-257, (1991).
- Kohonen T.**, Self organized formation of topologically correct feature maps, Biol Cybernetics, Vol. 43, pp. 59-69, (1982).
- Le Cun Y.**, Une procédure d'apprentissage pour réseau à seuil assymétrique, Cognitiva 85, Paris, (4-7 Juin 1985).
- Lippman R. P.**, An Introduction to Computing with Neural Nets, IEEE ASSP Magazine, pp. 4-22, (1987).
- Mathieu D., Phan-Tan-LUU R.**, Génération de matrices d'expériences en fonction des objectifs et traitement des réponses expérimentales, version de démonstration, LPRAI, Marseille, France.
- Mayes D.M., Kelly J.J., Callis J.B.**, in: K.I. Hildrum (Ed.), Near-Infrared Spectroscopy, Ellis Horwood, Chichester, UK, pp. 377– 387, (1992).
- Mc Culloch W.S. et Pitts W.**, A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity, Bulletin of Math. Biophysics, vol.5, pp. 115-133, (1943).
- Minsky M. et Papert S.**, Perceptrons : an introduction to computational geometry, MIT Press, expanded edition, (1988).
- Mitchell. T.**, Machine Learning, McGraw-Hill Science, (1997).
- Molga E.J., Wozik B.A.A van et Westerterp K.R.**, Neural networks for modelling of chemical reaction systems with complex kinetic : oxidation of 2-octanol with nitric acid, Chemical Engineering and Processing, 39, pp 323-334, (2000).
- Molga E. et Cherbanski R.**, Catalytic reaction performed in the liquid-liquid system: comparison of conventional and neural networks modelling methods, Catalysis Today, 79-80, pp. 241-247, (2003).
- Molga E. et Cherbanski R.**, Hybrid first-neural-network approach to modelling of the liquid-liquid reacting system, Chemical Engineering. Science, 54, pp. 2467-2473, (1999).
- Molga E.J.**, Neural network approach to support modelling of chemical reactors: problems, resolution, criteria of application, Chemical Engineering and Processing, 42, pp. 675-695, (2003).
- Molloy K.J., Maeder M., Schumacher M.M.**, Chemom. Intell. Lab. Syst. 46, pp. 221– 230, (1999).

- Palau A., Velo E. et Puigjaner L.,** Use of neural networks and expert systems to control a gas/solid sorption machine, *International Journal of refrigeration*, 22, pp. 59-66, (1999).
- Parisi Daniel R. et Laborde Miguel A.,** Modelling steady-state heterogeneous gas-solid reactors using feedforward neural networks, *Computers and Chemical Engineering*, 25, pp. 1241-1250, (2001).
- Perry R.H., Green D.W. et Maloney J.O.,** *Perry's Engineers' Handbook*, MacGraw-Hill Professional, (1997).
- Popken T., Gotze L. et Gmehling J.,** Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 39, pp. 2601-2611, (2000).
- Prat L., Devatine A., Cognet P., Cabassud M. et Gourdon C.,** Performance of a novel Concept 'Open Plate Reactor' applied to highly exothermic reactions, *Chemical Engineering Technology*, 28 (9), pp. 1028-1034, (2005).
- Psichogios D.C. et Ungar L.H.,** Direct and indirect model based control using artificial neural networks, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 pp. 2564-2573, (1991).
- Psichogios D.C. et Ungar L.H.,** A hybrid neural network-first principles approach to process modelling, *AIChE J.* 38, pp. 2269-2276, (1992).
- Riley C.J. et Phillips C. H.,** Benefits of using integrated chemical reactor- heat exchangers (HEX reactors) in the Dutch chemical industry, BHR-6858. BHR Group, 18 August 1998, Cranfield, U.K.
- Rivals I., Personnaz L. et Dreyfus G.,** *Modélisation, Classification et Commande par Réseaux de Neurones : Principes Fondamentaux, Méthodologie de Conception et Illustrations Industrielles, les réseaux de neurones pour la modélisation et la conduite des procédés*, J.-P. Corriou, Lavoisier Technique et Documentation, Paris.
- Rolfe A.C. et Hinshelwood C.N.,** The kinetics of esterification : The reaction between acetic acid and methyl alcohol, *Transactions of the Faraday Society*, Vol.30, pp. 935-944, (1934).
- Ronnback R., Salmi T., Vuori A., Haario H., Lehtonen J., Sundqvist A. et Tirronen E.,** Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, N° 19, pp. 3369-3381, (1997).
- Rosenblatt F.,** The perceptron : a probabilistic model for information storage and organisation in the brain, *Psychological Review*, vol.65, 386-408, (1958).
- Rumelhart D. E. et Mc Clelland. J. L.,** *Parallel Distributed Processing: Exploration in the MicroStructure of Cognition*, MIT Press, Cambridge, (1986).
- Rumelhart D., Hinton G. et Williams R.,** "Learning internal representations by error propagation," *Parallel Distributed Processing*, Vol. 1, MIT Press, pp. 318-362, (1986).
- Serra J. M., Corma A., Chica A., Argente E. et Botti V.,** Can artificial neural networks help the experimentation in catalysis?, *Catalysis Today*, 81, pp. 393-403, (2002).
- Simon Levente L., Fischer U. et Hungerbühler K.,** Modeling of a Three-Phase Industrial Batch Reactor Using a Hybrid First-Principles Neural-Network Model, *Ind. Engng. Chem. Res.*, 45, pp. 7336-7343, (2006).

Singh J. et PHI-TEC, Enhanced vent sizing calorimeter, International symposium on runaway reactions and pressure relief design, AIChE, March 7-9, Boston Marriott Cambridge, Massachusetts, pp. 313-330, (1992).

Smith H.A., Kinetics of catalyzed esterification of normal aliphatic acids in methyl alcohol, Journal of the American Chemical Society, 61, pp. 254-260, (1939).

Snee T.J., Barcons H., Hernandez H. et Zaldivar J.M., Characterisation of an exothermic reaction using adiabatic and isothermal calorimetry. Journal of Thermal Analysis, Vol. 38, pp. 2729-2747, (1992).

Stoessel F., Design thermally safe semibatch reactors, Chemical Engineering Progress – 91 n°9 (1995) 46-53.

Tirronen E. et Salmi T., Process development in the fine chemical industry, Chemical Engineering Journal, vol.91, pp. 103, (2003).

Trambouze P. et Euzen J.P., Les réacteurs chimiques, de la conception à la mise en œuvre, Editions TECHNIP, Paris, (2002).

Ubrich O., Srinivan B., Lerena P., Bonvin D. et Stoessel F., The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors, Chemical Engineering Science, 56, 5147-5156, (2001).

Ubrich O., Srinivasan B., Lerena P. et Bonvin, D., Optimal feed profile for a second order reaction in a semi-batch reactor under safety constraints ; Experimental study. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 12, pp. 485-493, (1999).

Widrow B. et Hoff D.E., adaptative switching circuits, IRE Western Electric Show and convention Record, vol.4, pp. 96-104, (1960)

White H., artificiel neural networks, Blackwell, New York, (1992).

Zaldivar J.M., Hernandez H., Molga E., Galvan I.M. et Panetsos,F., The use of neural networks for the identification of kinetic functions of complex reactions, Proceeding of the 3rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering, ESCAPE 3, Graz, Austria, pp. 42-46, (1993).

ANNEXE 1

ANNEXE 1

Base d'apprentissage :

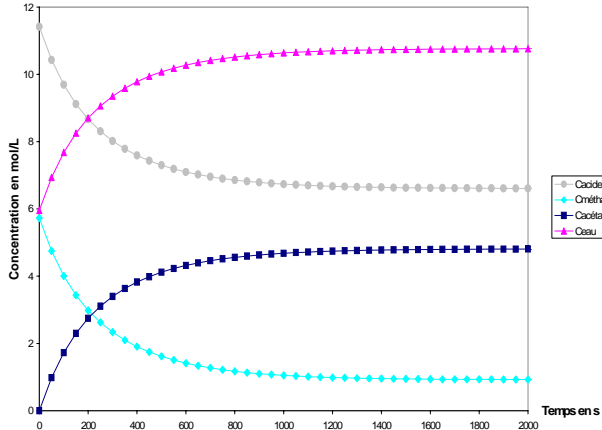


Figure A1.1 : Estérification CC1

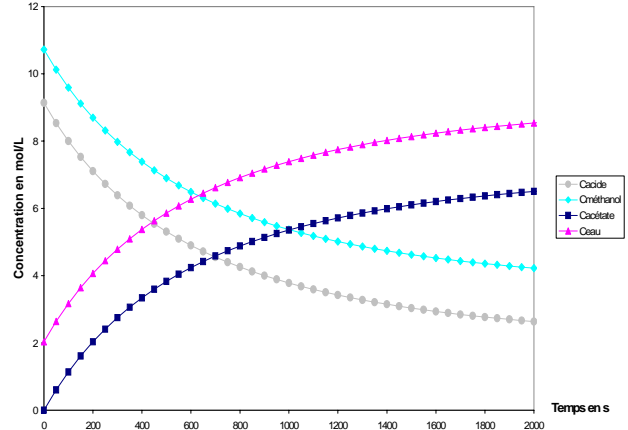


Figure A1.2 : Estérification CC2

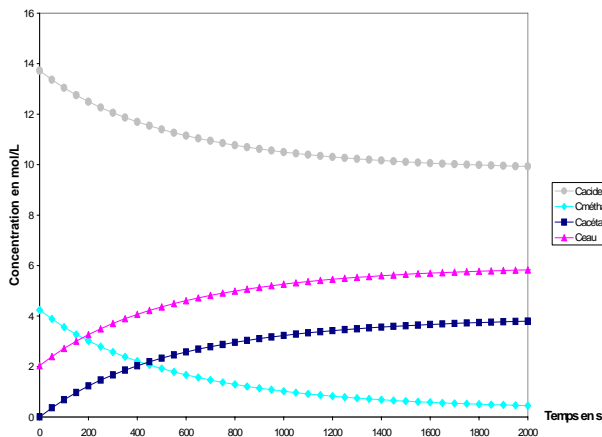


Figure A1.3 : Estérification CC3

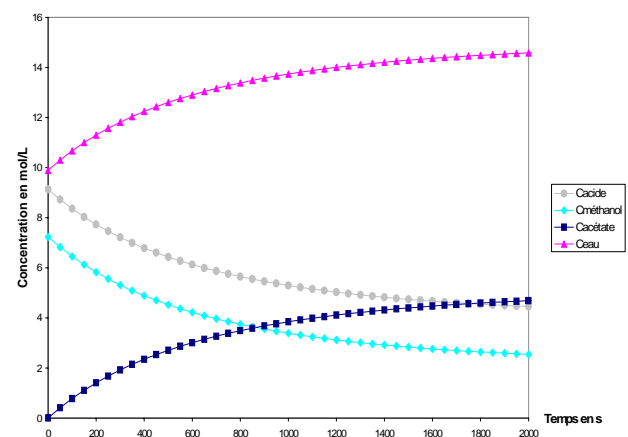


Figure A1.4 : Estérification CC4

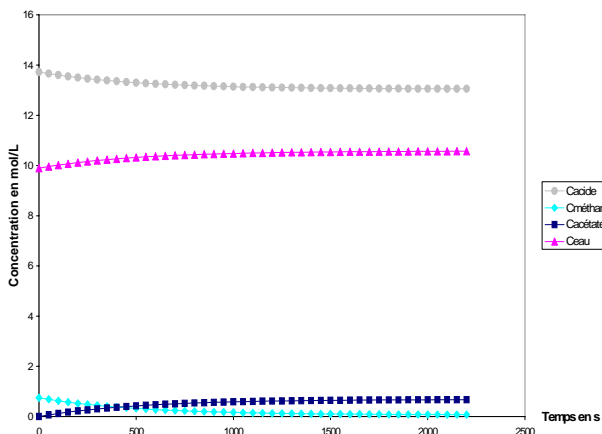


Figure A1.5 : Estérification CC5

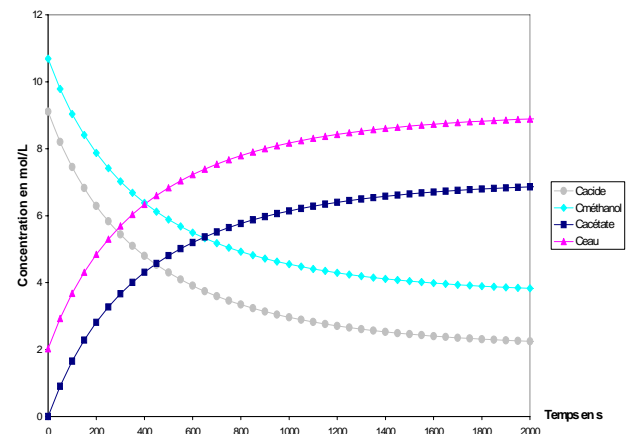


Figure A1.6 : Estérification CC6

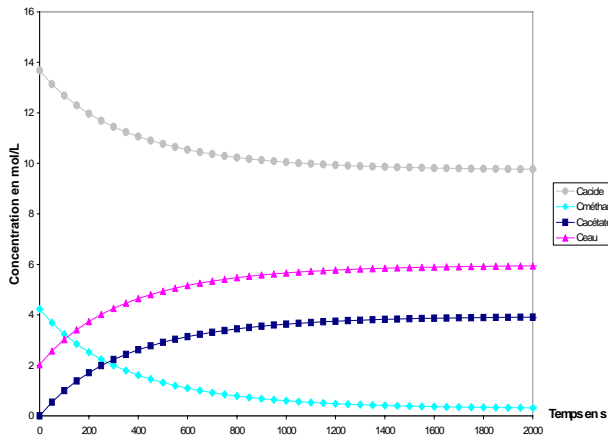


Figure A1.7 : Estérification CC7

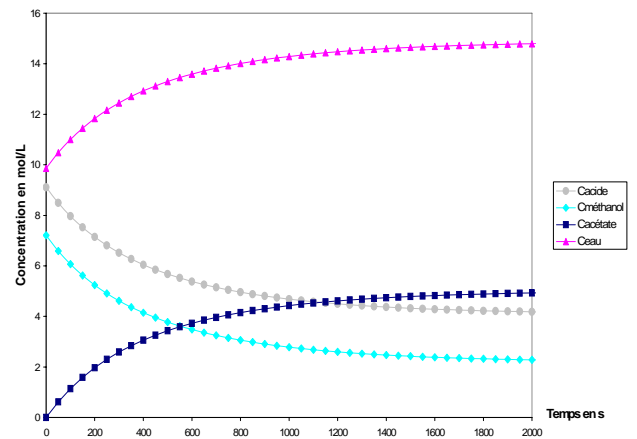


Figure A1.8 : Estérification CC8

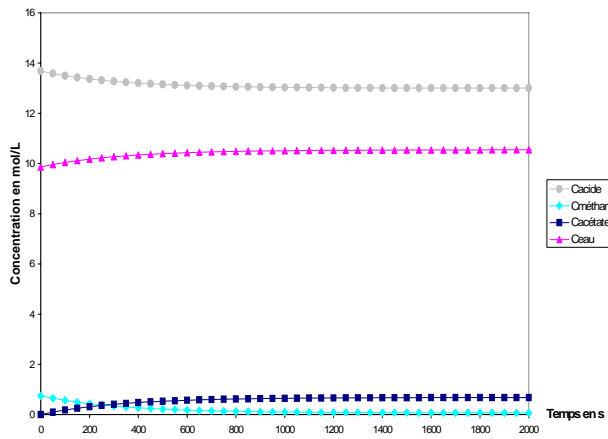


Figure A1.9 : Estérification CC9

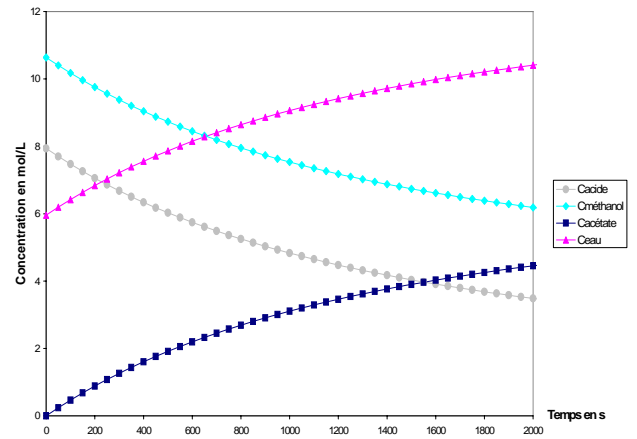


Figure A1.10 : Estérification CC10

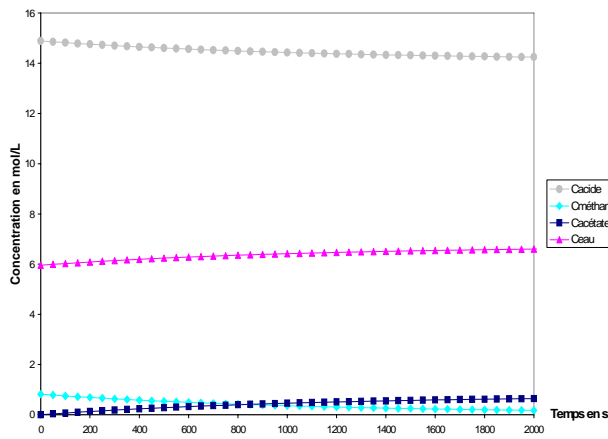


Figure A1.11 : Estérification CC11

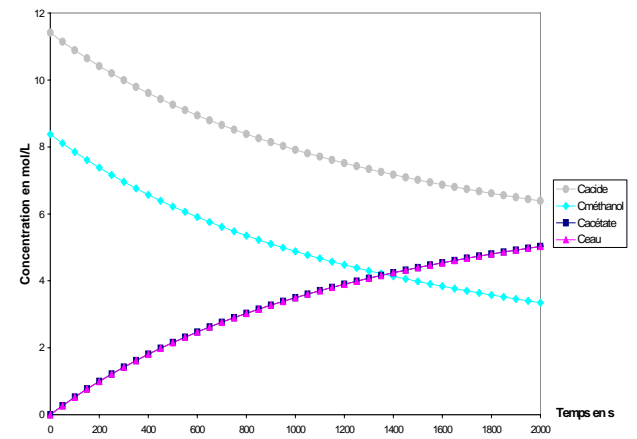


Figure A1.12 : Estérification CC12

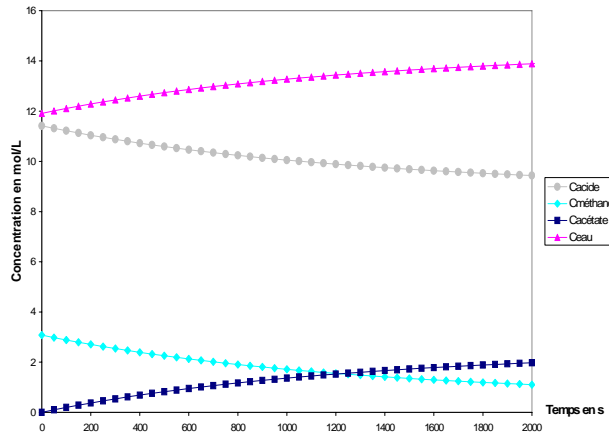


Figure A1.13 : Estérification CC13

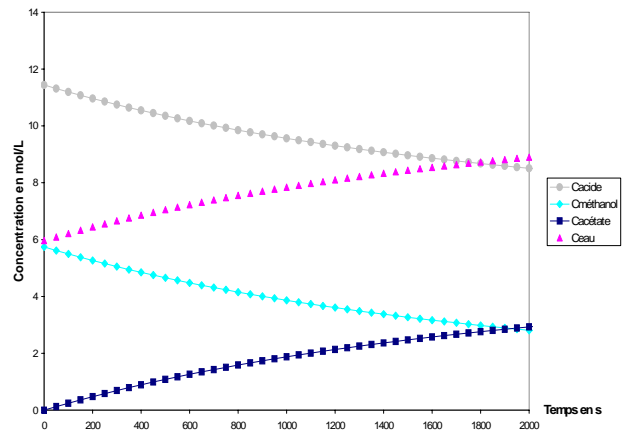


Figure A1.14 : Estérification CC14

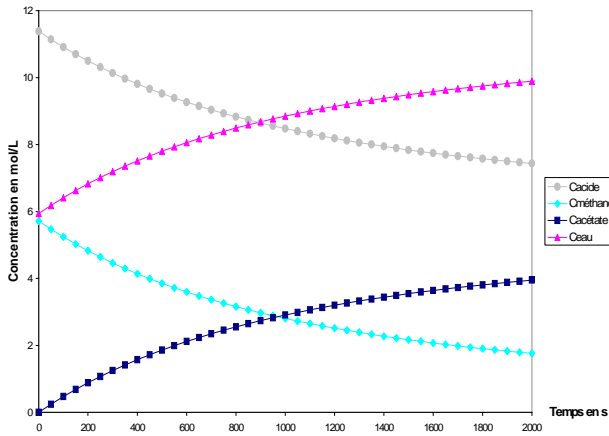


Figure A1.15 : Estérification CC15

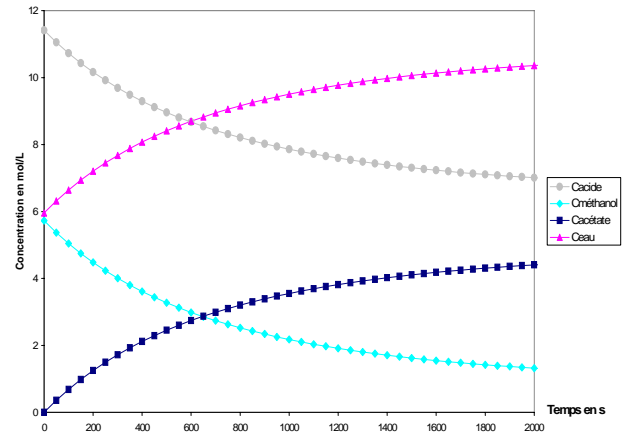


Figure A1.16 : Estérification CC16

Base de test :

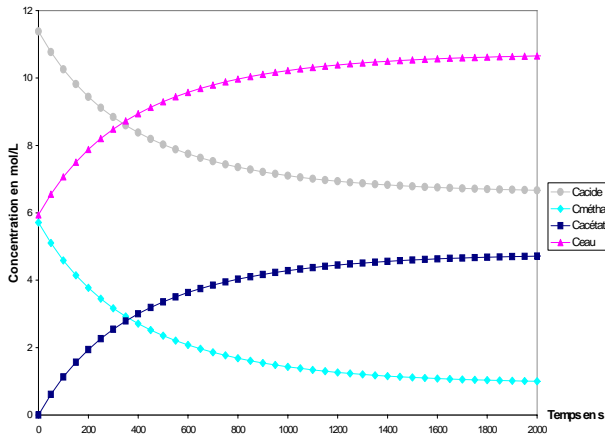


Figure A1.1 : Estérification CT1

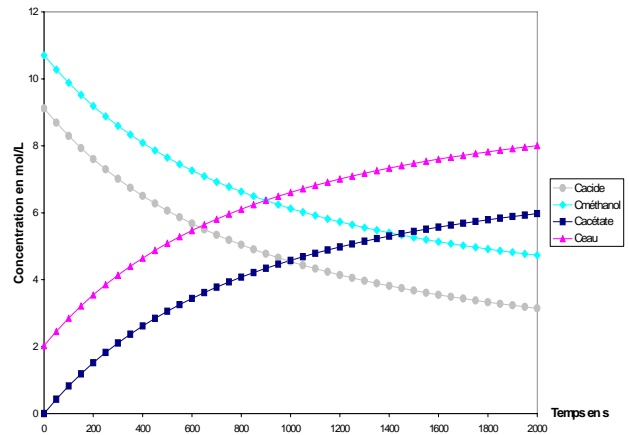


Figure A1.2 : Estérification CT2

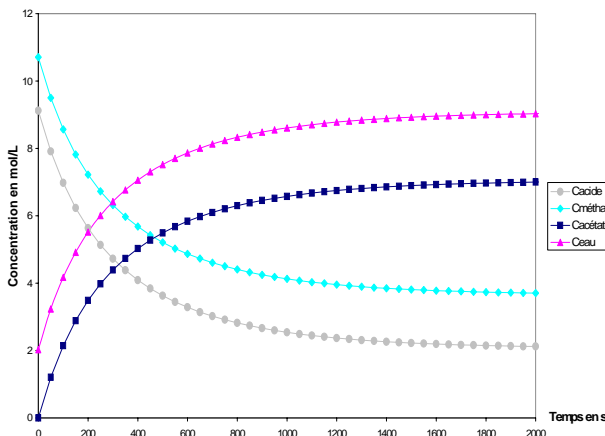


Figure A1.3 : Estérification CT3

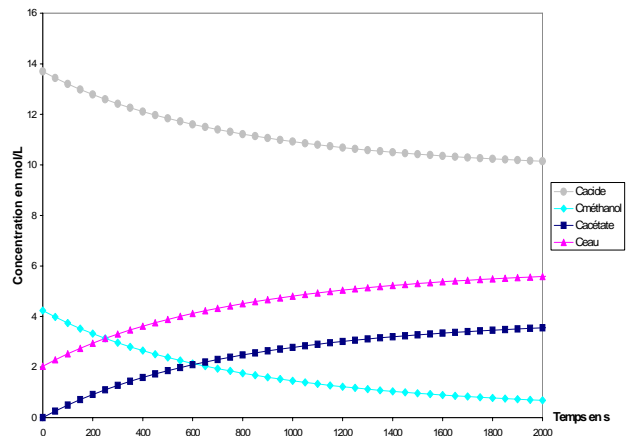


Figure A1.4 : Estérification CT4

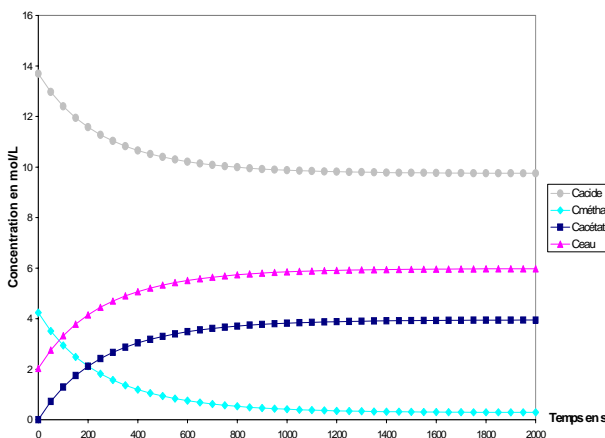


Figure A1.5 : Estérification CT5

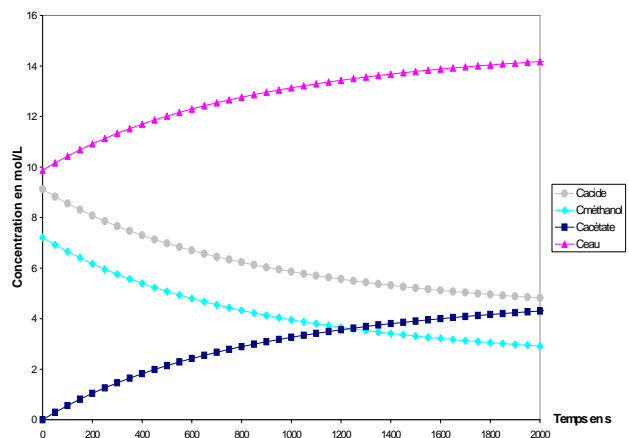


Figure A1.6 : Estérification CT6

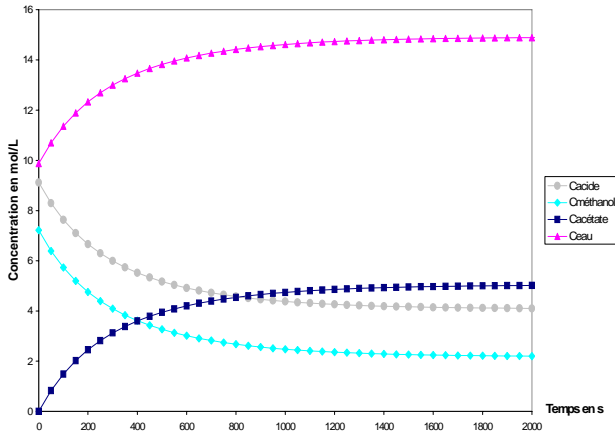


Figure A1.7 : Estérification CT7

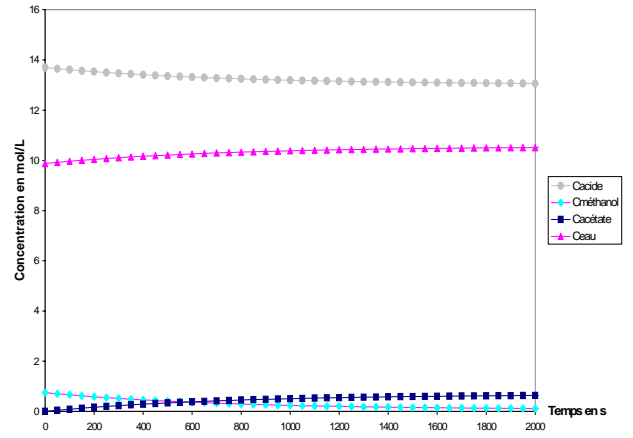


Figure A1.8 : Estérification CT8

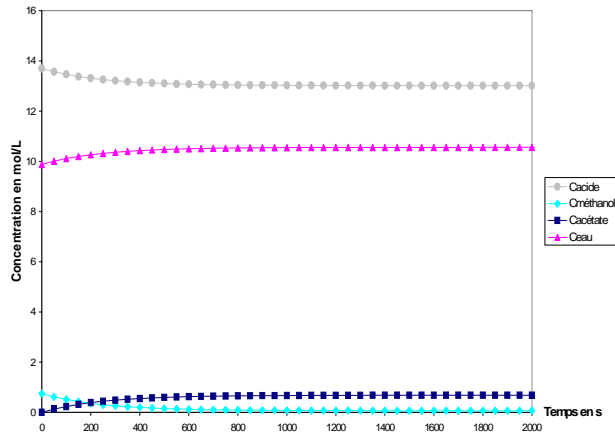


Figure A1.9 : Estérification CT9

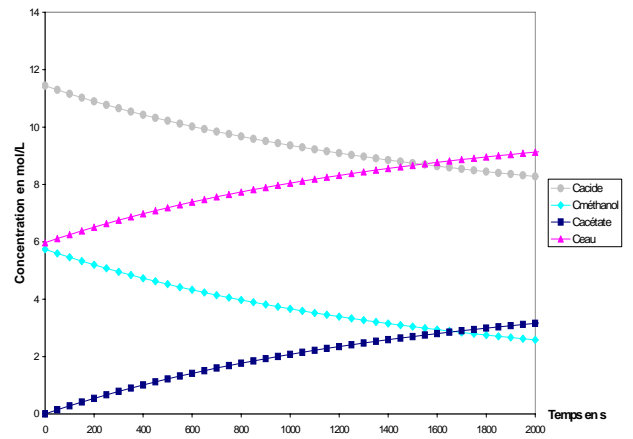


Figure A1.10 : Estérification CT10

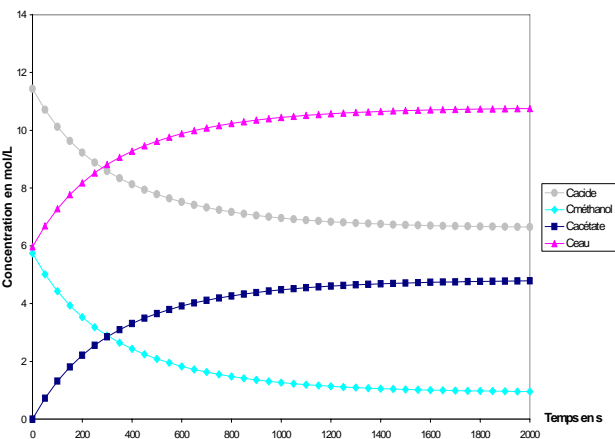


Figure A1.11 : Estérification CT11

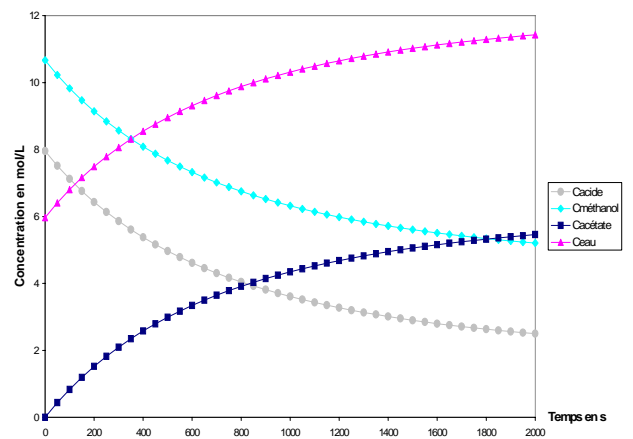


Figure A1.12 : Estérification CT12

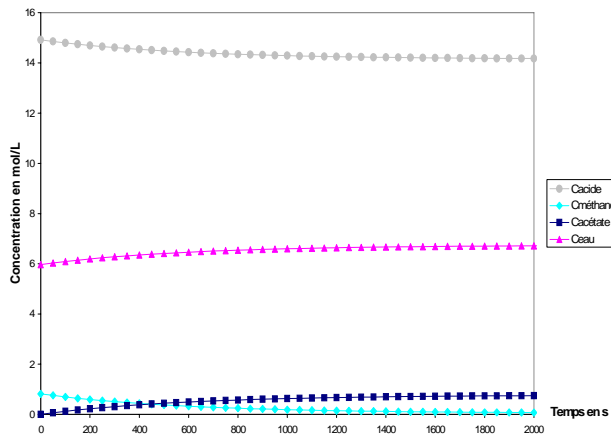


Figure A1.13 : Estérification CT13

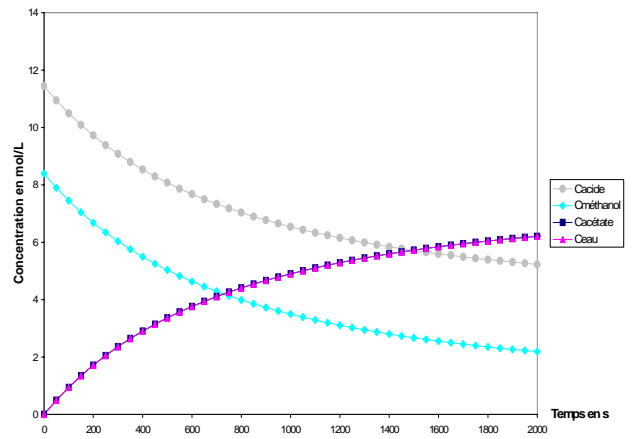


Figure A1.14 : Estérification CT14

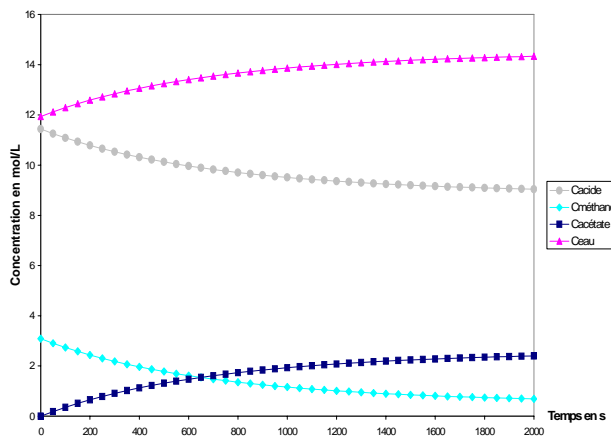


Figure A1.15 : Estérification CT15

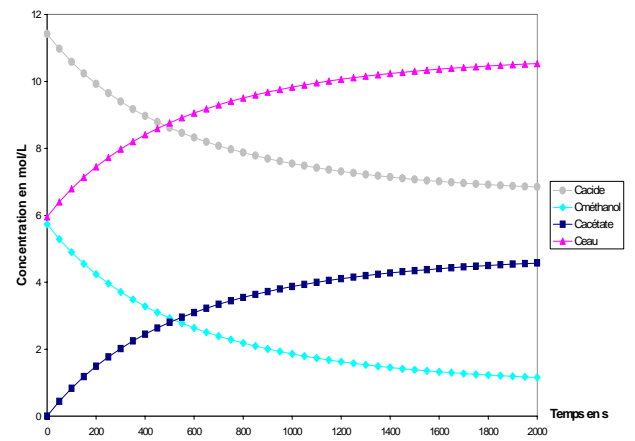


Figure A1.16 : Estérification CT16

ANNEXE 2

ANNEXE 2

Base d'apprentissage :

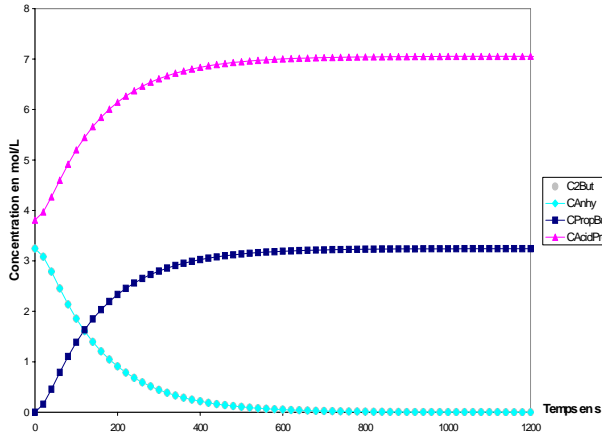


Figure A2.1 : Estérification DD1

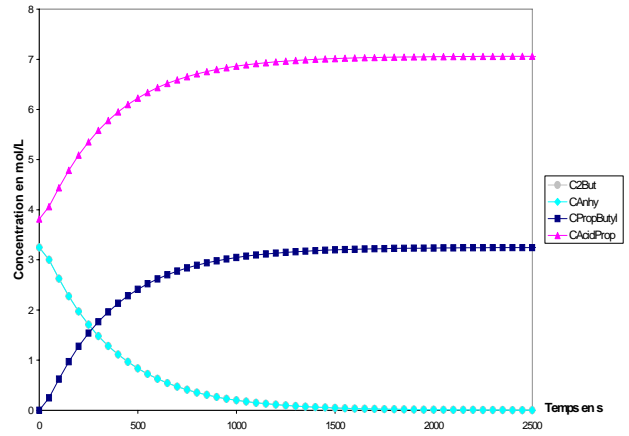


Figure A2.2 : Estérification DD2

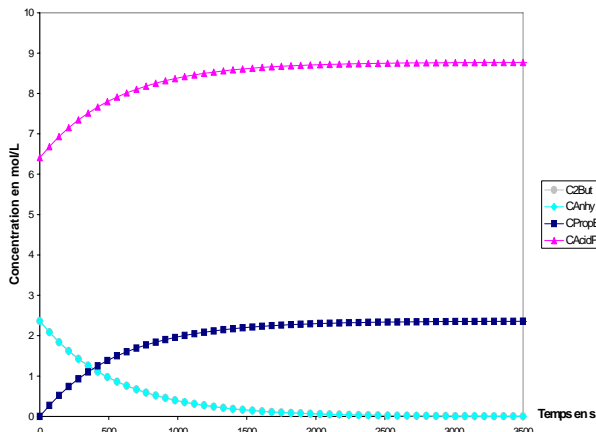


Figure A2.3 : Estérification DD3

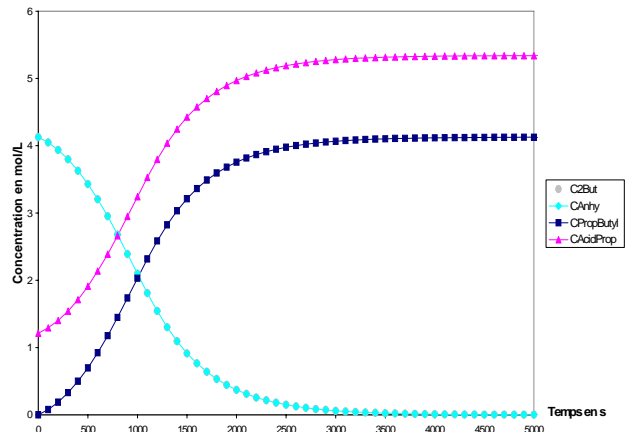


Figure A2.4 : Estérification DD4

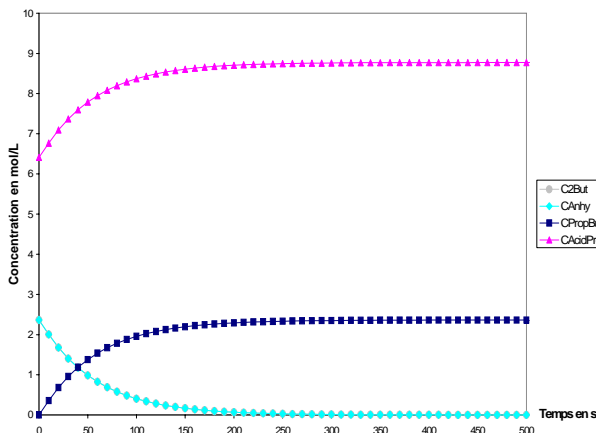


Figure A2.5 : Estérification DD5

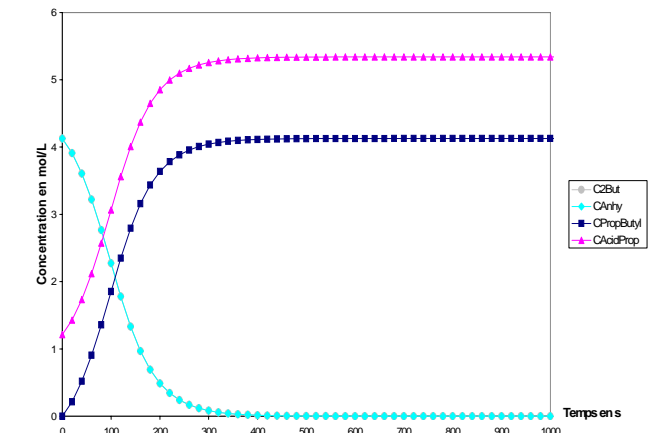


Figure A2.6 : Estérification DD6

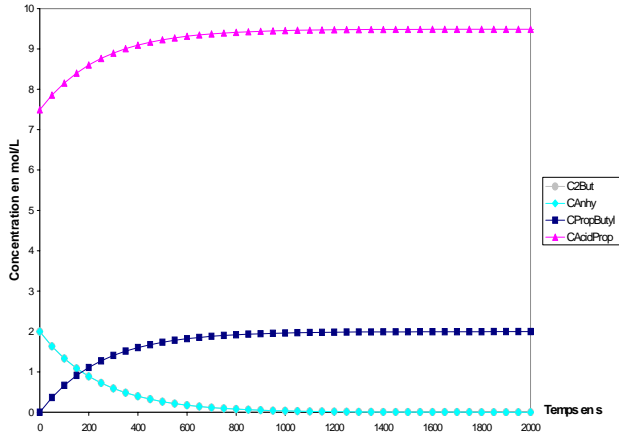


Figure A2.7 : Estérification DD7

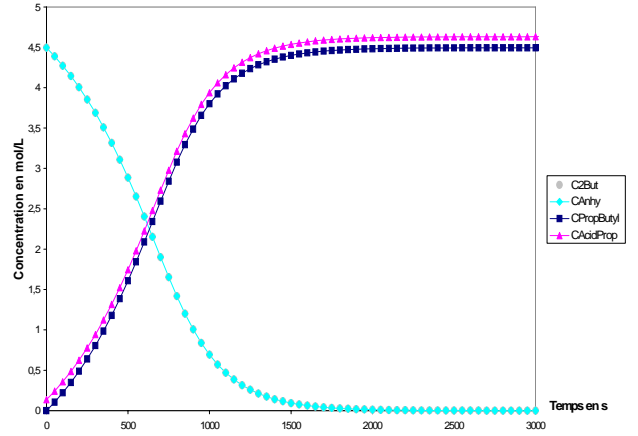


Figure A2.8 : Estérification DD8

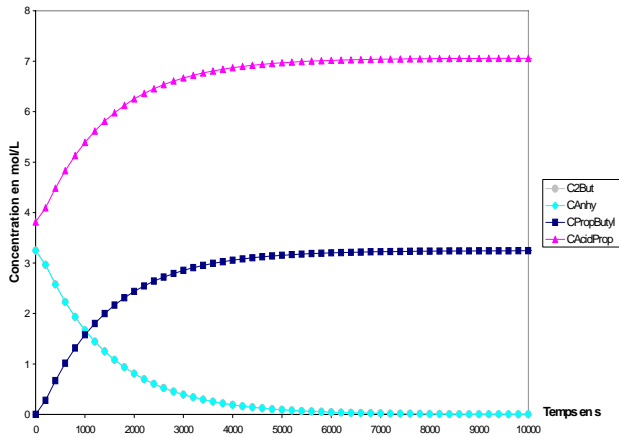


Figure A2.9 : Estérification DD9

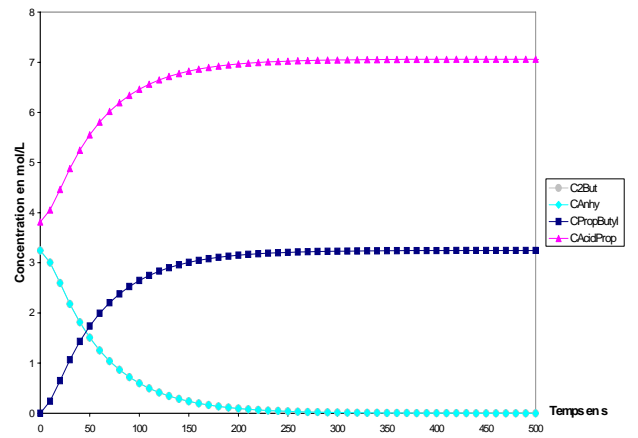


Figure A2.10 : Estérification DD10

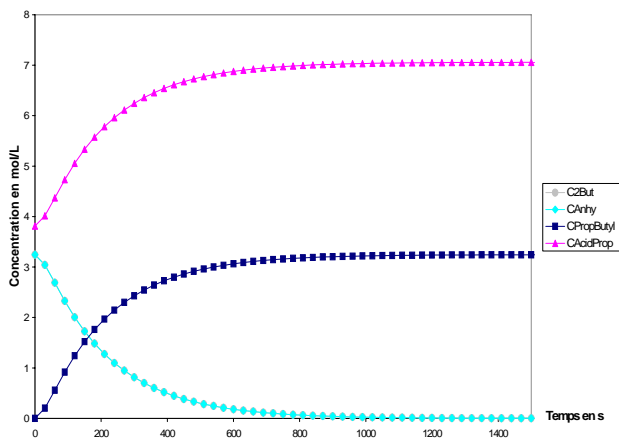


Figure A2.11 : Estérification DD11

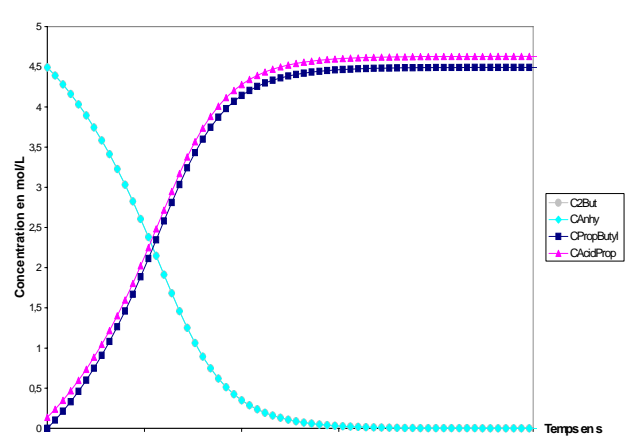


Figure A2.12 : Estérification DD12

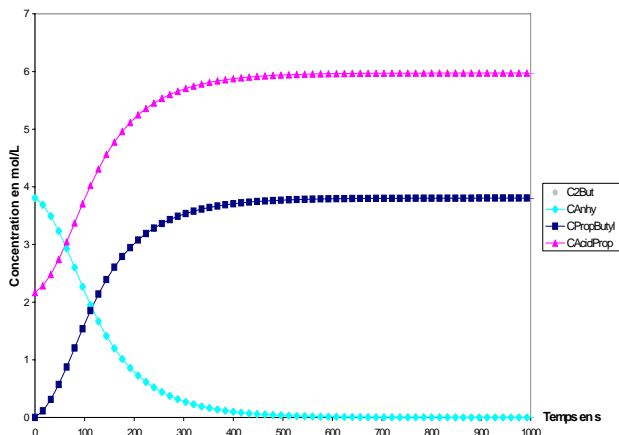


Figure A2.13 : Estérification DD13

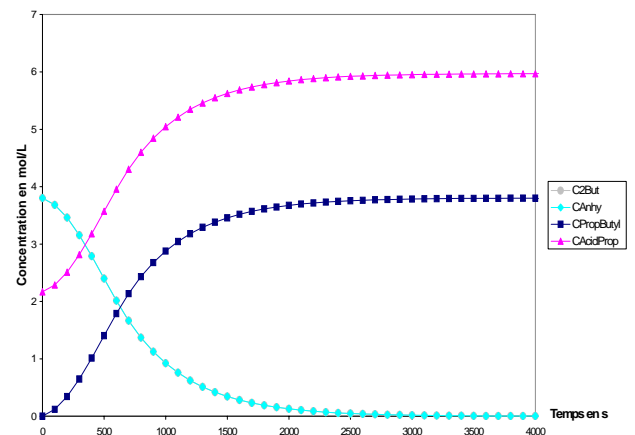


Figure A2.14 : Estérification DD14

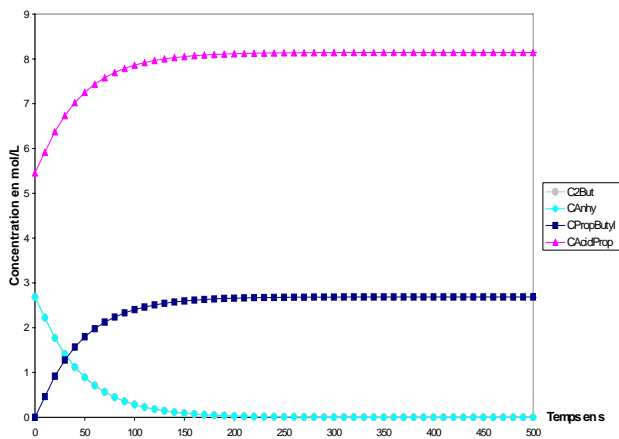


Figure A2.15 : Estérification DD15

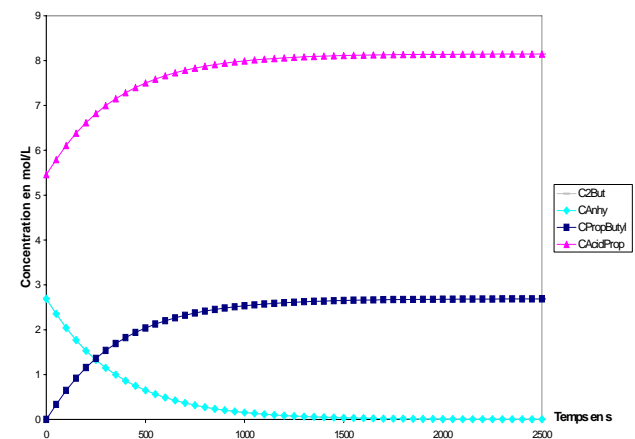


Figure A2.16 : Estérification DD16

Base de test :

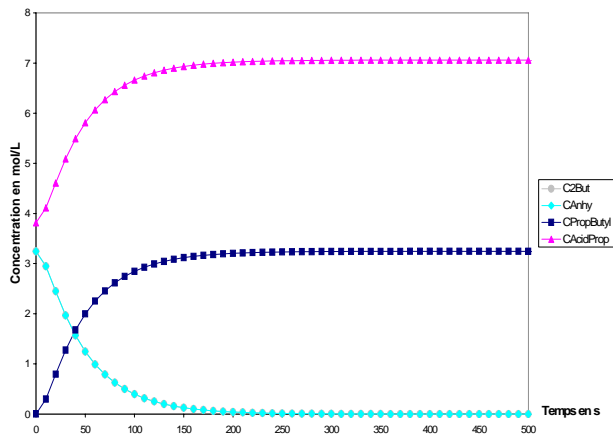


Figure A2.1 : Estérification DA1

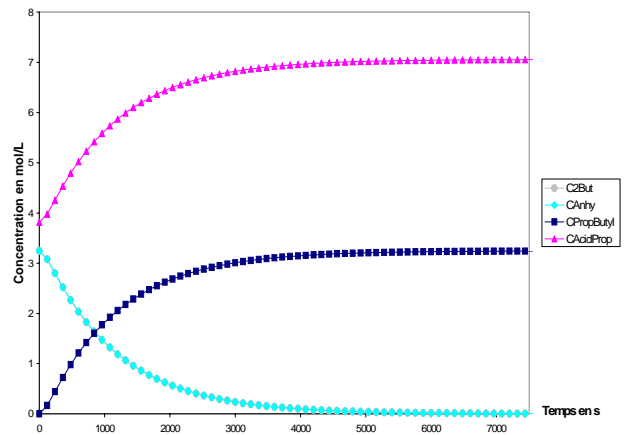


Figure A2.2 : Estérification DA2

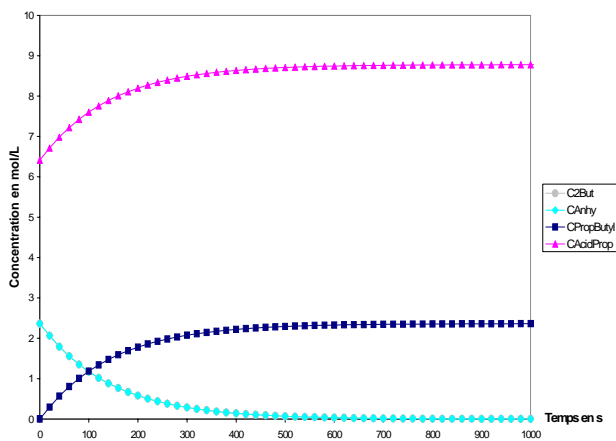


Figure A2.3 : Estérification DA3

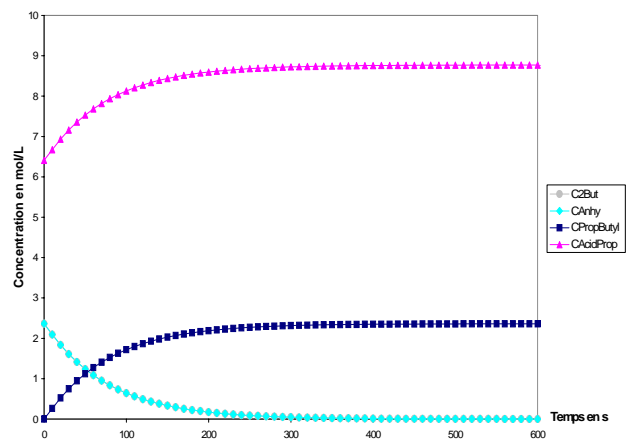


Figure A2.4 : Estérification DA4

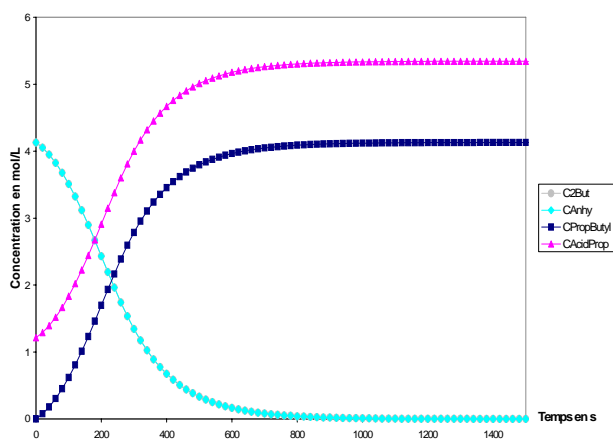


Figure A2.5 : Estérification DA5

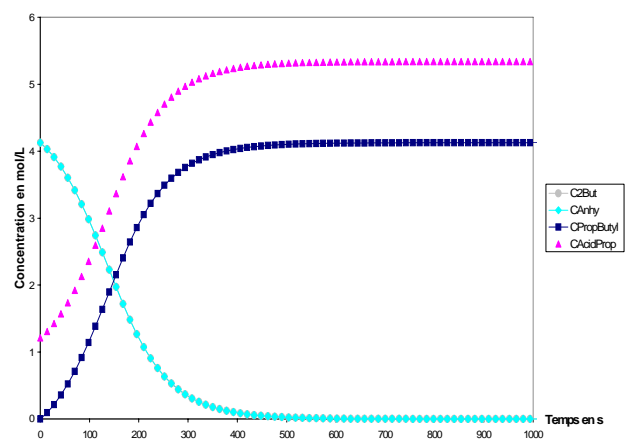


Figure A2.6 : Estérification DA6

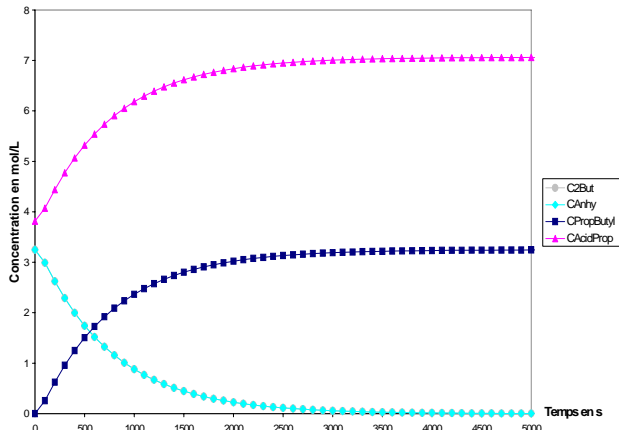


Figure A2.7 : Estérification DA7

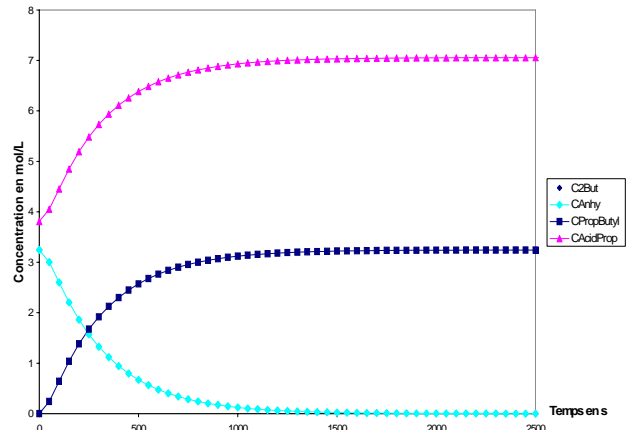


Figure A2.8 : Estérification DA8

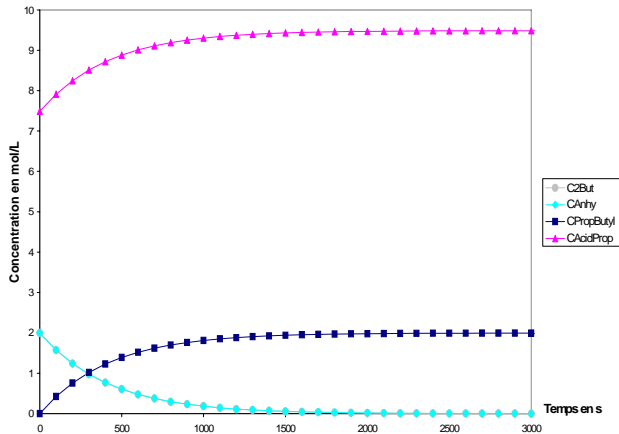


Figure A2.9 : Estérification DA9

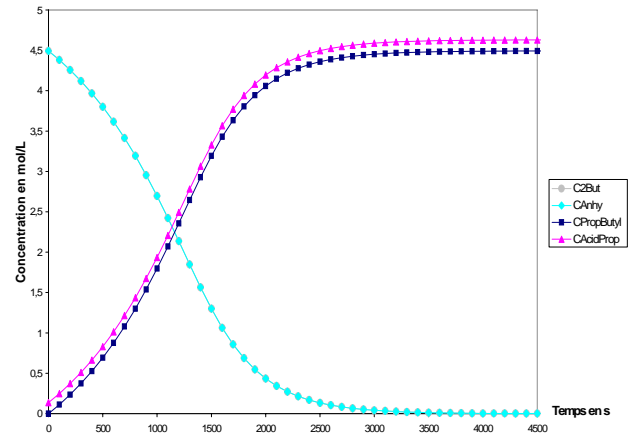


Figure A2.10 : Estérification DA10

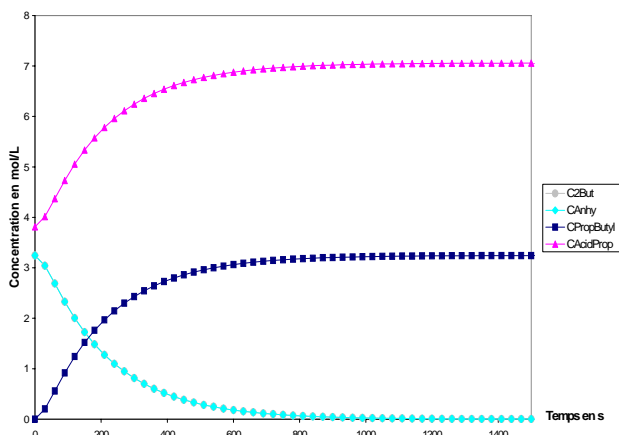


Figure A2.11 : Estérification DA11

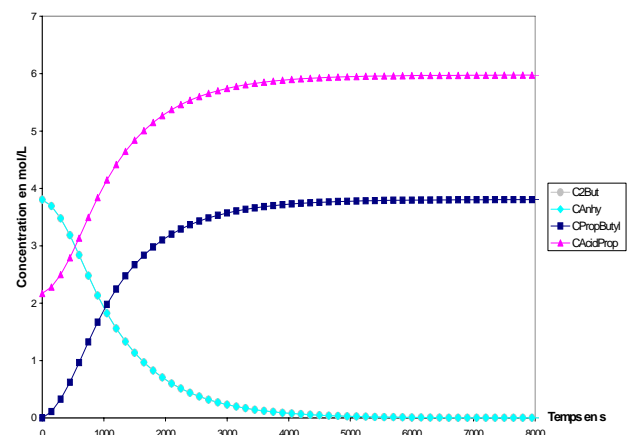


Figure A2.12 : Estérification DA12

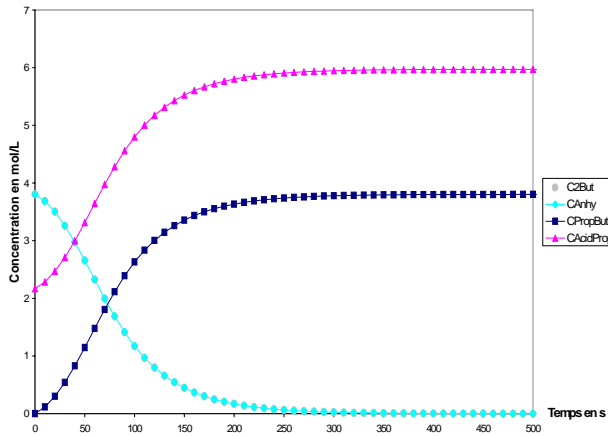


Figure A2.13 : Estérification DA13

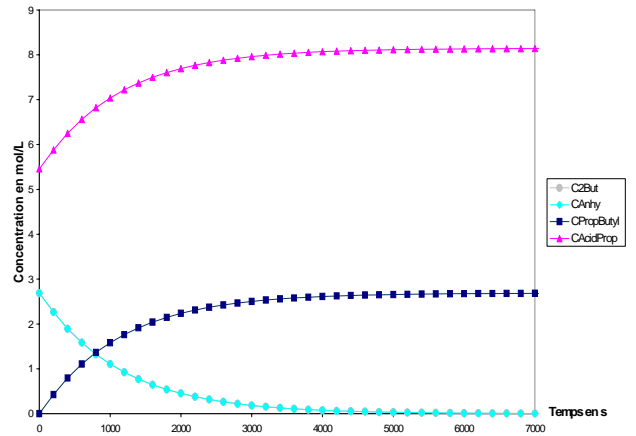


Figure A2.14 : Estérification DA14

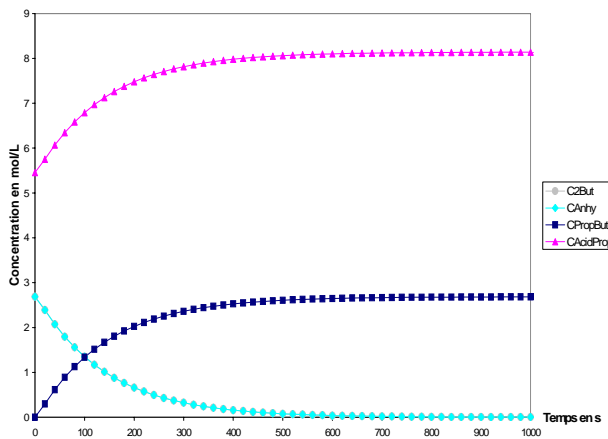


Figure A2.15 : Estérification DA15

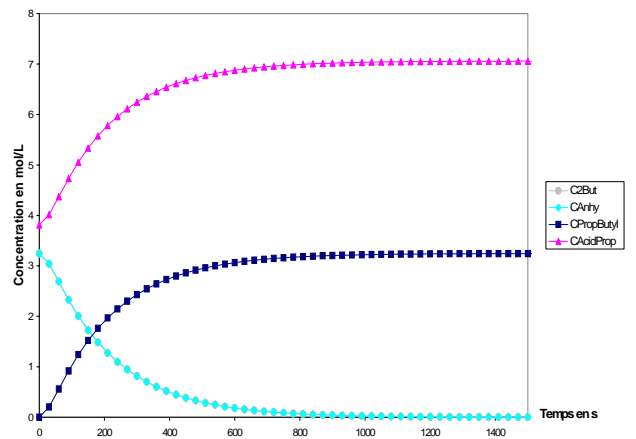


Figure A2.16 : Estérification DA16

Résumé

La simulation et l'optimisation de la conduite des réacteurs chimiques se heurtent très souvent à la difficulté de disposer d'un modèle stoechio-cinétique de la transformation chimique mise en oeuvre. Dans ce travail une approche de représentation de type réseaux de neurones est proposée pour développer rapidement un modèle stoechio-cinétique à partir d'un ensemble de données obtenues par un suivi en-ligne des concentrations lors d'expériences réalisées en mode discontinu.

Dans une première partie, nous avons développé la démarche dans le cas de la réaction équilibrée d'estérification du méthanol par l'acide acétique à partir de données obtenues en mode batch isotherme. Le modèle neuronal obtenu est formé de l'association de quatre modèles, chacun spécialisé dans la prédiction de l'évolution d'une espèce chimique. Par la suite, nous avons intégré le modèle neuronal développé dans une structure de simulation hybride et nous avons pu conclure qu'il pouvait permettre de transposer la réaction d'estérification d'un réacteur batch à un réacteur semi-batch ainsi qu'à un réacteur/échangeur avec écoulement piston.

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons repris la démarche de modélisation par réseaux de neurones pour l'appliquer à la réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol, qui n'est pas équilibrée mais qui présente un comportement auto-catalytique. Le modèle obtenu a également été intégré dans une structure de simulation hybride qui permet de prédire l'évolution des différents constituants le long de la ligne réactionnelle lors de la mise en oeuvre de la réaction dans un réacteur/échangeur piston de type échangeur à plaques. Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants qui témoignent de la faisabilité et la validité de notre démarche.

Mots Clés. Réseaux de neurones, estérification, modélisation cinétique, réacteur chimique, modèle hybride, transposition batch/continu.

Abstract

Simulation and optimization of chemical reactors behaviour are very often limited by the difficulty to obtain an accurate stoechio-kinetics model of the considered chemical transformation. In this work, a methodology based on artificial neural networks has been setup to rapidly develop a model from data obtained by on-line concentrations measurement during different batch experiments.

In a first part, the methodology is develop and applied to the esterification reaction of methanol by acetic acid, which presents equilibrium. In this application case, the neuronal model consists of the association of four models, each one dedicated to the prediction of the concentration variation related to one component. Thereafter, the developed neuronal model is integrated into a hybrid simulation framework. This work allows the esterification reaction to be transposed from a batch to a semi-batch reactor and also to a plug flow heat exchanger reactor.

Lastly, the neuronal modelling methodology is applied to the esterification reaction of propionic anhydride by 2-butanol, which is not equilibrated but presents an autocatalytic behaviour. The related model has also been integrated in a hybrid simulation framework that makes it possible to predict the evolution of the various components all along a plug flow heat exchanger reactor based on plates technology. In that application case, very significant results are obtained, emphasizing the feasibility and the validity of our methodology.

Keywords. Neural Networks, esterification, kinetics modeling, chemical reactor, hybrid simulation, transposition batch/continuous.