



HAL
open science

Modélisation et approche thermodynamique pour la commande des réacteurs chimiques catalytiques triphases continus et discontinus

Sami Bahroun

► **To cite this version:**

Sami Bahroun. Modélisation et approche thermodynamique pour la commande des réacteurs chimiques catalytiques triphasiques continus et discontinus. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10248 . tel-00720906

HAL Id: tel-00720906

<https://theses.hal.science/tel-00720906v1>

Submitted on 26 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE
EEA

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : automatique

soutenue publiquement le 22/11/2010

par

M BAHROUN Sami

TITRE :

Modélisation et approche thermodynamique pour la commande des réacteurs chimiques catalytiques triphasiques continus et discontinus

Directeurs de thèse :

Mme VALENTIN Claire (Directeur de thèse)

M JALLUT Christian (Co-directeur de thèse)

Mme COUENNE Françoise (Encadrant)

JURY : M DOCHAIN Denis (rapporteur)

Mme QUEINNEC Isabelle (rapporteur)

M CREFF Yann (examineur)

M GOURDON Christophe (examineur)

M THOMASSET Daniel (examineur)

Mme COUENNE Françoise (Encadrant)

M JALLUT Christian (Co-directeur de thèse)

Mme VALENTIN Claire (Directeur de thèse)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur L. Collet

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie
Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques
et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurance

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M R. Bernard

Je dédie cette thèse à mon défunt père qui a été le premier à m'encourager à aller si loin dans les études. Il m'a inculqué le goût du travail, de la rigueur et de l'ambition.

Je dédie également cette thèse à ma mère qui m'a toujours apporté son soutien et ses encouragements dans les moments difficiles.

REMERCIEMENTS

Ce travail à été réalisé au sein du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés de l'université Lyon1 (LAGEP-UMR 5007) dans l'équipe de recherche « Dynamique des Procédés et commande à base de lois de conservation », et dirigé conjointement par Claire VALENTIN, Professeur à l'université Lyon1, Christian JALLUT, Professeur à l'université Lyon1 et Françoise COUENNE, chargée de recherche (HDR) au Centre National de la Recherche Scientifique.

Je remercie le directeur du laboratoire, Monsieur le Professeur Hatem FESSI de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie Claire, Françoise et Christian pour leur encadrement et leurs valeureux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail durant ces 3 années.

Je remercie tous les membres de l'équipe « Dynamique des Procédés et commande à base de lois de conservation ».

Je remercie Isabelle QUEINNEC, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique et Denis DOCHAIN, Professeur à l'université Catholique de Louvain d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie Yann CREFF, ingénieur de recherche à IFP Energies nouvelles Lyon, Christophe GOURDON, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques de Toulouse et Daniel THOMASSET, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de thèse.

Je remercie tous les membres du projet ANR PROPRESUR et en particulier Fabrice DE PANTHOU, Jean JENCK, Laurent FALK, Michel CABASSUD et Nadine GABAS.

Je remercie tous les membres du LAGEP et en particulier Goma, Basile, Gégé, Oudry, Rachid, Abir, Stephinou, Sébastien et Pierre.

Je remercie ma sœur, mes deux frères pour leurs soutiens et leurs encouragements malgré la distance qui nous sépare. Enfin, un grand merci à Emilie pour ses conseils, son soutien et ses encouragements.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Chapitre 1- Commande des réacteurs chimiques : état de l'art.....	7
1. Les réacteurs chimiques	8
2. Rappels et définitions	11
2.1. Méthode indirecte de Lyapunov.....	12
2.2. Méthode directe de Lyapunov.....	12
3. Commande des réacteurs chimiques continus.....	13
3.1. Commande classique des RPAC	13
3.2. Commande des réacteurs catalytiques triphasiques	21
3.3. Commande des réacteurs chimiques basée sur la thermodynamique	22
4. Commande des réacteurs chimiques discontinus	24
4.1. Techniques de commandes des réacteurs discontinus.....	25
5. Estimation des vitesses de réactions.....	28
6. Conclusion.....	30
Chapitre 2- Aspects thermodynamiques et définition d'une fonction pour la stabilisation des systèmes thermodynamiques homogènes simples hors équilibre : <i>la fonction de disponibilité</i>	33
1. Aspects thermodynamiques : rappels et définitions.....	34
1.1. Grandeurs thermodynamiques.....	34
1.1.1. Grandeurs intensives et extensives.....	34
1.1.2. Grandeurs d'état, échanges et contraintes	34
1.1.3. Systèmes et phases	35
1.2. Postulats et représentations de base des systèmes simples de dimension finie.....	35
1.2.1. Postulats de la thermodynamique.....	36
1.2.2. Représentations de base des systèmes simples de dimension finie.....	37
1.2.2.1. Représentation énergétique	37
1.2.2.2. Représentation entropique.....	38

1.2.3.	Base de la modélisation des systèmes thermodynamiques simples hors d'équilibre et hypothèse de l'équilibre local	39
1.2.3.1.	Bilan d'énergie d'un système simple	39
1.2.3.2.	Bilan de matière d'un système simple.....	40
1.2.4.	Hypothèse de l'équilibre local.....	41
2.	Stabilité des systèmes thermodynamiques isolés à l'équilibre.....	42
2.1.	Espace des configurations	42
2.2.	Conditions de stabilité en représentation entropique	43
2.3.	Conditions de stabilité en représentation énergétique.....	44
3.	Principe de l'étude de stabilité des systèmes thermodynamiques à l'équilibre vis-à-vis de perturbations spatiales de l'état	45
4.	Concavité de l'entropie et définition d'une fonction de Lyapunov candidate : <i>la fonction de disponibilité</i> pour l'étude de la stabilité des systèmes ouverts de dimension finie loin de l'équilibre	49
4.1.	Fonction de disponibilité thermodynamique : définition et propriétés	49
4.2.	Concavité de la fonction d'entropie et utilisation de la disponibilité comme fonction de Lyapunov candidate	53
5.	Conclusion.....	58

Chapitre 3- Modélisation des réacteurs catalytiques triphasiques gaz-liquide-solide.....61

1.	Etude des réactions catalytiques gaz-liquide-solide.....	62
1.1.	Description des différentes étapes de transfert.....	63
1.2.	Rétentions de phases	64
1.2.1.	Rétention gazeuse.....	64
1.2.2.	Rétention liquide	64
1.3.	Transfert de matière	65
1.3.1.	Absorption et transfert de matière gaz-liquide.....	65
1.3.2.	Transfert de matière liquide-solide	67
1.4.	Transfert de chaleur.....	67
1.5.	Modèles cinétiques en catalyse hétérogène.....	68
2.	Etude et modélisation des réacteurs parfaitement agités.....	69
2.1.	Bilan de matière dans les réacteurs chimiques.....	70
2.1.1.	Bilan de matière dans les RPAC	70
2.1.2.	Bilan de matière dans les réacteurs semi fermés parfaitement agités	71
2.2.	Bilan d'énergie dans les réacteurs chimiques	72
2.2.1.	Bilan d'énergie dans les RPAC.....	73
2.2.2.	Réacteur semi-fermé parfaitement agité : bilan d'énergie	74

3.	Modélisation d'un réacteur slurry catalytique triphasique intensifié continu	75
3.1.	Principe du modèle	75
3.2.	Modèle dynamique	77
3.3.	Simulation en boucle ouverte	80
3.4.	Etude de sécurité	83
4.	Modélisation d'un réacteur semi-fermé catalytique triphasique	87
4.1.	Modèle dynamique du réacteur	87
4.2.	Simulation du modèle en boucle ouverte	89
4.2.1.	Réduction du modèle pour la commande	91
4.2.2.	Comparaison du modèle complet et du modèle réduit	92
5.	Conclusion	93

Chapitre 4- Optimisation et contrôle d'un mini-réacteur catalytique triphasique intensifié continu de type slurry.....95

1.	Objectifs et problématique de la stratégie de commande.....	96
1.1.	Point de fonctionnement et contraintes	97
1.2.	Etude de sensibilité.....	98
2.	Structure de contrôle applicable industriellement	102
2.1.	Principe.....	103
2.2.	Analyse du bloc optimisation	105
2.2.1.	Formulation du problème d'optimisation.....	105
2.3.	Analyse du bloc « contrôle » et synthèse de loi de commande	106
2.4.	Résultats de simulation et analyses	109
2.5.	Comparaison avec un schéma de contrôle se basant sur un régulateur PID	118
2.5.1.	Calcul de régulateur	119
2.5.2.	Résultats de simulation.....	121
3.	Conclusion.....	123

Chapitre 5- Commande d'un réacteur catalytique triphasique semi-fermé.....127

1.	La disponibilité thermique comme fonction de Lyapunov	128
1.1.	Préliminaire	128
1.2.	La disponibilité thermique	131
2.	Commande d'un réacteur catalytique triphasique semi fermé en utilisant la disponibilité thermique.....	134
2.1.	Synthèse de loi de commande	134

2.2.	Simulation	138
2.2.1.	Principe.....	138
2.2.2.	Résultats et discussion.....	139
2.3.	Estimation de la vitesse de réaction en utilisant un observateur grand gain	141
3.	Commande d'un réacteur catalytique triphasique semi fermé en utilisant la disponibilité thermique et un observateur grand gain	146
3.1.	Commande du réacteur en utilisant l'estimation de la cinétique de réaction.....	146
3.2.	Robustesse face aux incertitudes de modélisation et face aux bruits de mesures et rejet de perturbation de type échelon	148
4.	Conclusion.....	152
Conclusion générale.....		155
Bibliographie.....		159
Annexes I.....		179
Annexes II.....		181

NOMENCLATURE¹

a	aire inter-faciale	(m^{-1})
C_A	concentration du réactif A	(mole/ m^3)
C_A^*	solubilité du réactif A	(mole/ m^3)
C_{Ag}^*	concentration du réactif A dans la phase gaz à l'interface	(mole/ m^3)
C_B	concentration du réactif B	(mole/ m^3)
C_p	capacité calorifique massique	(J/ K/kg)
F	débit molaire	(mole/s)
H	enthalpie	(J)
H_e	constante de HENRY	(Pa m^3 /mole)
h	coefficient de transfert de chaleur du réacteur	(W/ m^2 /K)
h	enthalpie molaire partielle	(J/mole)
h_s	coefficient de transfert de chaleur	(W/ m^2 /K)
h_0	constante	(Pa m^3 /mole)
h_j	coefficient de transfert de chaleur global avec la double enveloppe	(W/ m^2 /K)
K	constante de vitesse	(mole/kg/s)
K	constante d'adsorption	(m^3 /mole)
k_g	coefficient de transfert de masse gaz-liquide coté gaz	(m/s)
k_l	coefficient de transfert de masse gaz-liquide coté liquide	(m/s)
k_s	coefficient de transfert de masse liquide-solide	(m/s)
L	longueur du réacteur	(m)
N	nombre de moles	
N_b	nombre de bulles de gaz	
PFS	point de fonctionnement statique	
p	pression	(Pa)
p^*	pression partielle de l'espèce soluble dans la phase gaz	(Pa)
p_{ext}	pression extérieure	(Pa)

¹ Certaines notations peuvent représenter parfois plusieurs notions différentes suivant le contexte

q	débit volumique	(m^3/s)
\dot{Q}	puissance thermique reçue de l'extérieur	(W)
R	vitesse de réaction	$(\text{mole}/\text{kg s})$
R	constante des gaz parfaits	$(\text{J}/\text{mole}/\text{K})$
r_b	rayon des bulles de gaz	(m)
S	surface d'échange	(m^2)
S_T	section	(m^2)
S	entropie	(J/K)
s	entropie molaire partielle	$(\text{J}/\text{K}\cdot\text{g}/\text{K})$
T	température	(K)
T	température des phases	(K)
U	énergie interne	(Joule)
V	vitesse du gaz	(m/s)
V	volume	(m^3)
$\dot{\omega}$	puissance non thermique reçue de l'extérieur	(W)

Lettres grecque

$\Delta_r H$	enthalpie de réaction	(J/mole)
ΔH_{abs}	enthalpie d'absorption	(J/mole)
ν	coefficient stœchiométrique	
α	effet de rétro mélange	
ρ	densité	(Kg/m^3)
ε_l	rétenion liquide	
ε_g	rétenion gazeuse	
ε_s	rétenion solide	
φ	flux d'absorption du réactif A	$(\text{mole}/\text{s m}^3)$
φ_s	flux de matière à l'interface liquide-solide	$(\text{mole}/\text{s m}^3)$
μ	potentiel chimique	(J/mole)

Indice

A	réactif A
B	réactif B
e	entrée
s	sortie
g	phase gaz
j	double enveloppe
k	numéro de la période d'échantillonnage
l	phase liquide
s	phase solide
slv	Solvant
ref	Référence

Exposant

k	numéro du réacteur
---	--------------------

Introduction générale

L'analyse des systèmes et la conception d'algorithmes de commande font appel à différentes théories du contrôle et notamment la théorie de Lyapunov qui est basée sur l'existence d'une fonction liée à une notion d'énergie. Par conséquent, il est naturel de considérer les théories de la thermodynamique pour la conception de contrôleurs pour les procédés chimiques. Cependant, contrairement aux systèmes électriques et mécaniques où il est assez facile de trouver une fonction de Lyapunov qui représente l'énergie, la recherche d'une fonction de Lyapunov pour l'analyse de stabilité et la synthèse de lois de commande pour les systèmes réactionnels n'est pas évidente [Favache-2009] étant donné que l'énergie de ces systèmes est conservée, selon le premier principe de la thermodynamique [Glansdorff-1971].

Durant ces dernières années, B.E. Ydstie et ses collaborateurs ont combiné la thermodynamique, la passivité et la théorie de Lyapunov. Ils ont développé des travaux sur l'entropie et l'existence d'une fonction de stockage non négative appelée : *fonction de disponibilité thermodynamique* [Ydstie-1997 ; Ruszkowski-2005]. A travers cette approche entropique, ils ont ouvert la voie à des synthèses de lois de commande basées sur des fonctions issues de la thermodynamique.

Durant ces quatre dernières années, l'équipe de recherche « Dynamique des procédés : modèles, structure des modèles et commande » du LAGEP, s'est intéressée à la commande entropique pour les procédés chimiques. Les travaux de N. Hoang [Hoang-2007, 2009] ont proposé une approche entropique basée sur l'utilisation de la fonction de disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov pour la synthèse de lois de commande pour un réacteur continu parfaitement agité siège d'une réaction simple de type $A \rightarrow B$.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'application de la commande entropique pour des réacteurs beaucoup plus complexes : les réacteurs catalytiques triphasiques avec une réaction de type $\nu_A A_g + \nu_B B_l \rightarrow \nu_C C_l$. En effet, les réacteurs catalytiques triphasiques sont utilisés dans différentes applications, notamment dans les procédés d'hydrogénation et d'oxydation. Ce sont des systèmes fortement non linéaires, multivariables et sièges de réactions exothermiques [De Toledo-2001].

Nous traitons d'abord le cas d'un système de dimension infinie : le réacteur catalytique triphasique intensifié continu de type slurry. La modélisation et la commande entropique de ce réacteur représentent nos deux premières contributions dans cette thèse.

Nous nous intéressons par la suite à l'application de la commande entropique dans le cas d'un système de dimension finie : le réacteur catalytique triphasique discontinu. En effet, de nombreux procédés dans l'industrie fonctionnent en mode discontinu. De plus, la commande de ce type de réacteur est une tâche difficile. En effet, dans un procédé discontinu, depuis le démarrage jusqu'à l'arrêt de l'appareil, toutes les phases de fonctionnement se déroulent en régime transitoire. Par conséquent, il n'existe pas de consigne constante ou d'état stationnaire autour duquel nous pouvons réguler les variables d'état. Ainsi, le contrôle d'un réacteur discontinu est beaucoup plus complexe que celui d'un réacteur qui fonctionne en mode continu [Corriou-2003]. Ceci représente notre troisième contribution dans cette thèse.

Par ailleurs, une partie de ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche ANR (Projet « PROPRESUR » : Procédés propres et sûrs, vers l'atelier chimique du futur, impliquant le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, le Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés de Nancy, les sociétés AETGROUPE et Enki Innovation et le Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés de Lyon). L'objectif du projet ANR vise à étudier la possibilité de remplacer les réacteurs discontinus par des réacteurs continus intensifiés qui associent des mélangeurs performants avec des échangeurs thermiques efficaces comme dans le réacteur développé par la société AETGROUPE sous le nom de RAPTOR® (« Réacteur Agité Polyvalent à Transfert Optimisé Rectiligne »). La sécurité et la problématique du contrôle - commande font partie des questions qui se posent pour juger de l'intérêt d'un passage discontinu – continu.

La modélisation dynamique peut être un outil très efficace dans ce contexte. Le développement de modèles efficaces et fiables pour ce type de réacteur triphasique est toujours une tâche difficile car cela implique la modélisation de nombreux aspects à savoir le transfert de matière gaz-liquide-solide, le transfert de chaleur et la cinétique de réaction. Les réactions d'hydrogénation sont largement utilisées industriellement et sont choisies pour illustrer notre démarche.

Nos deux premières contributions dans cette thèse ont porté sur la modélisation et la commande du RAPTOR®. Ce procédé est un mini-réacteur intensifié continu tubulaire de type slurry. Généralement, les réacteurs tubulaires, en raison de leur géométrie, sont représentés dans la plupart des cas par des équations aux dérivées partielles (EDP) non linéaires dont l'état dépend à la fois de l'espace et du temps [De Toledo-2001]. L'approche couramment utilisée pour résoudre des problèmes de commande de ce type d'équations est de discrétiser spatialement par une méthode d'approximation d'équations ou par une méthode d'approximation de solutions des EDP, afin d'obtenir un système d'équations aux dérivées ordinaires (EDO) voire un système d'équations algèbro-différentielles et ainsi de pouvoir exploiter numériquement le modèle et appliquer par la suite des commandes en dimension finie [Melo-2009; Ding-2009]

Le RAPTOR® est un réacteur qui a un comportement différent de celui des réacteurs fermés, semi-continus ou continus non intensifiés, du fait que ce réacteur permet de travailler dans des conditions extrêmes de température et de pression et sans solvant. De plus, la présence d'un système d'agitation performant et la nature tubulaire du réacteur considéré, nous ont permis de modéliser l'écoulement dans le réacteur par une association en série de J réacteurs parfaitement agités continus avec un effet de rétro-mélange, selon une démarche habituelle en génie des procédés [Choulak-2004]. Cette démarche a été confirmée par des mesures de distribution de temps de séjour fournies par la société AETGROUP.

Le modèle reproduit les principales caractéristiques du comportement dynamique du réacteur intensifié en boucle ouverte. Il permet de simuler des scénarios d'accident en l'absence de systèmes de commande et de barrières de sécurité. Il permet en particulier d'évaluer le temps disponible à un opérateur pour réagir à certains dysfonctionnements ou à certaines dérives du système. Ce travail concernant la modélisation et l'étude de sécurité du RAPTOR® a donné lieu à deux articles publiés [Bahroun¹-2009] et [Li-2010].

Le modèle développé permet aussi le suivi du comportement dynamique du mini-réacteur en mode normal et la mise au point de lois de commande en boucle fermée. Une stratégie de commande du mini-réacteur continu est proposée. Elle est composée de deux couches, une couche d'optimisation qui utilise les algorithmes de programmation séquentielle quadratique (PQS) et calcule une consigne optimale pour la couche contrôle. Cette dernière est basée sur la concavité de la fonction d'entropie et l'utilisation de la disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov. Ce travail a donné lieu à un article publié [Bahroun¹-2010].

Nous nous sommes intéressés dans la deuxième partie de cette thèse à l'application de l'approche entropique pour la synthèse de lois de commande pour le contrôle de la température d'un réacteur semi-continu, siège d'une réaction catalytique triphasique. Après avoir développé un modèle dynamique du réacteur, nous avons traité le problème

d'asservissement de température de ce dernier. Pour ce faire, nous avons utilisé une loi de commande avec retour de sortie incorporant une loi d'adaptation paramétrique pour l'estimation de la vitesse de réaction. La loi de commande développée a permis de réaliser une poursuite d'un modèle de référence de température. La loi d'adaptation paramétrique est basée sur un observateur de type grand gain [Farza-1999], qui a permis une estimation de la vitesse de réaction.

Ce mémoire est décomposé en cinq chapitres :

Dans le chapitre 1, nous présentons une étude bibliographique concernant les techniques de commande des réacteurs chimiques continus et discontinus. Nous nous intéressons tout d'abord à la commande des réacteurs continus parfaitement agités, bases du modèle du RAPTOR® que nous avons développé. Par la suite, nous nous intéressons à la commande des réacteurs catalytiques triphasiques continus de type slurry. Enfin, une étude concernant la commande et l'observation des réacteurs semi-continus est réalisée.

Dans le chapitre 2, nous commençons par rappeler quelques notions de thermodynamique. Nous analysons par la suite le principe d'extremum de l'entropie pour définir des conditions de stabilité des systèmes thermodynamiques ouverts en dimension finie. A partir de ces analyses, nous montrons comment on peut définir une fonction de Lyapunov pour les systèmes thermodynamiques homogènes : « la fonction de disponibilité thermodynamique ».

Dans le chapitre 3, nous étudions d'abord les réactions catalytiques gaz-liquide-solide. Nous développons par la suite deux modèles dynamiques : un modèle pour un réacteur catalytique triphasique continu intensifié et un modèle pour un réacteur catalytique triphasique semi-continu.

Dans le chapitre 4, l'optimisation et la commande d'un mini-réacteur catalytique triphasique intensifié continu sont présentées. Une stratégie de contrôle à deux couches est utilisée pour contrôler la température et la concentration du produit à la sortie du réacteur en présence de perturbations à l'entrée du réacteur. Les performances du contrôleur mis en place sont comparées à celles d'un régulateur PI.

Dans le chapitre 5, nous déduisons, à partir de la fonction de disponibilité thermodynamique, une autre fonction de Lyapunov plus adaptée aux réacteurs semi-continus : la disponibilité thermique. Nous mettons en place par la suite une loi de commande pour contrôler la température d'un réacteur semi-continu siège d'une réaction catalytique triphasique. Un observateur grand gain est utilisé pour estimer la cinétique de réaction à partir des mesures de la température du milieu réactionnel. Cette estimation est injectée ensuite dans le calcul de la loi de commande mise en place. La robustesse du schéma de contrôle est testée

en simulation face à des incertitudes de modélisation, des perturbations et des bruits de mesures.

Enfin, une conclusion aux travaux exposés dans ce mémoire est proposée suivie de quelques perspectives.

1 – Commande des réacteurs chimiques : état de l'art

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la commande des réacteurs chimiques. Après une brève présentation des réacteurs chimiques et un rappel sur l'étude de stabilité des systèmes non linéaires au sens de Lyapunov, notre étude va d'abord porter sur les différentes techniques de commande des réacteurs chimiques continus. Ensuite, nous nous intéressons à la commande des réacteurs catalytiques triphasiques continus de type slurry, l'objet de la première partie de cette thèse. Enfin, nous présentons une étude concernant l'observation et la commande des réacteurs discontinus, objets de la deuxième partie de cette thèse. L'objectif de cette étude bibliographique est de montrer que la recherche d'une fonction de Lyapunov pour l'analyse de stabilité et la synthèse de loi de commande pour les systèmes réactionnels n'est pas évidente étant donné que l'énergie des systèmes réactionnels est conservée selon le premier principe de la thermodynamique.

1. Les réacteurs chimiques

Un réacteur chimique est défini comme un appareil mettant en œuvre des réactions chimiques.

Les réacteurs chimiques peuvent être classifiés selon divers critères :

a) Mode d'exploitation :

Ce critère n'est pas spécifique des réacteurs chimiques mais pour tout procédé de fabrication. En effet, une fabrication peut être continue : le réacteur est continûment alimenté en réactif, les produits en étant extraits continument. On dit alors que le réacteur est continu ou ouvert (« continuous reactor » en anglais).

Lorsque la fabrication est discontinue, on parle de réacteur fermé ou discontinu (« batch reactor » en anglais). Ce mode s'apparente au traitement par lots, d'où la terminologie anglaise. Il existe des variantes du fonctionnement en discontinu lorsque par exemple un réactif est préalablement chargé, l'autre étant introduit en cours de réaction : on parle alors de réacteur semi-fermé ou semi-continu (« fedbatch reactor » en anglais).

b) Géométrie :

On distingue deux grandes catégories de réacteurs : le réacteur agité et le réacteur tubulaire.

Le réacteur agité (« stirred tank » en anglais) est une cuve dans laquelle un fluide est agité à l'aide d'un système mécanique constitué d'un arbre en rotation supportant un agitateur. Les réacteurs agités sont exploités en mode continu et discontinu.

Le réacteur tubulaire (« tubular reactor » en anglais) est simplement constitué d'une canalisation, en général assez longue (jusqu'à plusieurs dizaines de mètres). Il est par nature exploité en mode continu.

Nous pouvons citer d'autres critères de classification tels que les phases en présence (on distingue alors les réacteurs homogènes et les réacteurs hétérogènes), le mode d'activation (réacteurs catalytiques), le mode d'exploitation thermique (double enveloppe ou échangeur thermique).

c) Illustration des principes de modélisation des réacteurs chimiques :

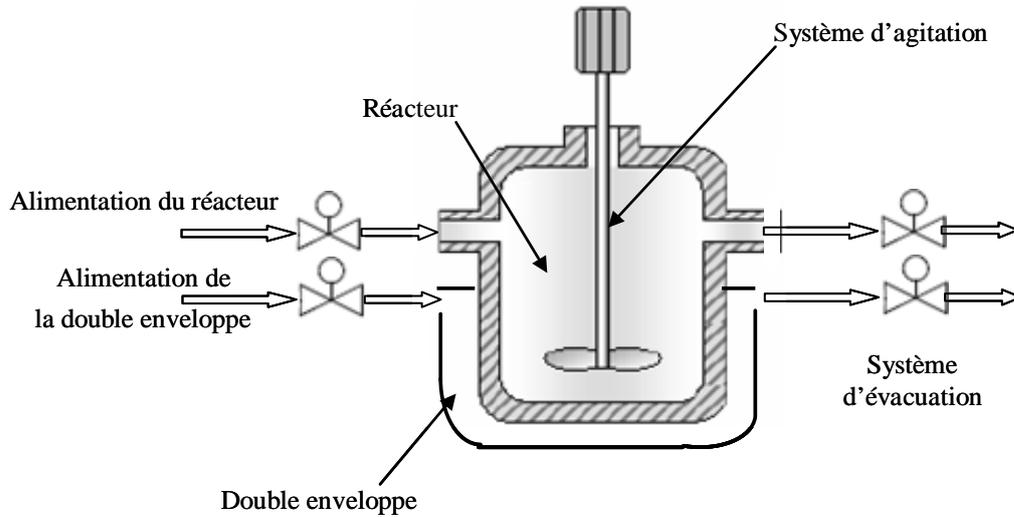


Figure 1-1. Réacteur chimique agité continu.

Une étape importante lors de la conception d'un schéma de contrôle de tout système est le développement d'un modèle mathématique du procédé [Bequette-1991]. La modélisation du comportement dynamique d'un réacteur chimique consiste en l'établissement d'équations de bilan d'énergie et de matière. Ainsi l'évolution dynamique de ces systèmes est décrite par des équations différentielles ordinaires (EDO), des équations algèbro-différentielles ou encore des équations aux dérivées partielles (EDP), suivant la géométrie du réacteur [Luyben- 1990].

Nous allons nous intéresser aux réacteurs continus parfaitement agités (l'hypothèse d'agitation parfaite n'est qu'une hypothèse de modélisation) et aux réacteurs agités semi-fermés qui appartiennent à la classe des réacteurs décrits par des EDO.

Un réacteur chimique peut être décrit par un ensemble de $(K+1)$ variables d'états, le nombre de moles des différents réactifs (N_1, \dots, N_K) qui interagissent à travers M réactions chimiques (R_1, \dots, R_M) et l'énergie U .

Si on considère un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) homogène, figure I.1, l'établissement de bilans de matière conduit au système d'équations suivant :

$$\dot{N} = YRV + F_e - F_s \quad (\text{I.1})$$

Où :

- $N = (N_1, \dots, N_K)$: vecteur du nombre de moles des réactifs $\in R_+^K$ (mole) ;
- $F_e = (F_{e1}, \dots, F_{eK})$: vecteur des flux molaires en entrée du réacteur $\in R_+^K$ (mole/s) ;

- $F_s = (F_{s1}, \dots, F_{sK})$: vecteur des flux molaires en sortie du réacteur $\in R_+^K$ (mole/s) ;
- Y : matrice des coefficients stœchiométriques, de dimension $K \times M$;
- $R = (R_1, \dots, R_M)$: vecteur des vitesses de réactions $\in R_+^K$ (mole/s/m³) ;
- V : volume du réacteur $\in R^{+*}$ (m³).

L'établissement du bilan d'énergie conduit à l'équation suivante, dans l'hypothèse où la capacité calorifique C_p est constante et où la puissance non thermique reçue par le réacteur est négligée :

$$\dot{T} = \frac{\dot{Q}}{\rho C_p V} - D(T - T_e) - \frac{1}{\rho C_p} \Delta_r H^T R \quad (\text{I.2})$$

Où :

- T : température dans le réacteur $\in R$ (K) ;
- T_e : température d'entrée du réacteur $\in R$ (K) ;
- $\Delta_r H^T = (\Delta_r H_1, \dots, \Delta_r H_M)$: vecteur des enthalpies de réaction $\in R^M$ (J/mole) ;
- ρ : masse volumique du milieu réactionnel $\in R^+$ (kg/m³), supposé constante ;
- C_p : capacité calorifique massique du milieu réactionnel $\in R^+$ (J/kg/K) ;
- D : facteur de dilution $\in R$ (s⁻¹) ;
- \dot{Q} : puissance thermique reçue de l'extérieur $\in R$ (W).

A noter que \dot{Q} , puissance thermique reçue de l'extérieur, est donné par l'équation suivante :

$$\dot{Q} = h_j S (T_j - T) \quad (\text{I.3})$$

Où :

- T_j : température de refroidissement (ou de chauffe) $\in R$ (K) ;
- S : surface de transfert de chaleur $\in R$ (m²) ;
- h_j : coefficient de transfert de chaleur $\in R$ (W/m²/K) ;

Le modèle mathématique d'un réacteur peut aussi inclure le dispositif de refroidissement (double enveloppe) pour tenir compte de la dynamique de sa température T_j . Cette dynamique peut être décrite par le bilan d'énergie relatif à la double enveloppe donné par l'équation suivante :

$$\dot{T}_j = \frac{h_j S (T - T_j)}{\rho_j C_{pj} V_j} + \frac{q_j}{V_j} (T_{je} - T_j) \quad (\text{I.4})$$

Où :

- T_{je} : température de refroidissement (ou de chauffe) à l'entrée $\in R$ (K) ;
- q_j : flux volumique du fluide réfrigérant à l'entrée de la double enveloppe $\in R$ (m³/s) ;
- ρ_j : masse volumique du fluide réfrigérant $\in R^+$ (kg/m³) ;
- C_{pj} : capacité calorifique massique du fluide réfrigérant $\in R^+$ (J/kg/K) ;
- V_j : volume de la double enveloppe $\in R$ (m³).

Remarque I.1: dans le cas des réacteurs fermés les flux molaires F_e et F_s sont nuls. Dans le cas d'un fonctionnement en mode semi-continu, seul le flux molaire de sortie F_s est nul.

Remarque I.2: dans le cas des réacteurs fermés le terme $F_e = 0$. Par conséquent, le terme $D(T - T_e)$ est nul.

Nous nous intéressons plus en détail à la modélisation des réacteurs chimiques dans le chapitre 3.

Après avoir décrit les principes de modélisation d'un réacteur chimique homogène parfaitement agité, nous nous intéressons par la suite aux notions de stabilité des systèmes non linéaires au sens de Lyapunov.

2. Rappels et définitions

Dans cette partie nous rappelons quelques notions de stabilité au sens de Lyapunov pour les systèmes non linéaires. Nous nous intéressons plus particulièrement aux systèmes autonomes de type $\dot{x} = f(x)$.

L'étude de stabilité au sens de Lyapunov des systèmes non linéaires autonomes peut se faire par deux méthodes : la méthode indirecte (utilisation du linéarisé tangent) et la méthode directe (utilisation de fonctions scalaires dépendantes de l'état du système).

2.1. Méthode indirecte de Lyapunov

La méthode indirecte de Lyapunov est basée sur les propriétés du linéarisé tangent du système non linéaire autour d'un état d'équilibre ($x^0 = 0$) et peut dans certains cas apporter une réponse au problème de stabilité locale.

Théorème I.1

- Si le système linéarisé est exponentiellement stable (toutes les valeurs propres sont dans le demi-plan complexe gauche) alors le point d'équilibre du système non-linéaire est localement stable.
- Si le système linéarisé est instable (au moins une des valeurs propres est dans le demi-plan complexe droit) alors le point d'équilibre du système non-linéaire est instable.
- Si le système linéarisé est en limite de stabilité (toutes les valeurs propres sont dans le demi-plan complexe gauche et au moins une d'entre elles est sur l'axe imaginaire) alors on ne peut rien conclure sur la stabilité du système non-linéaire.

La stabilité asymptotique du système linéarisé tangent permet de conclure à la stabilité asymptotique locale du système initial, sans toutefois nous renseigner sur les domaines de stabilité. La méthode directe de Lyapunov permet de définir des domaines dans l'espace d'état où la convergence des trajectoires vers un état d'équilibre est garantie.

2.2. Méthode directe de Lyapunov

La stabilité au sens de Lyapunov est une traduction mathématique d'une constatation élémentaire : si l'énergie totale d'un système se dissipe continument alors ce système tend à atteindre un état d'équilibre. La méthode directe cherche donc à étudier les variations d'une fonction scalaire pour conclure quant à la stabilité du système [Khalil-1996].

Théorème I.2

L'état d'équilibre ($x^0 = 0$) est localement asymptotiquement stable, si dans une boule B_{R0} autour du point d'équilibre, il existe une fonction scalaire $V(x)$ dont les dérivées partielles d'ordre un sont continues, et que :

- $V(x)$ est localement définie positive dans B_{R0} ;
- $\dot{V}(x)$ est localement définie négative dans B_{R0} .

Si $\dot{V}(x)$ est définie semi-négative alors l'état d'équilibre $x^0 = 0$ est localement stable.

Théorème I.3

L'état d'équilibre ($x^0 = 0$) est globalement asymptotiquement stable, si dans une boule B_{R0} autour du point d'équilibre, il existe une fonction scalaire $V(x)$ dont les dérivées partielles d'ordre un sont continues, et que :

- $V(x)$ est globalement définie positive dans B_{R0} ;
- $V(x) \rightarrow \infty$ quand $\|x\| \rightarrow \infty$;
- $\dot{V}(x)$ est globalement définie négative.

Si $\dot{V}(x)$ est définie globalement semi-négative alors l'état d'équilibre ($x^0 = 0$) est globalement stable.

Après avoir rappelé quelques notions de stabilité au sens de Lyapunov, nous nous intéressons par la suite à l'état de l'art de la commande des réacteurs chimiques.

3. Commande des réacteurs chimiques continus

Le réacteur parfaitement agité continu (RPAC) que nous utilisons dans ce travail appartient à une classe de réacteurs idéaux où les conditions hydrodynamiques et physiques sont supposées idéalisées et bien déterminées. Ce type de réacteur permet d'approcher le fonctionnement des réacteurs industriels et constitue la base des modèles utilisés pour les décrire. C'est pour ces raisons que la communauté scientifique s'est beaucoup intéressée à la commande de ce type de réacteur.

Nous nous intéressons dans cette section à la commande des réacteurs continus. Nous présentons d'abord une synthèse des études de commande des RPAC, puis des réacteurs catalytiques triphasiques continus. Nous présentons ensuite une étude montrant le lien entre la thermodynamique et la synthèse de loi de commande des réacteurs chimiques continus.

3.1. Commande classique des RPAC

Une des caractéristiques des réacteurs chimiques qui pose un problème pour leur contrôle est la non-linéarité inhérente de leurs modèles. En dépit de cette non-linéarité, de tels procédés ont souvent été contrôlés avec des outils basés sur l'analyse des systèmes linéaires. L'approche commune est de négliger les effets des non linéarités par une linéarisation autour

d'un point de fonctionnement, puis d'appliquer la théorie linéaire pour la conception des contrôleurs linéaires [Uppal-1976 ; Aris-1958].

Une des principales raisons de l'utilisation de cette technique est l'existence d'une solution analytique, ce qui signifie que l'analyse de stabilité par les méthodes de Lyapunov peut être réalisée presque immédiatement ; de plus les exigences de calcul pour les systèmes linéaires sont généralement très faibles par rapport aux systèmes non linéaires.

Le régulateur Proportionnel Intégral Dérivé (PID) a été largement utilisé durant plusieurs décades et ce depuis 1930 quand il été commercialisé pour la première fois [Bennett-2001]. L'algorithme du PID est le suivant :

$$u(t) = K_p \left(\varepsilon(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t \varepsilon(\tau) d\tau + T_d \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \right) \quad (I.5)$$

$$\varepsilon(t) = (y_c(t) - y(t))$$

Avec :

- y_c : consigne
- y : sortie du système
- u : entrée
- K_p , T_i et T_d : paramètres de réglage représentant respectivement le gain proportionnel, la constante de temps d'intégration et la constante de temps de dérivation

Généralement, les RPAC fonctionnent à proximité ou à des points d'équilibre instables qui correspondent à un rendement optimal ou une productivité optimale du réacteur [Viel-1997 ; Luyben-1990]. Une grande majorité des contrôleurs dans l'industrie chimique sont des régulateurs classiques PI. Généralement, un contrôle utilisant un régulateur PI est basé sur l'utilisation d'un modèle linéarisé tangent autour d'un état d'équilibre. Aris et Amundson [Aris-1958] ont étudié la stabilité locale autour d'un état stationnaire instable et ont proposé un contrôleur PI pour le contrôle d'un RPAC double enveloppé siège d'une réaction unique. Cependant une question importante se pose sur la capacité des régulateurs PI à donner des résultats de stabilisation globale.

Alvarez-Ramirez et ses collaborateurs ont étendu ce résultat de stabilité locale à un résultat de stabilité globale des systèmes non linéaires utilisant des contrôleurs PI [Alvarez-Ramirez-1999 ; Alvarez-Ramirez-2000 ; Alvarez-Ramirez-2001].

Différentes techniques de commande non linéaires classiques ont été appliquées aux RPAC, parmi lesquelles nous pouvons citer l'approche par géométrie différentielle.

Un grand apport de la théorie de la commande non linéaire a été obtenu par Herman et Krener [Herman-1977 ; Hunt-1983], et Isidori [Isidori-1989], qui ont proposé des techniques issues de la géométrie différentielle. Leurs travaux ont permis de généraliser des concepts et des outils de la théorie linéaire pour une classe de systèmes non linéaires. Un exposé des méthodes géométriques pour le contrôle des procédés est proposé dans [Kravaris-1990^{1,2}].

Il existe différents moyens pour la conception d'une transformation par retour d'état pour le contrôle des procédés :

- linéarisation des équations d'états du système non linéaire (également connue sous le nom de « State equation linearization » en anglais) en rendant le système en boucle fermé linéaire [Hunt-1983]. L'idée consiste à établir un changement de coordonnées de telle sorte que la relation entre les états et l'entrée du système soit linéaire. Un contrôle par placement de pôles est généralement utilisé [Hoo-1985];
- linéarisation Entrées/Sorties (E/S) (également connue sous le nom de « Input/Output linearization » ou sous le nom de « Global Linearization Control » en anglais) en rendant le système en boucle fermé au sens Entrées/Sorties linéaire [Kravaris-1987]. L'idée consiste à établir un changement de coordonnées de telle sorte que la relation entre la sortie et l'entrée du système soit linéaire.
- linéarisation partielle (également connue sous le nom de « Partial or approximate Linearization » en anglais) en trouvant une transformation qui linéarise le système non linéaire en un système linéaire d'ordre 2 ou plus [Krener-1984].

Alvarez-Gallegos [Alvarez-Gallegos-1988] a utilisé une linéarisation des équations d'état dans le cas d'un RPAC siège d'une réaction de fermentation, pour le contrôle de la concentration de la biomasse en utilisant la concentration du substrat en entrée comme variable à manipuler. Etant donnée que la concentration du substrat n'est pas mesurable en ligne, un estimateur a été utilisé.

Henson et Seborg [Henson-1990] ont synthétisé plusieurs contrôleurs pour le contrôle de la productivité dans un RPAC siège d'une réaction de fermentation en manipulant la vitesse de dilution et la concentration en entrée du substrat dans le cadre d'un contrôle mono entrée/mono sortie. En comparant les contrôleurs mis en place, ils ont constaté que la linéarisation des états du système peut être utilisée si la concentration en entrée du substrat est manipulée. Cependant un comportement oscillatoire est observé. Ils ont aussi constaté que la

vitesse de dilution ne peut pas être utilisée dans le cas d'une linéarisation des états du système.

Alvarez et ses collaborateurs [Alvarez-1990] ont utilisé une linéarisation E/S pour un contrôle multi-entrées/multi-sorties d'un RPAC siège d'une réaction de polymérisation. En effet, la température du réacteur et la conversion du monomère (le méthacrylate de méthyle) étaient contrôlées en utilisant le débit d'initiateur et le débit de refroidissement comme variables manipulées.

Wu [Wu-2000] a utilisé une linéarisation E/S pour le contrôle d'un RPAC non isotherme ayant un comportement chaotique, siège d'une série de réactions $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, où la première réaction est exothermique et la deuxième endothermique. La température du fluide caloporteur a été utilisée comme variable à manipuler. Il a conclu qu'une stabilité asymptotique peut être obtenue en bornant la température du fluide caloporteur.

Jana et ses collaborateurs [Jana-2005] ont synthétisé un contrôleur pour le contrôle d'un RPAC adiabatique en utilisant une linéarisation E/S. Les performances du contrôleur mis en place couplées avec un observateur ont été comparées avec celle d'un régulateur PI. De meilleures performances ont été obtenues avec le schéma de contrôle (contrôleur et observateur couplés).

Doyle et Morari [Doyle-1988] ont synthétisé des contrôleurs en utilisant la linéarisation des états, la linéarisation E/S, la linéarisation partielle et un contrôle linéaire (régulateur PI). L'effet des perturbations non mesurables et les erreurs de modélisation sur les performances et la stabilité d'un RPAC opérant à un état stationnaire instable ont été étudiés.

La commande par modèle générique (GMC) a été aussi appliquée aux RPAC. Jana [Jana-2007] a utilisé la commande GMC dans le cas d'un CSTR siège d'une réaction : $A \xrightarrow{k} B$, et opérant à un point stationnaire instable. Le contrôleur a été couplé avec un estimateur adaptatif permettant d'estimer la concentration du réactif A en utilisant la mesure de température du milieu réactionnel.

Durant les dernières décades la commande prédictive a été largement utilisée pour le contrôle des procédés. Les travaux de [Richalet-1978, 1976] et [Cutler-1979, 1980], issus de la recherche industrielle, constituent les publications fondatrices de la commande prédictive.

Toute commande en boucle fermée est déterminée avec une complexité variable à partir d'une consigne ou d'un objectif prédéfini et des variables d'état mesurées ou estimées. La commande prédictive diffère dans le sens où avec une certaine connaissance du modèle, elle envisage le comportement du procédé dans le futur en fonction des objectifs à atteindre.

La stratégie de mise en œuvre de la commande prédictive s'articule autour de quatre points clefs [Boucher-2006], figure I.2 :

- un critère d'optimisation traduisant l'objectif de fonctionnement souhaité du procédé et éventuellement les différentes phases pour y parvenir ;
- des caractéristiques de fonctionnement sur les actionneurs et les sorties qui engendrent des contraintes ;
- un modèle mathématique de prédiction du procédé à commander ;
- une méthode de résolution du problème d'optimisation (solveur), qui à partir de l'écart entre le comportement constaté et désiré va trouver la commande future à appliquer pour atteindre l'objectif établi.

La résolution du problème d'optimisation constitue la pierre angulaire de la commande prédictive. Cependant, il s'appuie sur le principe de base de ce type de commande : la prédiction. Le régulateur élabore un projet de commande sur un horizon futur fini, en s'efforçant de faire coïncider le comportement prédit à partir du modèle, et le comportement souhaité.

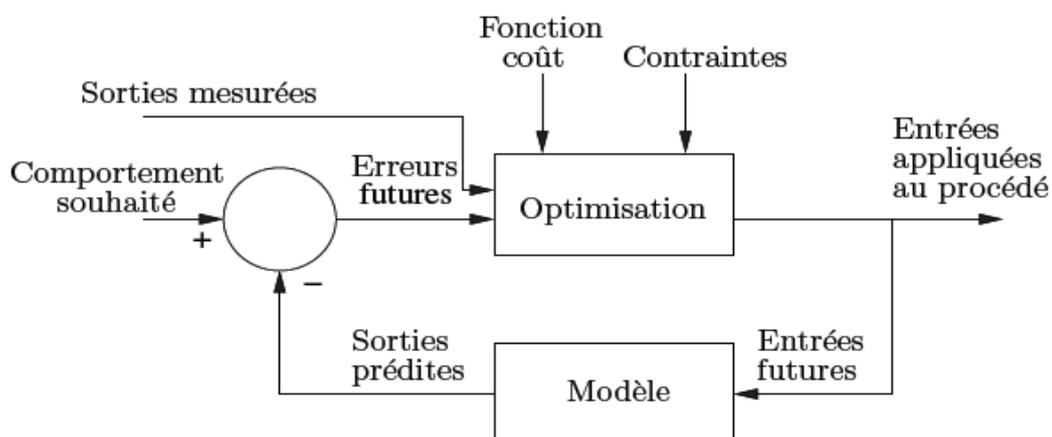


Figure I.2. Structure d'un régulateur prédictif.

Richalet et ses collaborateurs [Richalet-1978] ont développé un algorithme d'identification et de commande (IDCOM). Cette approche utilise la réponse impulsionnelle expérimentale du système en guise de modèle. Le calcul de la commande basé sur un algorithme itératif heuristique est considéré comme le problème dual de l'identification. A la même époque, les ingénieurs de la compagnie pétrolière Shell ont développé leur propre commande prédictive : Dynamic Matrix Control (DMC). L'objectif du contrôleur DMC, à partir d'un modèle linéaire issu de la réponse indicielle, est de conduire la sortie du procédé au plus proche de la

référence [Cutler-1980]. Ces démarches utilisent un modèle de comportement, mais ne tiennent pas encore compte des contraintes.

Cette première génération de commande prédictive a eu un énorme impact sur la commande des procédés industriels et a permis de définir le paradigme de la commande prédictive à base de modèle.

Afin de satisfaire les exigences de régulation, mais avant tout de production, il s'avère indispensable de définir des contraintes sur les commandes, les sorties du procédé et éventuellement sur des grandeurs internes au système. Garcia et Morshedi [Garcia-1986] donnent une description détaillée de l'algorithme de la Quadratic Dynamic Matrix Control (QDMC). Cette formulation sous forme de problème quadratique implémente directement les contraintes d'entrée et de sortie et apparaît comme la seconde génération de cette variété de commande.

Le lecteur peut se reporter à [Qin-2003] pour suivre la généalogie des algorithmes et pour obtenir de plus amples précisions sur les évolutions technologiques et industrielles de la commande prédictive.

La commande prédictive a été largement utilisée pour le contrôle des RPAC [Patwardhan - 1990 ; Pinheiro-1999 ; Kittisupakorn-2000 ; Nagrath-2002 ; Thornhill-2003 ; Pannocchia-2004].

Pinheiro et Kershenbaum [Pinheiro-1999] ont utilisé la commande prédictive pour le contrôle de la température d'un RPAC siège d'une réaction irréversible exothermique de premier ordre et opérant à un point stationnaire instable, en manipulant la température du fluide caloporteur. Le contrôleur a permis aussi de rejeter des perturbations sous forme d'échelon sur le débit d'entrée du réactif.

Kittisupakorn et Hussain [Kittisupakorn-2000] ont utilisé la commande prédictive couplée avec un filtre de Kalman étendu pour le contrôle de la concentration dans un RPAC double enveloppé siège d'une réaction irréversible de premier ordre, $A \xrightarrow{k} B$, en manipulant la température du fluide caloporteur. Le schéma de contrôle présenté est robuste face aux incertitudes de modélisation (erreur de 20% sur le coefficient d'échange de chaleur et sur la constante de vitesse de réaction) et en présence de contraintes sur la température du réacteur.

La commande adaptative a été aussi utilisée pour la commande des RPAC. Queinnec et ses collaborateurs ont appliqué différentes méthodes adaptatives pour le contrôle d'un RPAC siège d'une réaction de fermentation [Roux-1994, 1996]. Dans [Roux-1994] un schéma de contrôle adaptatif non linéaire à temps discret a été utilisé pour le contrôle de la concentration

du substrat (glucose) en manipulant la vitesse de dilution dans l'affluent. Les performances du schéma de contrôle ont été comparées à celle d'un régulateur PI.

L'approche hamiltonienne a été utilisée pour le contrôle des RPAC en utilisant la méthode IDA-PBC (« Interconnexion and Damping Assignment-Passivity Based Control » en anglais) [Ramirez-2009]. La méthode IDA-BPC a été introduite par Ortega et ses collaborateurs [Ortega-2002] comme une méthode de contrôle des systèmes physiques décrits par des modèles hamiltoniens à port. Ramirez et ses collaborateurs ont utilisé la méthode IDA-PBC pour le contrôle en mono entrée/mono sortie d'un RPAC à non minimum de phase, siège de réactions en série et en parallèles : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_{21}} C; A \xrightarrow{k_3} D$ (réaction de type Van der Vusse). La concentration du réactif B et la température du réacteur étaient contrôlées en manipulant la vitesse de dilution et l'énergie par unité de volume fournie au réacteur.

La commande par mode glissant (« Sliding mode » en anglais) a été appliquée au contrôle des RPAC [Chen-2005 ; Camacho-2000 ; Colantonio-1995]. La synthèse de commande par cette méthode passe par deux étapes : d'abord le choix d'une surface stable (surface de commutation), fixant la dynamique de glissement et ensuite la conception d'une loi de commande qui forcent les états du système vers la surface choisie en un temps fini [Bandyopadhyay-2009 ; Smaoui-2004].

Colantonio et ses collaborateurs [Colantonio-1995] ont combiné la linéarisation E/S et la commande par mode glissant pour contrôler la température d'un RPAC siège d'une réaction exothermique irréversible de premier ordre en présence de perturbations non mesurables sur la température d'alimentation et la concentration d'alimentation.

Durant ces dernières années plusieurs études ont été consacrées à la recherche de procédures récursives pour la mise au point de lois de commande, comme la technique du « backstepping ». Cette dernière, représente l'une des techniques de commande avancées qui a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs durant ces dernières années [Smaoui-2006]. Le « backstepping » est une technique qui se base essentiellement sur l'utilisation des fonctions de Lyapunov. En effet, la recherche de fonctions de Lyapunov joue un rôle important dans la stabilisation des systèmes non linéaires. Elle représente un outil de synthèse de lois de commande puisque la recherche d'une loi de commande stabilisante peut être réduite à la recherche d'une fonction de Lyapunov. Le backstepping représente donc une méthode qui permet de concevoir de puissants outils de contrôle des systèmes non linéaires [Khalil-1996].

Pour le contrôle des RPAC, cette technique a été appliquée dans le cadre de méthodes adaptatives et non adaptatives dans [Dochain-2003 ; Salehi-2009 ; Zhang-2005, 2001 ; Gopaluni- 2003].

Salehi et Shahrokhi [Salehi-2009] ont appliqué une méthode adaptative pour le contrôle de la température d'un RPAC siège d'une réaction irréversible et opérant à un point d'équilibre instable. En effet, un schéma de contrôle est développé utilisant la technique de backstepping, couplée avec un estimateur par réseaux de neurones utilisant la mesure de température pour l'estimation de la concentration et d'autres paramètres utilisés dans la loi de commande.

Zhang et Guay [Zhang-2005] ont appliqué une méthode adaptative pour la commande de la concentration dans un RPAC suivant une trajectoire donnée en manipulant le débit de la double enveloppe qui agit sur le coefficient d'échange avec le réacteur. La technique de backstepping est combinée dans ce cas aussi avec un estimateur par réseaux de neurones estimant une fonction inconnue utilisée dans la loi de commande mise en place.

Dochain et Perrier [Dochain-2003] ont appliqué la technique de backstepping pour des méthodes adaptatives et des méthodes non-adaptatives pour la conception de deux contrôleurs non linéaires pour le contrôle de la concentration de la biomasse dans un RPAC en manipulant la concentration du substrat dans l'affluent.

A noter que les fonctions de Lyapunov choisies dans ces exemples sont basées sur des considérations purement mathématiques et non physiques.

Les méthodes directes de Lyapunov ont été utilisées pour la stabilisation de la température d'un RPAC double enveloppé siège d'une réaction de type Van der Vusse en présence d'incertitudes sur les paramètres cinétiques et de contraintes sur les variables manipulées [Antonelli-2003]. Plusieurs variables manipulées ont été proposées : l'énergie fournie à la double enveloppe ; l'énergie fournie à la double enveloppe et la température d'alimentation du réacteur ; l'énergie fournie à la double enveloppe et le taux de dilution en entrée du réacteur. A noter que la fonction de Lyapunov considérée se compose de deux termes : un premier terme basé sur des considérations physiques et lié à l'énergie du procédé (écarts par rapport à l'état stationnaire désiré des contributions énergétiques du réacteur et de la double enveloppe). Le deuxième terme se base sur des considérations purement mathématiques : existence d'une fonction définie positive, qui dépend des écarts par rapport à l'état stationnaire des concentrations, et dont la dérivée temporelle est négative.

Nous allons nous intéresser par la suite à l'état de l'art concernant la commande de réacteurs plus complexes : les réacteurs catalytiques triphasiques. En effet, ce type de réacteurs présente de fortes non linéarités dues aux transferts de matière gaz-liquide et liquide solide, aux transferts de chaleur, ainsi qu'à la cinétique de réaction, ce qui rend son contrôle difficile.

De tels procédés réalisent des réactions complexes avec des contraintes sur la stabilité thermique et/ou la sélectivité, par exemple, les réactions d'hydrogénation. Nous allons expliquer plus en détails ces différents phénomènes physiques dans le chapitre 3 qui portera sur la modélisation de ce type de réacteur.

3.2. Commande des réacteurs catalytiques triphasiques

Nous allons nous intéresser dans cette section à la commande des réacteurs catalytiques triphasiques continus. La littérature concernant la commande de ce type de réacteur n'est pas très riche à notre connaissance étant donné le caractère non linéaire de ce type de réacteur. En effet une seule équipe de recherche brésilienne dirigée par Rubens Maciel Filho s'est intéressée au contrôle de ce type de réacteur.

Les réacteurs catalytiques triphasiques peuvent être utilisés dans différents cas, notamment pour des hydrogénations ou oxydations. Ils consistent en un système fortement non linéaire, multi-variable et siège de réactions exothermiques dans un milieu multiphasique [De Toledo-2001].

Rezende et ses collaborateurs [Rezende-2004] ont évalué une approche à deux couches pour le contrôle d'un réacteur catalytique triphasique industriel siège d'une réaction d'hydrogénation catalytique de l'o-crésol. Une couche d'optimisation calcule une consigne pour la couche de contrôle. Le contrôleur implémenté est un contrôleur prédictif DMC. Le problème d'optimisation est résolu en utilisant les algorithmes de Programmation Quadratique Séquentielle (PQS) et utilise un modèle simplifié du réacteur obtenu par analyse factorielle. Le contrôle de la température du milieu réactionnel et de la conversion de l'o-crésol (fonction de la concentration de l'o-crésol en phase liquide et en régime stationnaire) est établi en manipulant la température du réactif en entrée. Rezende et ses collaborateurs [Rezende-2006] ont utilisé le même schéma de contrôle mais en utilisant les algorithmes génétiques (AG) dans la phase d'optimisation.

Melo et ses collaborateurs [Melo-2005] ont utilisé un schéma de contrôle à deux couches utilisant un contrôleur prédictif non linéaire QDMC pour le contrôle d'un réacteur catalytique triphasique siège d'une réaction d'hydrogénation de l'o-crésol. L'idée principale est de définir l'ensemble des consignes et des variables à manipuler dans la couche d'optimisation et de les utiliser par la suite dans la couche contrôle. La couche optimisation est basée sur l'utilisation des algorithmes de Levenberg–Marquardt et PQS et utilise un modèle déterministe basé sur une modélisation classique (bilans de matière et bilans d'énergie) du réacteur en régime stationnaire [De Toledo-2001]. Le contrôle de la conversion de l'o-crésol a été effectué en manipulant la température du fluide caloporteur en entrée en présence de perturbations sur les

concentrations d'alimentation en hydrogène et en o-crésol et aussi sur la température d'alimentation de l'o-crésol.

Melo et ses collaborateurs [Melo-2008] ont évalué différentes stratégies de contrôle de la température et de la conversion d'un réacteur catalytique triphasique siège d'une réaction d'hydrogénation de l'o-crésol : stratégie par retour d'état, par anticipation et une combinaison des deux. La stratégie par retour d'état se base sur l'utilisation du contrôleur prédictif QDMC. La phase d'anticipation est calculée dans le but de minimiser l'erreur quadratique entre la température du réacteur en sortie et la consigne pour cette variable et utilise un modèle statistique simplifié obtenu par analyse factorielle. Les résultats obtenus ont montré que la configuration utilisant la combinaison des deux stratégies présente de meilleurs résultats que pour chaque stratégie séparée. Ils ont constaté dans le cadre de l'utilisation de la combinaison des deux stratégies, que le choix de la température du fluide caloporteur en entrée n'est pas judicieux d'un point de vue économique et que la température d'alimentation de l'o-crésol en entrée serait un meilleur choix et ce en présence de perturbations à l'entrée du réacteur.

Melo et ses collaborateurs [Melo-2009] ont évalué plusieurs méthodes (algorithmes) d'optimisation (Levenberg–Marquardt, PQS et AG) dans le cadre du contrôle en deux couches d'un réacteur catalytique triphasique siège d'une réaction d'hydrogénation de l'o-crésol afin de maintenir ou de maximiser la conversion de l'o-crésol à la sortie du réacteur. La couche contrôle est basée sur le contrôleur prédictif QDMC. Les résultats de simulation obtenus montrent que le schéma de contrôle utilisant chacune des méthodes d'optimisation a permis de contrôler la conversion malgré la présence de perturbations en entrée du réacteur. Cependant ils ont constaté que le temps de simulation en utilisant les algorithmes génétiques ne permet pas une application en ligne.

En analysant les différentes stratégies de contrôle concernant les RPAC et les réacteurs catalytiques triphasiques, nous pouvons constater qu'elles font appel à des outils mathématiques et de contrôle et ne prennent pas en considération les aspects thermodynamiques et physiques du réacteur. Notre objectif dans cette thèse est de regarder le problème de contrôle des réacteurs chimiques sous un autre angle en synthétisant des lois de commande basées sur la thermodynamique irréversible.

3.3. Commande des réacteurs chimiques basée sur la thermodynamique

Le lien entre la thermodynamique et l'étude des procédés a commencé avec Warden et ses collaborateurs [Warden-1964] dans le cas de l'analyse de stabilité par la méthode directe de Lyapunov d'un RPAC siège d'une réaction irréversible de premier ordre et en présence de perturbations importantes (les cas de réactions du 2^{ème} ordre et de réactions non-isothermes du

premier ordre sont traités) et avec Dammet et Tells [Dammer-1974] pour un RPAC présentant des états stationnaires stables et instables loin de l'équilibre thermodynamique.

Georgakis [Georgakis-1986] a donné une interprétation physique aux modes lents et rapides de différents réacteurs chimiques en considérant leurs modèles linéarisés. Il a noté que pour les réacteurs chimiques, l'interprétation physique d'un mode instable est due à la déviation de la vitesse de réaction de son état stationnaire. Il a aussi proposé une structure de contrôle qui utilise les variables thermodynamiques extensives pour le contrôle de la vitesse de réaction dans un RPAC non adiabatique. Favache et Dochain [Favache-2009] ont présenté une extension des travaux de Georgakis pour l'analyse de stabilité des RPAC basée sur la méthode indirecte de Lyapunov. Ils ont aussi proposé différentes fonctions de Lyapunov candidates en relation avec la thermodynamique et basée essentiellement sur l'entropie, la production d'entropie et l'énergie interne.

B.E. Ydstie et ses collaborateurs ont combiné la thermodynamique, la passivité et la théorie de Lyapunov [Alonzo-1996 ; Alonzo-2001 ; Alonzo-2002 ; Farschman-1998 ; Hangos-1999 ; Ruzkowski-2005 ; Ydstie-2002] en mettant en évidence le caractère passif d'un système à partir de bilans sur des variables extensives non négatives : les variables d'inventaires. Les bilans sur ces variables comportent un terme source qui peut être positif pour l'entropie puisqu'il correspond à la production irréversible d'entropie, et nul pour les quantités conservatives telle que l'énergie.

Récemment B.E. Ydstie et ses collaborateurs ont développé des travaux sur l'entropie et l'existence d'une fonction d'accumulation non négative appelée *fonction de disponibilité thermodynamique*, pour la synthèse de lois de commande pour des réacteurs en dimension finie [Ruzkowski-2005] et en dimension infinie [Alonso-2001]. Cette fonction représente d'un point de vue géométrique la distance entre la fonction d'entropie et son plan tangent en un état de référence donné. Cette fonction a été utilisée aussi dans [Hoang-2008, 2009] pour la synthèse de loi de commande stabilisante dans le cas d'un RPAC double enveloppé siège d'une réaction de premier ordre $A \xrightarrow{k} B$, opérant à un état stationnaire instable et récemment dans nos contributions dans le cas du contrôle d'un réacteur plus complexe : réacteur catalytique triphasique de type slurry siège d'une réaction d'hydrogénation de l'o-crésol en présence de perturbations à l'entrée du réacteur [Bahroun S^{1,2,3}-2010].

Nos différents travaux publiés sont exposés tout au long de ce manuscrit. Ces travaux représentent notre première contribution dans cette thèse et présentent une nouvelle approche basée sur la thermodynamique des systèmes irréversibles et l'utilisation de la fonction de disponibilité comme fonction de Lyapunov pour la synthèse de loi de commande pour les réacteurs catalytiques triphasiques continus.

Nous allons nous intéresser par la suite à une autre problématique de commande : commande des réacteurs discontinus. En effet, dans un procédé discontinu, depuis le démarrage jusqu'à l'arrêt de l'appareil, toutes les phases de fonctionnement se déroulent en régime transitoire. Par conséquent, le contrôle d'un réacteur discontinu est beaucoup plus complexe que le contrôle d'un réacteur qui fonctionne en continu [Corriou-2003]. Notre deuxième contribution dans cette thèse porte donc sur la commande par approche thermodynamique des réacteurs discontinus siège d'une réaction catalytique triphasique.

4. Commande des réacteurs chimiques discontinus

Les réacteurs fermés ou semi fermés sont fréquemment utilisés pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée dans l'industrie pharmaceutique et en particulier pour les réactions exothermiques. En effet, l'utilisation d'une grande quantité de solvant et la présence d'un dispositif de refroidissement permet d'évacuer l'énergie libérée par la réaction. Ainsi, leurs flexibilités et les conditions opératoires similaires à celles d'un réacteur à l'échelle d'un laboratoire, rendent leur utilisation intéressante.

D'un point de vue mathématique, un réacteur discontinu supposé parfaitement agité est un système non linéaire décrit par des équations aux dérivées ordinaires (EDO). Les réacteurs discontinus (en mode-fermé ou semi-fermé) diffèrent des réacteurs continus par le fait qu'il n'y a pas de régime stationnaire durant les phases de fonctionnement, par conséquent il n'existe pas de consigne constante ou de point stationnaire autour duquel on peut réguler les variables d'état du système [Srinivasan-2003].

Le principal objectif dans le cadre des opérations discontinues n'est donc pas de maintenir le système à une consigne optimale constante, mais plutôt d'optimiser une fonction coût qui exprime les performances du système.

Une approche intéressante consiste à rechercher les profils optimaux, dans le temps ou dans l'espace, des variables de commande du réacteur qui optimisent un critère donné (temps, sélectivité, consommation d'énergie...) sous des contraintes spécifiées (sécurité, limitations physiques...). Cette recherche des profils optimaux peut s'effectuer aussi bien en boucle ouverte (optimisation dynamique) qu'en boucle fermée (commande optimale) [Corriou-2003].

Nous allons nous intéresser dans cette section à l'état de l'art concernant la commande des réacteurs discontinus.

4.1. Techniques de commande des réacteurs discontinus

Les objectifs de contrôle pour les réacteurs discontinus sont généralement divisés en deux catégories : l'optimisation du rendement et le contrôle de la qualité du produit [Kravaris-1989]. Pour satisfaire les objectifs de contrôle, une stratégie de contrôle est établie en forçant les sorties du système à suivre au mieux des trajectoires de référence (ou optimales).

Les réacteurs discontinus ont été traditionnellement contrôlés en utilisant les régulateurs PID. Jutan et Uppa [Jutan-1984] ont utilisé un régulateur PID avec des paramètres de réglage fixes pour le contrôle de la température d'un réacteur fermé double enveloppé siège d'une réaction exothermique. Plusieurs méthodes avancées pour le réglage des paramètres des PID ont été utilisées. Iwasa et ses collaborateurs [Iwasa-1997] ont utilisé un régulateur PID autorégulé en utilisant les réseaux de neurones pour le contrôle de la température d'un réacteur fermé de polymérisation. Altinten et ses collaborateurs [Altinten-2008] ont optimisé les paramètres de réglages d'un PID en utilisant les algorithmes génétiques pour le contrôle de la température (poursuite d'une température optimale) d'un réacteur fermé de polymérisation.

Différentes techniques de commande non linéaires classiques ont été appliquées aux réacteurs discontinus. Bhat et ses collaborateurs [Bhat-1991] ont utilisé une linéarisation E/S globale (GLC) pour obtenir un modèle linéaire découplé d'un réacteur semi-fermé siège d'une réaction exothermique : $A + B \xrightarrow{k} C + D$. Un contrôle par modèle interne a été ensuite appliqué pour la commande en MIMO du réacteur. La concentration du réactif B et la température du réacteur sont contrôlées en manipulant le débit de refroidissement et le débit de réactif à l'entrée du réacteur. L'objectif de contrôle visé est de terminer la réaction le plus rapidement possible sans pour autant dépasser une température du milieu réactionnel fixée.

Chang et Hseih [Chang-1995] ont proposé une suite des travaux de Bhat et ses collaborateurs [Bhat-1991]. Ils ont synthétisé un contrôleur non linéaire en utilisant une linéarisation E/S globale [Kravaris-1987] couplée avec une phase d'optimisation dynamique. Le problème d'optimisation proposé est constitué d'une fonction coût (durée minimum pour une conversion de 99%) sujette à des contraintes sur les variables manipulées (débit de refroidissement et débit de réactif à l'entrée du réacteur) et aussi sur la température et le volume du réacteur. Le problème est résolu par les techniques de programmation dynamique.

Soroush et Kravaris [Soroush-1992] ont synthétisé un contrôleur non linéaire pour le contrôle de la température d'un réacteur de polymérisation en utilisant une linéarisation E/S globale. Le contrôleur mis en place permet de suivre une trajectoire optimale de référence pré-calculée. Le contrôle de la température est réalisé en manipulant la puissance de chauffe électrique et le débit de fluide de refroidissement. Un observateur est utilisé pour l'estimation

de la concentration de l'initiateur et du monomère. Les performances du contrôleur sont comparées à celle d'un régulateur PID.

La commande par modèle générique (GMC) a aussi été appliquée aux réacteurs discontinus. Aziz et ses collaborateurs [Aziz-2000] ont utilisé un contrôle par GMC d'un réacteur semi fermé siège de deux réactions en parallèle : $A + B \xrightarrow{k_1} C$; $A + C \xrightarrow{k_2} D$, dans le cas d'une poursuite de trajectoire optimale de température calculée hors ligne par optimisation. Le problème d'optimisation dynamique a été résolu par les techniques PNL en utilisant les algorithmes PQS et avait pour objectif de déterminer le profil de température optimale permettant de maximiser la conversion du réactif C avec un temps de réaction fixe. Le contrôleur mis en place a été couplé avec un estimateur se basant sur les réseaux de neurones pour l'estimation de l'énergie libérée par la réaction.

Arpornwichanop et ses collaborateurs [Arpornwichanop-2005] ont appliqué la commande GMC à un réacteur semi fermé siège de la même réaction que dans le cas de Aziz et ses collaborateurs [Aziz-2000]. Dans ce cas, la température est calculée en ligne par optimisation dynamique. Le problème d'optimisation est résolu en utilisant les méthodes PNL. Le schéma de contrôle proposé est composé d'un contrôleur GMC couplé avec un filtre de Kalman étendu permettant d'estimer l'énergie libérée par la réaction et utilisant un modèle simplifié du réacteur. Il est aussi composé d'une phase d'optimisation dynamique qui permet de déterminer en ligne une consigne de température optimale et est couplé avec un filtre de Kalman étendu permettant d'estimer les concentrations des différents réactifs au pas d'échantillonnage k en utilisant les mesures de concentrations au pas d'échantillonnage k-1.

La commande prédictive non linéaire est devenue durant ces dernières années l'une des techniques de commandes les plus utilisées pour le contrôle des procédés. Cependant le nombre d'applications de la commande prédictive aux réacteurs discontinus est plus faible par rapport au cas des réacteurs continus [Qin-2003]. Ce nombre peut s'expliquer principalement par les caractéristiques spéciales des réacteurs discontinus qui rendent leur contrôle très intéressant [Bonvin-2006].

Plusieurs schémas de commande prédictive ont été appliqués aux réacteurs discontinus. Peterson et ses collaborateurs [Peterson-1992] ont utilisé la commande prédictive basée sur les DMC non linéaires pour le contrôle de la température d'un réacteur fermé de polymérisation.

Özkan et ses collaborateurs [Özkan-1998] ont étudié expérimentalement et théoriquement des algorithmes de commande prédictive généralisée (GPC) pour le contrôle de la température d'un réacteur fermé double enveloppé de polymérisation du styrène. La loi de commande GPC est élaborée à partir de la minimisation d'un critère quadratique construit sur l'erreur

entre la sortie et le signal de référence et la commande pondérée et est basée sur le modèle ARIMAX : Auto Regressive Integrated Moving Average with eXogeneous input [Clarke-1987]. Les performances du contrôleur mis en place sont comparées à celle d'un régulateur PID classique. Les résultats obtenus ont montré que la commande prédictive a donné de meilleurs résultats.

La commande prédictive fonctionnelle introduite par Richalet et ses collaborateurs [Richalet-2004] a été utilisée par Bouhenchir et ses collaborateurs [Bouhenchir-2006] pour le contrôle de la température d'un réacteur semi-fermé double enveloppé siège d'une réaction exothermique, neutralisation acide-base entre l'acide hydrochlorique et l'hydroxyde de sodium, en manipulant la température du fluide caloporteur.

D'autres techniques de commande ont été appliquées aux réacteurs discontinus. Nous pouvons citer la commande par mode glissant [Mihoub-2009] dans le cadre du contrôle de la température dans un réacteur semi-fermé siège d'une réaction d'estérification, la commande adaptative [Queinnec-1992] dans le cadre d'un réacteur semi fermé siège d'une réaction de fermentation et la commande par l'approche Lyapunov (méthode indirecte) dans le cadre du contrôle du pH dans un réacteur semi fermé [Barraud-2009].

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux dans la littérature concernant la commande des réacteurs catalytiques triphasiques en mode discontinu. Les rares travaux existant sur la commande des réacteurs catalytiques triphasiques concernent le mode continu et non pas le mode discontinu. En effet, le caractère très non linéaire de ce type de réacteur (transfert de matière entre différentes phases, vitesse de réaction,...), en plus de la complexité de commande en mode discontinu, rendent le contrôle des réacteurs catalytiques triphasiques en mode discontinu très difficile.

En analysant les différentes stratégies de contrôle concernant les réacteurs discontinus, nous pouvons constater encore une fois qu'elles font appel à des outils mathématiques et de contrôle et ne prennent pas en considération les aspects thermodynamiques et physiques du réacteur. Notre deuxième contribution dans cette thèse est de synthétiser des lois de commande pour les réacteurs catalytiques triphasiques discontinus se basant sur une approche physique et thermodynamique.

Le contrôle des réacteurs chimiques nécessite de connaître à chaque instant la valeur des états du système. Une partie de ces états est mesurée en ligne à l'aide de capteurs matériels. Pour le reste des variables, et dans la mesure du possible, il est nécessaire de construire un capteur logiciel pour estimer ces grandeurs. Une des solutions qui peut être utilisée pour remédier à ce problème est l'utilisation des observateurs.

5. Estimation des vitesses de réactions

Un observateur est un système dynamique constitué d'une copie du modèle et d'un terme de correction permettant de faire converger l'estimation vers l'état réel du système, figure I.3.

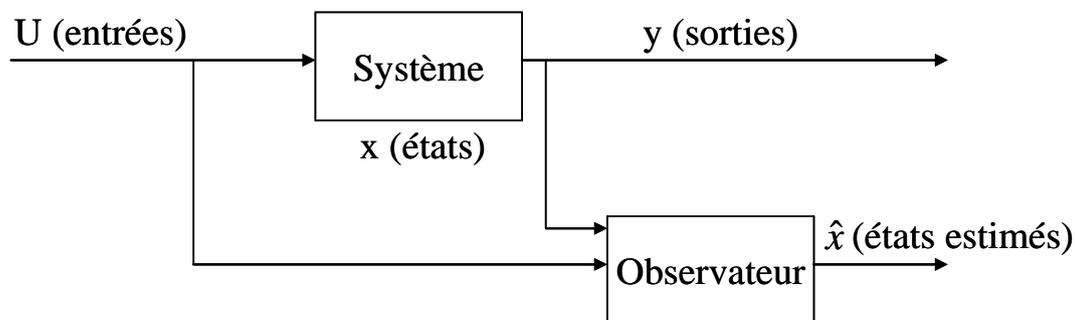


Figure I.3. Schéma de principe d'un observateur.

Dans le cas d'un système linéaire, l'étude de l'observabilité est indépendante des entrées appliquées au système. Luenberger [Luenberger-1971] et Kalman et Bucy [Kalman-1961] sont des pionniers dans le domaine de la synthèse d'observateurs pour ce type de systèmes. Une extension du filtre de Kalman peut être utilisée dans le cas d'un système non linéaire. Elle nécessite des linéarisations successives autour des points de fonctionnement, ce qui ramène à travailler sur une approximation du système original. Les domaines d'utilisation du filtre de Kalman sont très variés, une des applications de ce filtre peut être l'estimation de différents paramètres inconnus en réalisant un système d'équations augmenté [Ljung-1979].

Le contrôle des réacteurs chimiques d'une façon fiable et rentable est une question clé lors de la mise en place de schémas de commande. Toutefois, il semble que dans de nombreuses applications, nous disposons seulement de la mesure en ligne de quelques éléments importants participant à la construction de la loi de commande (températures, débits,...), tandis que les valeurs des concentrations des réactifs ou produits, des vitesses de réactions,... sont souvent disponibles seulement hors ligne. Un moyen intéressant pour résoudre ce problème, est l'utilisation de capteurs logiciels (ou estimateurs d'états). L'algorithme de ce dernier est basé sur un modèle dynamique du procédé et l'utilisation d'un ensemble limité de mesures pour reconstruire des variables d'états non mesurées et des paramètres mal connus du procédé tout en tenant compte de l'imperfection du modèle et des bruits de mesure. Un estimateur peut apporter durant toute la réaction une connaissance des caractéristiques du produit très utile pour la supervision.

Le filtre de Kalman étendu (FKE) est l'une des techniques d'estimation les plus populaires et largement étudiée dans le domaine de l'estimation de l'état des systèmes dynamiques non

linéaires. Ce filtre étendu consiste à utiliser les équations du filtre de Kalman standard sur le modèle non linéaire linéarisé par la formule de Taylor au premier ordre. Ce type d'estimateur appartient à une première classe d'observateurs qui est basée sur une connaissance parfaite du modèle du procédé. Plusieurs travaux se basent sur l'utilisation du FKE dans le cadre des réacteurs (bio) chimiques [Lee-1992 ; Dimitratos-1989]. L'utilisation de ce type d'observateur donne lieu généralement à un algorithme non linéaire complexe [Farza-1999]. De plus les preuves de stabilité et de convergence établies dans le cas des systèmes linéaires ne peuvent être étendues de manière générale au cas des systèmes non linéaires. Une discussion sur les limitations du FKE est donnée dans [Dochain-1992].

Une deuxième classe d'observateurs dits observateurs asymptotiques [Bastin-1990 ; Dochain-1992] a été utilisée pour les réacteurs chimiques. Ce type d'observateur est basé sur l'idée que les incertitudes dans les modèles des procédés se situent dans le modèle de la cinétique du procédé. La conception de ce type d'observateurs est basée sur des bilans d'énergie et de matière sans pour autant connaître la cinétique du procédé.

Durant ces dernières décades, plusieurs travaux ont été consacrés au développement d'observateurs d'état pour l'estimation des vitesses de réactions en utilisant les techniques de calorimétrie.

La calorimétrie est une technique permettant de déterminer une quantité ou un flux de chaleur. Elle est basée sur des mesures de température et sur un bilan d'énergie du réacteur. En effet, si la capacité calorifique de toutes les substances présentes, et les coefficients d'échange thermique avec l'environnement du réacteur sont connus, alors la quantité de chaleur libérée par la réaction chimique peut être facilement calculée en exploitant le bilan d'énergie du réacteur. L'utilisation de la calorimétrie pour l'estimation des vitesses de réaction a eu un grand intérêt pour la communauté scientifique [Bonvin-1989 ; Bastin-1990 ; De Buruaga-1997].

Bastin et Dochain [Bastin-1990] ont développé une méthode consistant à estimer les variables d'état indisponibles et les vitesses de réaction en utilisant une approche à deux étapes. La première étape sert à estimer les variables d'état indisponibles en utilisant un estimateur asymptotique conçu sans aucune connaissance de l'expression de la vitesse de réaction. Dans la deuxième étape, les variables d'état estimées sont considérées comme des mesures et par conséquent, toutes les variables d'état du système sont considérées connues et par la suite elles sont utilisées pour l'estimation en ligne de la vitesse de réaction. L'observateur mis en place est simple à mettre en œuvre, cependant la calibration des paramètres de réglage reste difficile [Farza-1994]. En effet, l'observateur développé nécessitant N concentrations pour l'estimation de M vitesses de réactions, utilise $2*N$

paramètres de réglage. Un autre inconvénient est que la vitesse de convergence de l'estimation dépend des conditions opératoires [Farza-1999].

Farza, Hammouri et leurs collaborateurs [Farza-1999] ont développé un estimateur de la vitesse de réaction basé sur l'approche grand gain introduite par Gautier et ses collaborateurs [Gautier-1992]. Cet observateur a été utilisé pour l'estimation de la vitesse de réaction dans le cas d'une production de l'acide lactique dans un réacteur fermé puis dans le cadre d'une réaction d'estérification dans un réacteur semi fermé.

L'observateur mis en place est basé sur un modèle réduit du système étudié et ne prend en compte que la dynamique des états mesurés. Cet observateur est simple puisqu'il est constitué d'une copie du système réduit (états mesurés) et l'expression du terme de correction est explicitement donnée. La caractéristique principale de cet observateur est que son réglage est réduit à la calibration d'un seul paramètre de réglage, quelque soit le nombre de vitesses de réactions à estimer. Il admet aussi les propriétés suivantes : quand la vitesse de réaction est constante, l'erreur d'estimation converge exponentiellement ; d'autre part, dans le cas où la dynamique de la vitesse de réaction est bornée, une erreur asymptotique peut être fixée en choisissant une valeur suffisamment grande du seul paramètre de réglage. Cependant, de très grandes valeurs doivent être évitées du fait que l'estimateur devient alors sensible aux bruits de mesure. Par conséquent, un compromis doit être trouvé entre la convergence et la sensibilité aux bruits pour le choix de la valeur du paramètre de réglage.

Nous allons utiliser cet observateur dans le chapitre 5 de ce manuscrit, pour l'estimation de la vitesse de réaction dans un réacteur semi fermé siège d'une réaction catalytique triphasique. Cette estimation sera par la suite injectée dans la loi de commande de ce réacteur.

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'état de l'art de la commande des réacteurs chimiques continus et discontinus.

Nous avons présenté d'abord un état de l'art des techniques de commande des RPAC puis des réacteurs catalytiques triphasiques continus. L'étude effectuée nous a permis d'abord de conclure que les techniques de commande utilisées se basent dans la plupart des cas sur des outils purement mathématiques et ne prennent pas en considération les aspects physiques et thermodynamiques de ces réacteurs. Nous avons pu aussi constater que pour les systèmes chimiques, la recherche de fonctions de Lyapunov pour la synthèse de lois de commande n'est pas évidente.

L'étude effectuée nous a montré ensuite qu'il n'existe que très peu de travaux dans la littérature concernant la commande des réacteurs catalytiques triphasiques continus. En effet,

ce type de réacteur consiste en un système fortement non linéaire, multi-variables et siège de réactions exothermiques [De Toledo-2001] ce qui rend son contrôle très difficile. Nous allons exposer dans le chapitre 4 nos travaux publiés [Bahroun-2010^{1, 2, 3}] qui représentent notre première contribution dans cette thèse, portant sur la commande de ce type de réacteur basée sur une approche thermodynamique et utilisant la fonction de disponibilité thermodynamique introduite par E.B. Ydstie et ses collaborateurs [Ruszkowski-2005] comme fonction de Lyapunov pour la synthèse d'une loi de commande de ce réacteur.

Nous nous sommes intéressés ensuite aux réacteurs discontinus. Nous avons pu constater que le contrôle d'un réacteur discontinu est beaucoup plus complexe que le contrôle d'un réacteur qui fonctionne en mode continu [Corriou-2003]. En effet, les réacteurs discontinus diffèrent des réacteurs continus par le fait qu'il n'y a pas de régime stationnaire durant les phases de fonctionnement, par conséquent il n'existe pas de consigne constante ou de point stationnaire autour desquels on peut réguler les variables d'état du système [Srinivasan-2003]. Encore une fois, l'étude effectuée concernant les techniques de commande de ce type de réacteur se base sur des outils purement mathématiques qui ne prennent pas en considération les aspects physiques et thermodynamiques de ces réacteurs. Nous allons exposer dans le chapitre 5, notre deuxième contribution dans cette thèse concernant la commande et l'observation des réacteurs catalytiques triphasiques semi fermés en utilisant la fonction de disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov.

Nous allons présenter dans le chapitre suivant une étude de stabilité des systèmes thermodynamiques simples de dimension finie. A partir de cette étude, nous déduisons une fonction associée à l'entropie qui servira à l'étude de stabilité des systèmes thermodynamiques simples de dimension finie : la fonction de disponibilité thermodynamique.

2 – Aspects thermodynamiques et définition d'une fonction pour la stabilisation des systèmes thermodynamiques homogènes simples hors équilibre : la fonction de disponibilité

Ce chapitre est consacré à l'étude de la stabilité des systèmes thermodynamiques simples¹ de dimension finie. Nous commençons d'abord par rappeler quelques notions de la thermodynamique. Par la suite nous analysons le principe d'extremum de l'entropie, qui découle du second principe de la thermodynamique, pour définir des conditions de stabilité des systèmes thermodynamiques simples isolés à l'équilibre. Une étude de stabilité des systèmes thermodynamiques simple ouverts à l'équilibre est ensuite établie. A partir de ces analyses et en se basant sur l'hypothèse de l'équilibre local, nous déduisons ensuite une fonction associée à l'entropie qui servira à l'étude de stabilité des systèmes thermodynamiques simple ouverts hors de l'équilibre : *la fonction de disponibilité thermodynamique*. Nous montrons enfin comment cette fonction peut être utilisée comme fonction de Lyapunov pour la stabilisation des systèmes thermodynamiques simples hors équilibre.

¹ Un système simple est un système homogène, isotrope, non chargé, non soumis à des champs (électrique, magnétique,...).

1. Aspects thermodynamiques : rappels et définitions

Dans cette partie, nous allons commencer par quelques rappels concernant les grandeurs thermodynamiques. Ensuite, les représentations de base des systèmes thermodynamiques sont présentées, ainsi qu'une formulation mathématique des principaux postulats de la thermodynamique.

1.1. Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs rencontrées en thermodynamique sont assez nombreuses. Les grandeurs pertinentes dépendent du système étudié et des transformations auxquelles il est soumis.

1.1.1. Grandeurs intensives et extensives

Les grandeurs thermodynamiques peuvent être classées de la manière suivante : les grandeurs extensives qu'on notera par la suite Z_i (énergie interne U , volume V , entropie S , masse M, \dots) et les grandeurs intensives qu'on notera par la suite w_i (température T , pression p , potentiel chimique μ, \dots).

Une grandeur extensive est additive : si un système est composé de plusieurs sous-systèmes disjoints, les grandeurs extensives qui le caractérisent sont égales à la somme de celles des sous-systèmes qui le composent. Une grandeur extensive est proportionnelle à la taille du système.

Une grandeur intensive permet de définir la notion d'équilibre entre deux systèmes : par exemple, l'équilibre thermique lorsque les températures sont égales. Elle ne dépend pas de la quantité de matière considérée.

Les grandeurs intensives sont construites à partir des grandeurs extensives. En général une grandeur intensive et une grandeur extensive sont associées pour former des couples de variables conjuguées dans le sens où leur produit est une énergie.

Le rapport de deux variables extensives est une variable spécifique (ex. : masse / volume) qui ne dépend pas non plus de la taille du système. Il est donc toujours possible de caractériser un système par un jeu de grandeurs ne dépendant pas de la taille ou de la quantité de matière que contient ce système.

1.1.2. Grandeurs d'état, échanges et contraintes

Les grandeurs d'état (p, V, T, S, \dots) caractérisent l'état thermodynamique d'un système. Elles se différencient des grandeurs échangées (la chaleur Q et le travail W) lors de la

transformation que subit le système. Parmi toutes les grandeurs d'état, certaines sont amenées à jouer le rôle de fonctions et d'autres le rôle de variables suivant les problèmes traités et le mode de représentation choisi.

Les grandeurs pouvant s'échanger à travers une frontière sont nombreuses : la masse, la charge électrique, ...mais notons bien que certaines frontières permettent les échanges tandis que d'autres les empêchent ou les ralentissent. Si une frontière est restrictive vis-à-vis du transfert d'une grandeur extensive, nous parlons de *contrainte du système*.

On appelle variable interne toute grandeur extensive permettant de caractériser les contraintes internes au système (par exemple la position d'un piston).

1.1.3. Systèmes et phases

Selon la nature des frontières entre un système et son environnement, ce système peut échanger de l'énergie ou de la matière. Nous pouvons distinguer :

- Système isolé : n'échange pas d'énergie ni de matière avec l'environnement ;
- Système fermé : échange seulement de l'énergie avec l'environnement ;
- Système ouvert : échange de l'énergie et de la matière avec l'environnement.

Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives et spécifiques sont continues. Un système est dit homogène s'il comporte une seule phase. Il est hétérogène s'il en comporte plusieurs.

Un système simple est un système qui est : homogène, isotrope, non chargé, non soumis à des champs (électrique, magnétique,...). Lorsque le système n'est pas simple, il est qualifié de système complexe.

1.2. Postulats et représentations de base des systèmes simples de dimension finie

La thermodynamique est une science axiomatique. Elle est basée sur quatre axiomes ou postulats qui peuvent être énoncés de différentes façons [Callen-1985]. L'un d'entre eux parle de l'existence d'états d'équilibres thermodynamiques stables pour les systèmes isolés.

L'analyse d'un système thermodynamique peut être conduite dans différentes représentations. Nous allons nous limiter aux deux représentations de base couramment utilisés : la représentation entropique et la représentation énergétique.

Dans cette partie nous allons d'abord présenter les quatre postulats décrivant la thermodynamique. A partir de ces postulats nous allons présenter les représentations thermodynamiques de base servant à l'analyse d'un système thermodynamique. Finalement nous allons analyser le principe d'extremum qui découle du postulat II pour définir une condition mathématique d'un état d'équilibre thermodynamique stable.

1.2.1. Postulats de la thermodynamique

La thermodynamique repose sur quatre postulats [Callen-1985]. Nous allons présenter ces postulats de manière mathématique afin de donner un caractère formel aux phénomènes thermodynamiques.

Postulat I

Pour un système simple, il existe des états particuliers, appelé états d'équilibres, qui macroscopiquement, sont complètement déterminés par un nombre limité de grandeurs extensives Z_i . En particulier, si on considère un système à c composants, les états d'équilibre sont déterminés par la connaissance de l'énergie interne U , du volume V et du nombre de moles de chaque composant N_k .

Postulat II

Pour tout système ayant c composants, il existe une fonction des grandeurs extensives de classe C^2 , $S : R_{c+2}^+ \rightarrow R^+$, appelée entropie, définie pour tous les états d'équilibres et ayant la propriété suivante : pour un système isolé, les valeurs prises par les grandeurs extensives en l'absence de contraintes internes sont celles qui maximisent l'entropie sur l'ensemble des états d'équilibres contraints.

Postulat III

L'entropie possède les propriétés suivantes:

- *L'entropie d'un système composite est additive. Donc l'entropie est une variable extensive. Par conséquent, l'entropie d'un système simple à c composants est une fonction positive homogène de degré 1 par rapport aux autres variables extensives $(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$:*

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_c) = \lambda S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c), \forall \lambda \text{ constante positive} \quad (\text{II.1})$$

- *L'entropie est une fonction continue, différentiable et est monotone strictement croissante de l'énergie interne U . Par conséquent :*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_z > 0 \quad (\text{II.2})$$

Une conséquence du point précédent est que nous pouvons inverser S par rapport à U . Ceci implique que U est une fonction définie, continue, différentiable, de $S, V, N_1, N_2, \dots, N_c$.

Postulat IV

L'entropie est nulle dans l'état tel que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{z_i} = 0 \quad (\text{II.3})$$

Ce postulat attribue une origine à l'entropie, ce qui n'est pas le cas pour l'énergie par exemple.

1.2.2. Représentations de base des systèmes simples de dimension finie

Nous présentons l'analyse d'un système thermodynamique en équilibre suivant les deux représentations de base couramment utilisées : la représentation énergétique et la représentation entropique.

1.2.2.1. Représentation énergétique

En représentation énergétique, l'énergie interne U joue le rôle d'une fonction et toutes les autres grandeurs extensives qu'on note Z_i^u , jouent le rôle de variables :

$$U = U(Z_0^u, Z_1^u, \dots, Z_k^u) = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_c) \quad (\text{II.4})$$

La différentielle totale exacte de l'équation (II.4) est :

$$dU = \sum_{i=0}^{c+1} \left(\frac{\partial U}{\partial Z_i^u} \right)_{Z_j^u \neq i} dZ_i^u \quad (\text{II.5})$$

Le terme $w_i^u = \left(\frac{\partial U}{\partial Z_i^u} \right)_{Z_j^u}$ définit alors une variable intensive. Les variables intensives

correspondant aux systèmes simples et en représentation énergétique sont :

$$\text{La pression : } -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{z_i'} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{La température : } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{z_i'} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Le potentiel chimique : } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{z_i'} \quad (\text{II.8})$$

La relation fondamentale de la thermodynamique qui relie les variables extensives $Z^u = (S, V, N_k)$ aux variables intensives $w^u = (T, -p, \mu_k)$ est la relation de Gibbs qui à l'équilibre, a la forme suivante dans la vision énergétique [Sandler-1999]:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^c \mu_k dN_k = w^{uT} dZ^u \quad (\text{II.9})$$

U est une fonction homogène de degré 1 par rapport aux variables extensives Z^u [Callen-1985]. En utilisant le théorème d'Euler [Vidal-2003 ; Callen-1985 ; De Groot-1984], nous pouvons alors écrire explicitement l'énergie U :

$$U = w^{uT} Z^u \quad (\text{II.10})$$

Les variables intensives $w_i^u = \left(\frac{\partial U}{\partial Z_i^u} \right)_{Z_j^u}$ sont des fonctions homogènes de degré 0 de Z^u . Par

conséquent, à partir des équations (II.9) et (II.10), nous pouvons écrire :

$$dw^{uT} Z^u = 0 \quad (\text{II.11})$$

1.2.2.2. Représentation entropique

En représentation entropique, l'entropie joue le rôle d'une fonction et toutes les autres grandeurs extensives notées Z_i , jouent le rôle de variables :

$$S = S(Z_0, Z_1, \dots, Z_k) = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c) \quad (\text{II.12})$$

La différentielle totale exacte de l'équation (II.12) est :

$$dS = \sum_{i=0}^{c+1} \left(\frac{\partial S}{\partial Z_i} \right)_{Z_j^i \neq i} dZ_i \quad (\text{II.13})$$

En représentation entropique, le vecteur des variables extensives est défini par $Z = (U, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$. Le vecteur des variables intensives est défini par

$$w^T = \left(\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_i, i=1:c}, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_i, i=1:c}, \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{V, N_{ji}, j \neq i} \right) = \left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, \frac{-\mu_i}{T} \right).$$

Le postulat III stipule que la température est strictement positive [Callen-1985]. La relation de Gibbs à l'équilibre admet la forme suivante dans la vision entropique [Sandler-1999]:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (\text{II.14})$$

D'après le postulat III, S est une fonction homogène de degré 1 des variables extensives Z , nous pouvons alors réécrire explicitement l'entropie S à l'aide du théorème d'Euler [Vidal-2003 ; Callen-1985 ; De Groot-1984]:

$$S = w^T Z \quad (\text{II.15})$$

A partir des équations (II.13) et (II.14), nous pouvons écrire :

$$dw^T Z = 0 \quad (\text{II.16})$$

Le postulat II stipule que la connaissance de la relation fondamentale $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$ permet de connaître toutes les propriétés du système considéré. Le postulat II, qu'on peut nommer aussi principe d'extremum d'entropie, stipule aussi que pour un système isolé, les valeurs prises par les grandeurs extensives en l'absence de contraintes internes sont celles qui maximisent l'entropie sur l'ensemble des états d'équilibres contraints.

1.2.3. Base de la modélisation des systèmes thermodynamiques simples hors d'équilibre et hypothèse de l'équilibre local

Les états d'un système thermodynamique changent en raison des interactions entre le système et son environnement. Ces interactions sont représentées par les flux de variables extensives $Z = (U, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$ qui entrent ou sortent du système. La première étape pour la modélisation du comportement dynamique d'un système thermodynamique consiste alors en l'établissement d'équations de bilan d'énergie et de matière.

Nous établissons les équations de bilan d'énergie et de matière pour un système thermodynamique simple ouvert constitué de c espèces en phase liquide. Ces équations se trouvent dans de nombreux ouvrages de génie des procédés [Villermoux-1996; Luyben-1990]. Nous allons les expliquer plus en détail au chapitre III.

1.2.3.1. Bilan d'énergie d'un système simple

La conservation de l'énergie exige qu'à chaque instant, il existe la relation suivante :

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \sum_{k=1}^c F_{ke} h_{ke} - \sum_{k=1}^c F_{ks} h_{ks} - p \frac{dV}{dt} \quad (\text{II.17})$$

où :

- U est l'énergie interne du système (Joule) ;
- \dot{Q} est le flux d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ;
- F_{ke} et F_{ks} sont respectivement les débits molaires entrants et sortants ;
- h_{ke} est l'enthalpie molaire partielle d'alimentation de l'espèce k ;
- h_{ks} est l'enthalpie molaire partielle de sortie de l'espèce k ;

Dans l'équation (I.2), les énergies associées au mouvement d'ensemble de la matière sont négligées devant celles relatives à la matière elle-même. A noter que l'équation (I.2) est construite à partir de l'équation (II.17).

1.2.3.2. Bilan de matière d'un système simple

La conservation de la matière exige qu'à chaque instant et pour toute espèce k , existe la relation suivante dans l'hypothèse de l'existence d'une réaction chimique :

$$\frac{dN_k}{dt} = F_{ke} - F_{ks} + \nu_k R_k V \quad (\text{II.18})$$

Où :

- F_{ke} est le débit molaire d'alimentation pour l'espèce k ;
- F_{ks} est le débit molaire de sortie pour l'espèce k ;
- ν_k est le coefficient stœchiométrique de l'espèce k . Ce coefficient est signé : il est positif pour un produit et négatif pour un réactif ;
- R_k est la vitesse de réaction.

A noter que l'équation (I.1) est construite à partir de l'équation (II.18).

Le volume V peut s'exprimer en fonction du nombre de moles total des espèces chimiques par l'équation suivante en application du théorème d'Euler:

$$V(p, T, N_k) = \sum_{k=1}^c \nu_k N_k \quad (\text{II.19})$$

Où :

- N_k est le nombre de mole de l'espèce k ;
- ν_k est le volume molaire partiel de l'espèce k .

L'évolution du volume d'un système est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{k=1}^c v_k \frac{dN_k}{dt} + \sum_{k=1}^c N_k \frac{dv_k}{dt} \quad (\text{II.20})$$

1.2.4. Hypothèse de l'équilibre local

L'équation de Gibbs donnée par l'équation (II.14) en représentation entropique, stipule que pour un système thermodynamique simple en équilibre, la variation de l'entropie S entre deux états d'équilibres infiniment proches est fonction des variables U (énergie interne), V (volume) et N_k (nombre de moles par espèce chimique).

La thermodynamique des processus irréversibles est une description des phénomènes thermodynamiques hors-équilibre. L'équation (II.14) peut être étendue aux systèmes thermodynamiques hors équilibre dès lors que l'hypothèse de l'équilibre local est invoquée. En effet, l'hypothèse de l'équilibre local stipule que l'état d'un système simple en évolution peut être caractérisé par les mêmes variables d'états qu'à l'équilibre et ceci quelle que soit l'évolution du système [De Groot-1984]. En d'autres termes, l'évolution réelle du système peut être associée à une succession d'états d'équilibres.

L'équation de Gibbs (II.14) est alors réputée aussi valable pour un système thermodynamique hors équilibre. Soit :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \sum_{k=1}^c \frac{\mu_k}{T} \frac{dN_k}{dt} \quad (\text{II.21})$$

La variation temporelle de l'entropie du système ainsi que les variations de son énergie interne, de son volume et des nombres de moles N_k données par l'équation (II.17), (II. 18) et (II.20) satisfont l'équation (II.21).

La représentation entropique d'un système thermodynamique hors équilibre utilise aussi comme variables d'état l'énergie interne U , le volume total V , le nombre de moles par espèce N_k avec les variables adjointes associées $\frac{1}{T}$, $\frac{p}{T}$ et $-\frac{\mu_k}{T}$. Le produit d'une variable par sa variable adjointe a la dimension d'une entropie.

2. Stabilité des systèmes thermodynamiques isolés à l'équilibre

Dans cette partie nous allons utiliser le principe d'extremum pour l'étude de stabilité d'un état d'équilibre d'un système thermodynamique isolé. Pour cela nous allons commencer par représenter la relation fondamentale $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$ dans l'espace des configurations. Ensuite, nous allons exprimer le principe d'extremum dans la vision entropique et énergétique et ainsi définir des conditions de stabilité d'un point d'équilibre thermodynamique.

2.1. Espace des configurations

L'espace des configurations est utilisé pour décrire et caractériser les états thermodynamiques d'un système.

Si on considère un système simple isolé, l'espace des configurations Σ est défini par un espace abstrait des coordonnées S et des variables extensives $Z = (U, V, N_1, \dots, N_c)$ du système [Callen-1985]. Σ représente un sous ensemble convexe de R_{c+2}^+ .

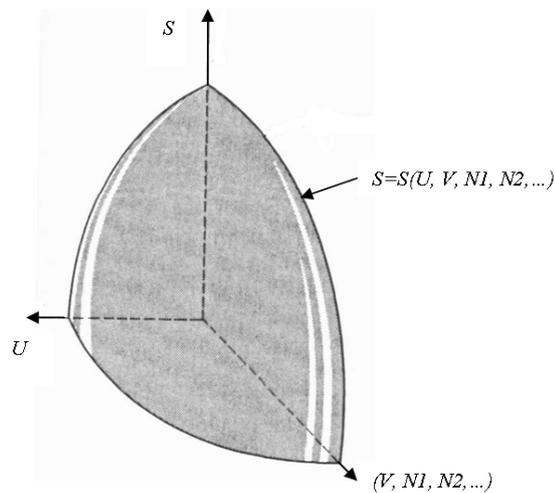


Figure 2-1. L'hyper surface entropique dans l'espace des configurations Σ d'un système simple [Callen-1985].

La relation fondamentale $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$ est représentée dans Σ par une hyper-surface (figure 2-1). Cette hyper-surface vérifie que U est une fonction continue inversible de S et que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_z > 0 \quad (\text{II.22})$$

Chaque point de l'espace des configurations représente un point d'équilibre du système.

Nous allons maintenant définir des conditions de stabilité d'un point d'équilibre thermodynamique dans le cas d'un système isolé.

2.2. Conditions de stabilité en représentation entropique

En représentation entropique, un état d'équilibre stable est caractérisé par une entropie S maximale. Ainsi le principe de maximum issu du postulat II, implique :

$$dS = 0 \quad (\text{II.23})$$

$$d^2S < 0 \quad (\text{II.24})$$

L'équation (II.23) découle du fait que S est un extremum, quant à l'équation (II.24), elle découle du fait que cet extremum est un maximum.

Considérons maintenant un système isolé composite constitué de deux sous systèmes identiques, représentés chacun par la relation fondamentale $S = S(U, V, N)$ et séparés par une paroi permettant tout échange, figure 2-2. L'entropie de ce système vaut : $S_{tot} = 2S(U, V, N)$ puisque S est une variable extensive.

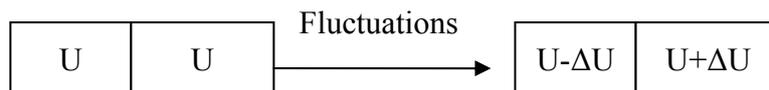


Figure 2-2. Système composite subissant une fluctuation.

Supposons maintenant qu'au cours du temps, le système subisse des fluctuations d'énergie interne : une quantité ΔZ passe du sous système de gauche au sous système de droite². L'entropie de ce système vaut $S_{tot}^f = S(U - \Delta U, V, N_k) + S(U + \Delta U, V, N_k)$. La réponse du système face à cette fluctuation est :

- Si $S_{tot}^f \leq S_{tot}$, le système revient à l'état initial. Le système est dit alors stable. En effet, d'après le deuxième principe de la thermodynamique, le système étant isolé, le retour à l'équilibre se fait avec création d'entropie ;

² La grandeur Z peut être U, V, N_k dans le cas d'un système simple.

- Si $S_{tot}^f > S_{tot}$, le système intensifie le transfert de Z créant des inhomogénéités internes. Le système est dit alors instable.

Proposition 2.1. *D'après le postulat II, la stabilité de l'état d'un système est observée si l'une des propositions équivalentes suivantes est remplie [Callen-1985]:*

- $\forall Z \in \Sigma$, l'extremum de $S = S(Z) = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$ est de type maximum, c'est-à-dire $d^2S < 0$.
- $\forall Z \in \Sigma$, l'hyper-surface $S = S(Z) = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$ est concave par rapport à toutes ses variables extensives, c'est-à-dire qu'elle est située sous ses hyper-plans tangents.

Nous exposons plus en détail cette proposition dans la section 3 de ce chapitre.

2.3. Conditions de stabilité en représentation énergétique

Dans la représentation entropique, l'état d'équilibre stable est caractérisé par une entropie maximale. Dans la représentation énergétique, l'état d'équilibre stable est caractérisé par une énergie minimale. Par analogie à la représentation entropique, un système est dit stable si:

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N_k + \Delta N_k) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N_k - \Delta N_k) \geq 2U(S, V, N_k) \quad (\text{II.25})$$

Ainsi le principe de maximum issue du postulat II, implique que :

$$dU = 0 \quad (\text{II.26})$$

$$d^2U > 0 \quad (\text{II.27})$$

En résumé, le principe d'extremum s'exprime indifféremment dans la représentation énergétique et dans la représentation entropique. Ainsi, le fait qu'un système soit dans un état d'équilibre stable s'exprime de la manière suivante :

- En représentation entropique, l'entropie S est maximale pour U, V, N_k données.
- En représentation énergétique, l'énergie U est minimale pour S, V, N_k données.

3. Principe de l'étude de stabilité des systèmes thermodynamiques à l'équilibre vis-à-vis de perturbations spatiales de l'état

Dans cette partie nous allons exposer le principe d'extremum d'entropie pour l'étude de stabilité d'un système thermodynamique proche de l'équilibre.

D'après le postulat II, S est une fonction de l'énergie interne U , du volume V et du nombre de moles N_k du composant k ($S = S(U, V, N_k)$) pour une phase homogène. Cette relation permet de calculer l'entropie de la phase considérée. L'équation (II.24), donne une condition de stabilité vis-à-vis des perturbations spatiales pour les systèmes isolés. Cependant cette situation n'est pas générale. Cette équation pourra toutefois être utilisée pour définir des conditions que la fonction $S = S(U, V, N_k)$ doit satisfaire, si le système considéré est supposé homogène [Callen-1985].

Ainsi, des conditions de stabilité par rapport à la diffusion et les cinétiques de réactions chimiques des points d'équilibre sont classiquement dérivées [Glansdorff-1971]. Ces conditions de stabilité se limitent aux petites perturbations. Dans ce cas, la phase est dite stable ou métastable.

D'autres résultats plus généraux sont aussi valides pour de grandes perturbations [Callen-1985] : un point d'équilibre est stable si la fonction d'entropie est partout sous l'hyper-plan tangent à l'hyper-surface entropique au point d'équilibre.

Une propriété fondamentale d'une phase homogène stable (voir proposition 2.1) est que son entropie est concave (II.24). Inversement, si l'entropie d'un système est supposée concave, une fonction peut être alors définie permettant l'étude de stabilité des systèmes proches de l'équilibre. Cette façon de procéder est conforme au principe de l'équilibre local, qui est largement utilisé dans le cadre de la modélisation des processus irréversibles [Bird-2002 ; De Groot -1962].

Supposons que S soit de classe C^2 . Le développement au second ordre de l'entropie au voisinage d'un point d'équilibre défini par $Z_{eq} = (U_{eq}, V_{eq}, N_{keq}) \in \Sigma$ est donné par:

$$\begin{aligned}
 S(U, V, N) &= S(Z_{eq}) \\
 &+ \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{Z_{eq}} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{Z_{eq}} dV + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dN_k \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{Z_{eq}} (dU)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{Z_{eq}} (dV)^2 + \sum_{k,i} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N_k \partial N_i} \right)_{Z_{eq}} (dN_k)(dN_i) \right. \\
 &\left. + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)_{Z_{eq}} dU dV + 2 \sum_k \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dU dN_k + 2 \sum_k \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dV dN_k \right] \\
 &+ O(dZ^3)
 \end{aligned} \tag{II.28}$$

Où : $dU = (U - U_{eq})$, $dV = (V - V_{eq})$ et $dN_k = (N_k - N_{keq})$.

Le première partie de l'équation (II.28) $\left(S(Z_{eq}) + \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{Z_{eq}} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{Z_{eq}} dV + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dN_k \right)$,

représente l'équation du plan tangent à la surface entropique évalué au point d'équilibre Z_{eq} .

Les quantités S, U, V et N_i sont liées par l'équation de Gibbs (équations (II.9) et (II.14)).

Ainsi, les dérivées suivantes au point d'équilibre sont données par :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{Z_{eq}} &= \frac{1}{T_{eq}} \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{Z_{eq}} &= \frac{p_{eq}}{T_{eq}} \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{Z_{eq}} &= -\frac{\mu_{ieq}}{T_{eq}}
 \end{aligned} \tag{II.29}$$

L'hyper-surface entropique devant se situer partout sous l'hyper-plan tangent à l'équilibre pour être stable, la deuxième partie de l'équation (II.28) est négative:

$$\frac{1}{2} d^2 S = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{Z_{eq}} (dU)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{Z_{eq}} (dV)^2 + \sum_{k,i} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N_k \partial N_i} \right)_{Z_{eq}} (dN_k)(dN_i) \right. \\
 \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)_{Z_{eq}} dU dV + 2 \sum_k \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dU dN_k + 2 \sum_k \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dV dN_k \right] < 0 \tag{II.30}$$

L'équation (II.30) peut s'exprimer suivant les variations de $\frac{1}{T}$, $\frac{P}{T}$ et de $\frac{\mu_k}{T}$, en utilisant l'équation (II.29) :

$$\frac{1}{2} d^2 S = \left(\begin{array}{l} \left(\left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial U} \right)_{Z_{eq}} dU + \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial V} \right)_{Z_{eq}} dV + \sum_k \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dN_k \right) dU + \\ \left(\left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial U} \right)_{Z_{eq}} dU + \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial V} \right)_{Z_{eq}} dV + \sum_k \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dN_k \right) dV \\ - \sum_k \left(\left(\frac{\partial \frac{\mu_k}{T}}{\partial U} \right)_{Z_{eq}} dU + \left(\frac{\partial \frac{\mu_k}{T}}{\partial V} \right)_{Z_{eq}} dV + \sum_k \left(\frac{\partial \frac{\mu_k}{T}}{\partial N_k} \right)_{Z_{eq}} dN_k \right) dN_k \end{array} \right) < 0 \quad (\text{II.31})$$

On peut réécrire l'équation (II.31) de la manière suivante :

$$\frac{1}{2} d^2 S = \left(d \left(\frac{1}{T} \right) dU + d \left(\frac{p}{T} \right) dV - \sum_k d \left(\frac{\mu_k}{T} \right) dN_k \right) < 0 \quad (\text{II.32})$$

Ce critère a été utilisé par Glansdorff et Prigogine [Glansdorff-1971] pour effectuer des études de stabilité dans le cas de petites perturbations. Pour de grandes perturbations, une distance finie entre le plan tangent et la fonction entropie peut être définie:

$$\begin{aligned} S(U, V, N_k) &= S(U_{eq}, V_{eq}, N_{keq}) \\ &+ \frac{1}{T_{eq}} (U - U_{eq}) + \frac{p_{eq}}{T_{eq}} (V - V_{eq}) - \sum_k \frac{\mu_{keq}}{T_{eq}} (N_k - N_{keq}) \\ &+ U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eq}} \right) + V \left(\frac{p}{T} - \frac{p_{eq}}{T_{eq}} \right) - \sum_k N_k \left(\frac{\mu_k}{T} - \frac{\mu_{keq}}{T_{eq}} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

Cette équation est obtenue en considérant $S = S(U, V, N_k)$ comme étant une fonction homogène d'ordre 1 des variables extensives (Postulat III) et en appliquant le théorème d'Euler [Vidal-2003 ; Callen-1985 ; De Groot-1962]:

$$S = S(U, V, N_k) = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{Z_{eq}} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{Z_{eq}} V + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{Z_{eq}} N_k = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_k \mu_k N_k \quad (\text{II.34})$$

La condition (II.35) doit alors être satisfaite pour que la phase homogène soit stable, y compris pour de grandes perturbations.

$$U\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eq}}\right) + V\left(\frac{P}{T} - \frac{P_{eq}}{T_{eq}}\right) - \sum_k N_k \left(\frac{\mu_k}{T} - \frac{\mu_{keq}}{T_{eq}}\right) < 0 \quad (\text{II.35})$$

Pour de petites perturbations, l'équation (II.32) et (II.35) sont similaires. En effet, si on considère l'équation (II.35) dans le cas de petites perturbations :

$$(U_{eq} + dU)d\left(\frac{1}{T}\right) + (V_{eq} + dV)d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_k (N_{keq} + dN_k)d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) < 0 \quad (\text{II.36})$$

$$\begin{aligned} & U_{eq}d\left(\frac{1}{T}\right) + V_{eq}d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_k N_{keq}d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) \\ & + (dU)d\left(\frac{1}{T}\right) + (dV)d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_k (dN_k)d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) < 0 \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

Le premier terme de l'équation (II.37) est égal à zéro $\left(U_{eq}d\left(\frac{1}{T}\right) + V_{eq}d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_k N_{keq}d\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\right)$.

Ceci est dû à l'équation de Gibbs-Duhem (II.16) qui est obtenue en dérivant l'équation (II.33) et en considérant l'équation (II.15)

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_k N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \quad (\text{II.38})$$

Enfin, si on considère l'opposé de la distance entre la fonction d'entropie et son plan tangent donnée par l'équation (II.35), cette quantité devient alors positive pour une phase stable:

$$U\left(\frac{1}{T_{eq}} - \frac{1}{T}\right) + V\left(\frac{P_{eq}}{T_{eq}} - \frac{P}{T}\right) - \sum_k N_k \left(\frac{\mu_{keq}}{T_{eq}} - \frac{\mu_k}{T}\right) > 0 \quad (\text{II.39})$$

Cette quantité a été définie dans le contexte du contrôle des procédés comme étant la *disponibilité thermodynamique* A [Hangos-1999 ; Ruzskowski-2005] et récemment utilisée par [Hoang-2009] et [Bahroun-2010] pour le contrôle des réacteurs chimiques:

$$A = \left(\frac{1}{T_{eq}} - \frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P_{eq}}{T_{eq}} - \frac{P}{T}\right)V - \sum_k \left(\frac{\mu_{keq}}{T_{eq}} - \frac{\mu_k}{T}\right)N_k > 0 \quad (\text{II.40})$$

Dans la partie suivante nous allons utiliser le concept de disponibilité pour la conception de lois de commande stabilisantes dans le cadre de la théorie de Lyapunov. En effet, nous allons montrer que la fonction de disponibilité thermodynamique peut être une fonction de Lyapunov candidate.

4. Concavité de l'entropie et définition d'une fonction de Lyapunov candidate : *la fonction de disponibilité* pour l'étude de la stabilité des systèmes ouverts de dimension finie loin de l'équilibre

La fonction de disponibilité est fortement liée à la notion de production irréversible d'entropie. Elle existe par ailleurs et est souvent appelée exergie ou travail disponible [Keenan-1951] et a été utilisée par A. Alonzo et E. Ydstie pour la stabilisation des systèmes thermodynamiques [Alonso-1996 ; Ydstie-1997] et [Hangos-1999 ; Ruszkowski-2005].

Dans cette partie, la fonction de disponibilité en dimension finie pour les systèmes ouverts hors équilibre est présentée. Nous allons montrer par la suite comment cette fonction peut être une fonction de Lyapunov candidate.

4.1. Fonction de disponibilité thermodynamique : définition et propriétés

On se propose d'étudier une phase homogène stable, ceci implique que la condition définie par l'équation (II.40) est satisfaite. Cette condition peut aussi être utilisée comme un critère de stabilité pour les systèmes ayant un état stationnaire loin de l'équilibre.

L'état stationnaire d'un système ouvert hors équilibre n'est pas un état d'équilibre thermodynamique, mais, selon l'hypothèse de l'équilibre local, l'équation (II.40) peut être utilisée, puisqu'elle est considérée comme une propriété du système étudié.

Nous allons adopter les notations qui suivent pour la suite de ce manuscrit. Si on considère un état de référence fixe défini par :

$$\bar{Z} = (\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}), \bar{Z} \in \Sigma \quad (\text{II.41})$$

et

$$\bar{w}^r = \left(\frac{1}{\bar{T}}, \frac{\bar{P}}{\bar{T}}, \frac{-\bar{\mu}}{\bar{T}} \right) \quad (\text{II.42})$$

Avec : $\bar{N} = (\bar{N}_1, \dots, \bar{N}_c)$ et $\bar{\mu} = (\bar{\mu}_1, \dots, \bar{\mu}_c)$.

L'équation (II.40) peut être réécrite comme suit :

$$A = \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T} \right) U + \left(\frac{\bar{P}}{\bar{T}} - \frac{P}{T} \right) V - \sum_k \left(\frac{\bar{\mu}_k}{\bar{T}} - \frac{\mu_k}{T} \right) N_k > 0 \quad (\text{II.43})$$

En utilisant l'équation (II.15), on peut aussi réécrire l'équation (II.43) comme suit :

$$A = \frac{1}{\bar{T}} U + \frac{\bar{P}}{\bar{T}} V - \sum_i \frac{\bar{\mu}_i}{\bar{T}} N_i - S > 0 \quad (\text{II.44})$$

Définition 1.1. La fonction de disponibilité thermodynamique A est une fonction définie pour tout couple de vecteurs $Z, \bar{Z} \in \Sigma$ comme suit :

$$A(Z) = S(\bar{Z}) + \bar{w}^T (Z - \bar{Z}) - S(Z) \quad (\text{II.45})$$

En utilisant l'équation (II.15), nous pouvons écrire la fonction de disponibilité de la manière suivante :

$$A(Z) = (\bar{w} - w)^T Z \quad (\text{II.46})$$

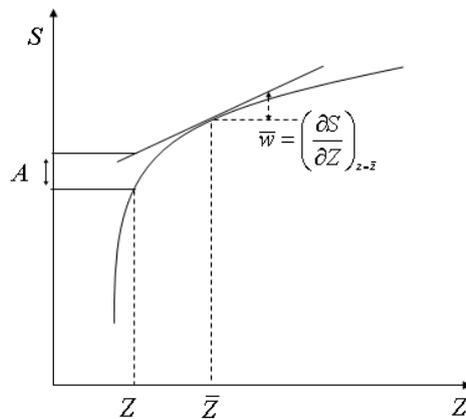


Figure 2-3. La fonction de disponibilité définie par rapport à un état de référence fixe

D'un point de vue géométrique, la fonction de disponibilité d'une phase homogène représente la distance de la fonction entropie S à l'hyper-plan tangent pris en \bar{Z} , figure 2-3. En effet, ce dernier est donné par l'équation suivante :

$$S(\bar{Z}) + \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\bar{U}} (U - \bar{U}) + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\bar{V}} (V - \bar{V}) + \sum_{k=1}^c \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{\bar{N}_k} (N_k - \bar{N}_k) = S(\bar{Z}) + \bar{w}^T (Z - \bar{Z}) \quad (\text{II.47})$$

Pour de petites perturbations, la fonction de disponibilité A représente la variation du second ordre du développement en série de $-S$ autour du point de référence défini par le couple de vecteurs (\bar{Z}, \bar{w}) .

On peut donc écrire A de la manière suivante dans ce cas:

$$A = -(Z - \bar{Z})^T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial Z_i \partial Z_j} \right)_{z=\bar{z}} (Z - \bar{Z}) \quad (\text{II.48})$$

L'entropie S d'une phase homogène étant concave, son hessien $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial Z_i \partial Z_j} \right)$ est symétrique défini négatif. On en déduit bien alors que A est positif. On retrouve ainsi le résultat local énoncé par Prigogine pour étudier la stabilité pour de petites perturbations [Glansdorff-1971]. Ainsi, la fonction de la disponibilité A est l'extension de ce développement à des grandes déviations par rapport à l'état d'équilibre.

Intéressons nous maintenant aux propriétés de la fonction de disponibilité pour une phase homogène stable:

Propriété 1.1.

$$\begin{aligned} \forall Z, \bar{Z} \in \Sigma \\ \begin{cases} A > 0, Z \neq \bar{Z} \\ A = 0, Z = \bar{Z} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

Preuve.

Cette propriété découle du fait que l'entropie d'une phase homogène stable est concave des variables extensives, ce qui implique que l'hyper-surface entropique se trouve sous son hyper-plan tangent en \bar{Z} .

Propriété 1.2.

$\forall Z, \bar{Z} \in \Sigma$, la fonction de disponibilité A est convexe en Z .

Preuve.

La dérivée seconde de A est positive et est donnée par :

$$\frac{d^2 A}{dZ^2} = -\frac{d^2 S}{dZ^2} \geq 0 \quad (\text{II.50})$$

Propriété 1.3.

$\forall Z, \bar{Z} \in \Sigma$, la fonction de disponibilité A est homogène de degré 1 par rapport à Z .

$$A(\lambda Z) = \lambda A(Z), \forall \lambda \text{ constante positive} \quad (\text{II.51})$$

Preuve.

$$\begin{aligned} A(Z) &= S(\bar{Z}) + \bar{w}^T (Z - \bar{Z}) - S(Z) = (\bar{w} - w)^T Z \\ \Rightarrow A(\lambda Z, \lambda \bar{Z}) &= (\bar{w} - w)^T \lambda Z = \lambda A(Z, \bar{Z}) \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

Propriété 1.4.

$\forall Z, \bar{Z} \in \Sigma$, il existe une fonction non négative $g_A(Z) = (\bar{w}(\bar{Z}) - w(Z))^T (Z' - \bar{Z})$, telle que la fonction de disponibilité A soit bornée supérieurement.

Preuve.

L'équation de la tangente à la fonction A passant par Z' , figure 2-4, est donnée par :

$$\left(\frac{\partial A(Z)}{\partial Z} \right)_{Z=Z'} (Z - Z') + A(Z', Z), \forall Z, \bar{Z}, Z' \in \Sigma \quad (\text{II.53})$$

La fonction de disponibilité est convexe par rapport à Z . Nous pouvons alors écrire :

$$A(Z) \geq \left(\frac{\partial A(Z, \bar{Z})}{\partial Z} \right)_{Z=Z'} (Z - Z') + A(Z', \bar{Z}), \forall Z, \bar{Z}, Z' \in \Sigma \quad (\text{II.54})$$

Cette inégalité est valable aussi pour \bar{Z} , nous pouvons alors réécrire l'équation (II.53) de la manière suivante :

$$\left(\frac{\partial A(Z)}{\partial Z} \right)_{Z=Z'} (\bar{Z} - Z') + A(Z', \bar{Z}) \leq 0, \forall \bar{Z}, Z' \in \Sigma \quad (\text{II.55})$$

D'après l'équation (II.46), nous avons alors :

$$\frac{\partial A(Z)}{\partial Z} = (\bar{w}(\bar{Z}) - w(Z))^T \quad (\text{II.56})$$

L'équation (II.55) devient alors :

$$(\bar{w}(\bar{Z}) - w(Z'))^T (Z - Z') + A(Z', \bar{Z}) \leq 0, \forall Z, \bar{Z}, Z' \in \Sigma \quad (\text{II.57})$$

Nous pouvons alors écrire :

$$A(Z') \leq (\bar{w}(\bar{Z}) - w(Z'))^T (Z' - \bar{Z}), \forall \bar{Z}, Z' \in \Sigma \quad (\text{II.58})$$

On obtient ainsi une fonction $g_A(Z)$ telle que :

$$0 \leq A(Z') \leq g_A(Z), \forall Z, \bar{Z} \in \Sigma \quad (\text{II.59})$$

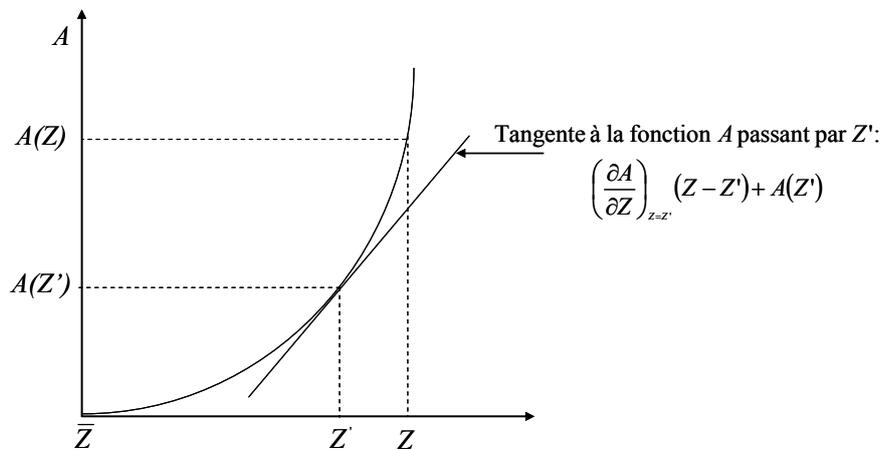


Figure 2-4. La fonction de disponibilité A et son plan tangent passant par Z' .

4.2. Concavité de la fonction d'entropie et utilisation de la disponibilité comme fonction de Lyapunov candidate

Afin d'utiliser la notion de disponibilité selon l'approche proposée par A. Alonzo et E. Ydstie [Alonso-1996 ; Ydstie-1997] et [Hangos-1999 ; Ruszkowski-2005] et celle récemment proposée par Hoang [Hoang-2009], pour la stabilisation des réacteurs parfaitement agités non isothermes, la dérivée temporelle de $A \left(\frac{dA(Z(t))}{dt} \right)$ doit être calculée et les conditions dans lesquelles $A(Z) = 0$ est satisfaite doivent être analysées.

Si on considère une phase homogène, son entropie $S(U, V, N_k)$ n'est pas strictement concave. Soit l'hyper-plan tangent à S au point d'équilibre \bar{Z} , défini par

$$\bar{w}^T = \left(\frac{1}{\bar{T}(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_k)} \quad \frac{\bar{p}(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_k)}{\bar{T}(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_k)} \quad - \frac{\bar{\mu}_k(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_k)}{\bar{T}(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_k)} \right).$$

Etant donnée que $T(U, V, N_k)$, $p(U, V, N_k)$ et $\mu_k(U, V, N_k)$ sont des fonctions homogènes de degré zéro de (U, V, N_k) , nous avons alors :

$$\forall \bar{Z}(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_k) \in \Sigma \text{ et } \forall \lambda \text{ constante positive}$$

$$\begin{cases} T(\lambda \bar{U}, \lambda \bar{V}, \lambda \bar{N}_i) = T(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_i) \\ p(\lambda \bar{U}, \lambda \bar{V}, \lambda \bar{N}_i) = p(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_i) \\ \mu_i(\lambda \bar{U}, \lambda \bar{V}, \lambda \bar{N}_i) = \mu_i(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_i) \end{cases} \quad (\text{II.60})$$

Une conséquence directe de l'équation (II.60) est que la condition $A(Z)=0$ n'est pas seulement vérifiée pour l'état d'équilibre $\bar{Z}(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_k)$, mais aussi pour tous les points $\bar{Z}_i(\bar{U}_i, \bar{V}_i, \bar{N}_{ki}) \in \Sigma$, satisfaisant les conditions données par l'équation (II.60) [Bahroun-2010]. Ainsi la disponibilité A s'annule sur un sous espace de dimension (c-1) dans l'espace d'état Σ .

Afin d'assurer la stricte concavité de l'hyper-surface entropique et par conséquent le fait que la condition $A(Z)=0$ doit être uniquement vérifiée pour le point stationnaire défini par $\bar{Z}(\bar{U}, \bar{V}, \bar{N}_k)$, nous devons imposer une contrainte sur les variables extensives comme par exemple :

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \text{constante} \\ V = \text{constante} \\ N_k = \text{constante} \\ N(\text{nombre de mole total}) = \text{constante} \\ m(\text{masse totale}) = \text{constante} \end{array} \right. \quad (\text{II.61})$$

Dans ce cas il sera possible d'utiliser la disponibilité pour la stabilisation.

Exemple

Soit une fonction F de classe C^1 définie de R_+^2 dans R_+ . F est homogène de degré 1 par rapport à (x, y) :

$$\begin{aligned} \forall (x, y) \in R_+^2 \\ F(x, y) = \frac{xy}{x+y} \end{aligned} \quad (\text{II.62})$$

L'équation du plan tangent à cette fonction en un point défini par $Z_T = (\bar{x}, \bar{y})$ est :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{Z_T} (x - \bar{x}) + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{Z_T} (y - \bar{y}) + F(\bar{x}, \bar{y}) \quad (\text{II.63})$$

Soit :

$$w_1(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{Z_T} = \frac{y^2}{(x+y)^2} \quad (\text{II.64})$$

$$w_2(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{Z_T} = \frac{x^2}{(x+y)^2} \quad (\text{II.65})$$

On peut facilement montrer que w_1 et w_2 sont des fonctions homogènes de degré zéro de (x, y) .

La distance entre la fonction F et son plan tangent au point $Z_T = (\bar{x}, \bar{y})$ est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} D(x, y) &= F(\bar{x}, \bar{y}) + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{Z_T} (x - \bar{x}) + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{Z_T} (y - \bar{y}) - F(x, y) \\ &= \left(\frac{\bar{y}}{\bar{x} + \bar{y}}\right)^2 x + \left(\frac{\bar{x}}{\bar{x} + \bar{y}}\right)^2 y - \frac{xy}{x+y} \end{aligned} \quad (\text{II.66})$$

Ainsi nous pouvons vérifier que :

$$\begin{cases} D(\bar{x}, \bar{y}) = 0 \\ D(\lambda\bar{x}, \lambda\bar{y}) = 0, \forall \lambda \text{ constante positive} \end{cases} \quad (\text{II.67})$$

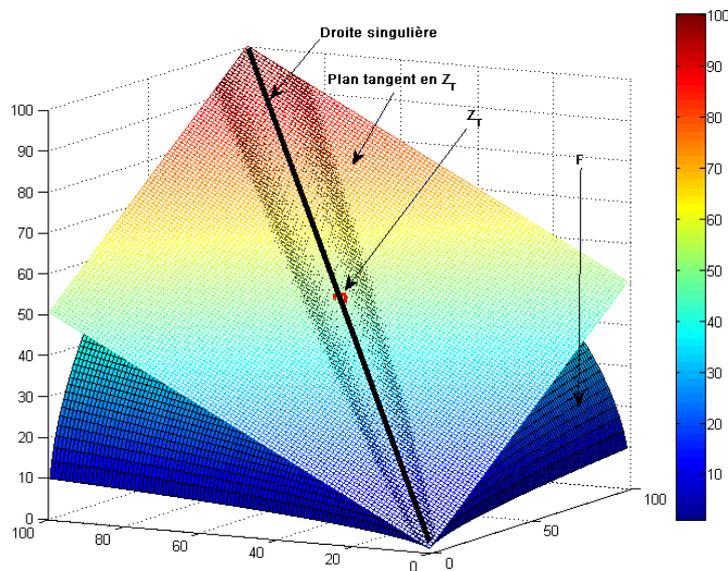


Figure 2-5. La fonction F et son plan tangent en Z_T .

La figure 2-5 présente la surface de la fonction F et son plan tangent en Z_T . On remarque bien qu'il existe une infinité de points à tangente commune vérifiant :

$$\frac{y}{\bar{y}} = \frac{x}{\bar{x}} = \lambda \quad (\text{II.68})$$

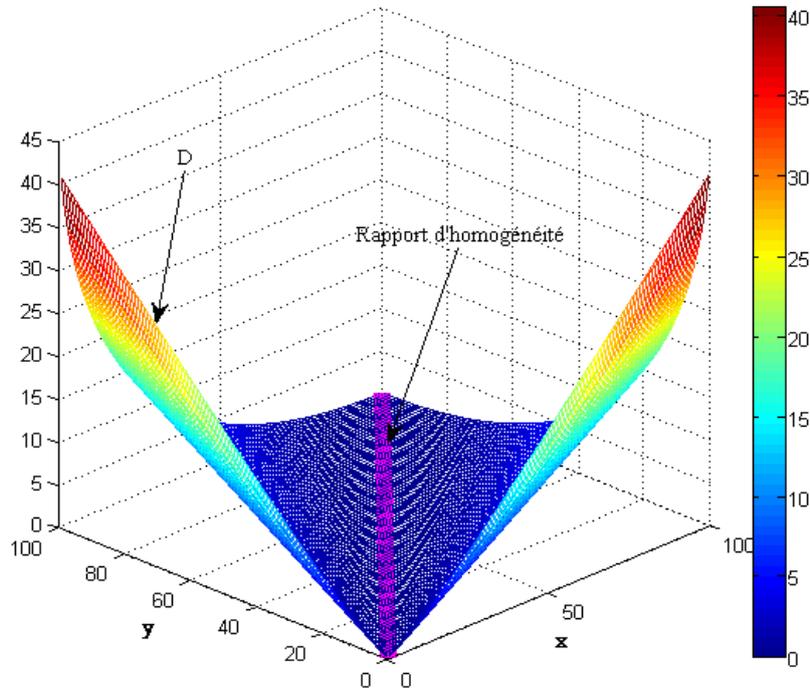


Figure 2-6. Evolution de la fonction D , distance entre F et son plan tangent en Z_T

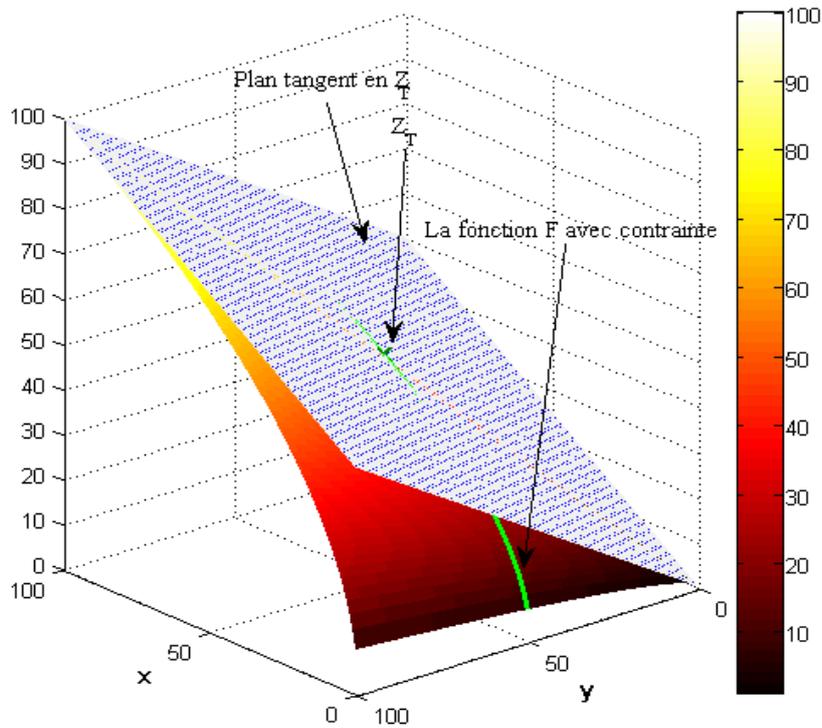


Figure 2-7. Stricte concavité de la fonction F avec une contrainte de type (II.61) ($y = \text{constante}$, courbe verte).

Par conséquent, l'ensemble des points à tangente commune vérifiant $D(x, y) = 0$ est une droite telle que:

$$y = \frac{\bar{y}}{\bar{x}} x, \forall \bar{x} \neq 0 \quad (\text{II.69})$$

La figure 2-6 présente la surface de la fonction D qui représente la distance entre la fonction F et son plan tangent en Z_T . On remarque que cette fonction s'annule bien pour une droite vérifiant l'équation (II.69).

Dans le but de rendre la fonction F strictement concave et par conséquent pour que la fonction D s'annule pour un seul point $Z_T = (\bar{x}, \bar{y})$, nous imposons une contrainte de type (II.61) ($y = \text{constante}$). Ainsi, la fonction F se restreint à la courbe verte et par conséquent D s'annule seulement pour Z_T , figure 2-7.

Nous avons vu que si une contrainte de type (II.61) est imposée au système, l'utilisation de la fonction de disponibilité devient possible. Intéressons nous maintenant au calcul de $\frac{dA}{dt}$.

On considère d'abord que A est de classe C^1 . Etant donnée que la fonction de disponibilité est homogène de degré 1 de Z et en utilisant l'équation de Gibbs donnée par l'équation (II.14), la différentielle totale exacte de A est donnée par :

$$dA = dU \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T} \right) + dV \left(\frac{\bar{p}}{\bar{T}} - \frac{p}{T} \right) - \sum_{k=1}^c dN_k \left(\frac{\bar{\mu}_k}{\bar{T}} - \frac{\mu_k}{T} \right) \quad (\text{II.70})$$

Dans le cas où on veut utiliser explicitement l'entropie, l'équation (II.70) peut être réécrite de la manière suivante :

$$dA = \frac{dU}{\bar{T}} + \frac{\bar{p}}{\bar{T}} dV - \sum_{k=1}^c \frac{\bar{\mu}_k}{\bar{T}} dN_k - dS \quad (\text{II.71})$$

Ainsi pour calculer $\frac{dA}{dt}$, nous devons calculer les bilans relatifs aux variables U , V et N_k ainsi que ceux relatifs à la variable S , si l'équation (II.71) est utilisée.

Dans la suite de ce manuscrit nous allons adopter la forme donnée par l'équation (II.70) pour le calcul de $\frac{dA}{dt}$.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord rappelé les principaux résultats concernant la stabilité thermodynamique des points d'équilibres des systèmes isolés simples. Cette étude peut être élargie aux systèmes simples proches de l'équilibre en appliquant le principe de l'état d'équilibre local [De Groot-1962 ; Bird-2002]. Nous avons vu par la suite qu'une fonction peut être définie pour l'étude de stabilité des systèmes loin de l'équilibre: *la fonction de disponibilité thermodynamique*. Enfin, sous certaines hypothèses, nous avons montré que cette fonction joue le rôle d'une fonction candidate de Lyapunov.

Nous allons utiliser cette fonction par la suite pour la synthèse de lois de commande stabilisantes non linéaires pour le contrôle d'un mini-réacteur intensifié continu de type slurry (chapitre 4) et pour le contrôle d'un réacteur semi fermé (chapitre 5). La réaction d'hydrogénation catalytique de l'o-crésol sera utilisée pour illustrer notre démarche.

3 – Modélisation des réacteurs catalytiques triphasiques gaz-liquide-solide

Le développement des procédés catalytiques impose une modélisation aussi précise que possible afin de limiter les expériences pilotes longues et coûteuses. Cette modélisation nécessite une connaissance approfondie des différents phénomènes intervenant dans une réaction catalytique.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord étudier les différents phénomènes intervenant dans une réaction catalytique gaz-liquide-solide. Nous allons par la suite présenter un rappel concernant la modélisation des réacteurs idéaux qui nous servira de base pour la modélisation des réacteurs catalytiques triphasiques. Nous développerons ensuite deux modèles dynamiques : un modèle pour un réacteur catalytique triphasique continu intensifié et un modèle pour un réacteur catalytique triphasique semi fermé. Les modèles sont développés pour permettre le suivi du comportement dynamique de chacun des deux réacteurs. Ceci permettra donc d'avoir de meilleures prédictions du comportement des deux systèmes et une étude plus efficace pour leur contrôle.

1. Etude des réactions catalytiques gaz-liquide-solide

L'industrie chimique utilise largement les réactions catalytiques polyphasiques (hydrogénation, oxydation, etc...). Pour ce type de réactions, l'activité et la sélectivité du catalyseur résultent du couplage entre l'hydrodynamique du réacteur, les phénomènes de transfert de matière et de chaleur (externe et interne au grain du catalyseur) et l'acte catalytique lui-même.

Il existe plusieurs types de réacteurs multiphasiques : les réacteurs slurry, les réacteurs à lit fixe, les réacteurs à lit fluidisé, les réacteurs à lit mobile, etc. Le choix d'un type de réacteur dépend des contraintes imposées par le système réactionnel à savoir : taille des particules, intensité des échanges thermiques, nécessité de mélangeage, nature du mélange réactionnel, etc. Le système multiphasique auquel on s'intéresse est le réacteur catalytique triphasique gaz-liquide-solide agité.

Un réacteur catalytique triphasique est un système dans lequel un gaz et un liquide sont mis en contact avec un solide poreux servant de support catalytique. Dans la plupart des applications, la réaction se produit entre un gaz dissous et un réactif en phase liquide à la surface du catalyseur supporté par les grains poreux [Ramachandran-1983].

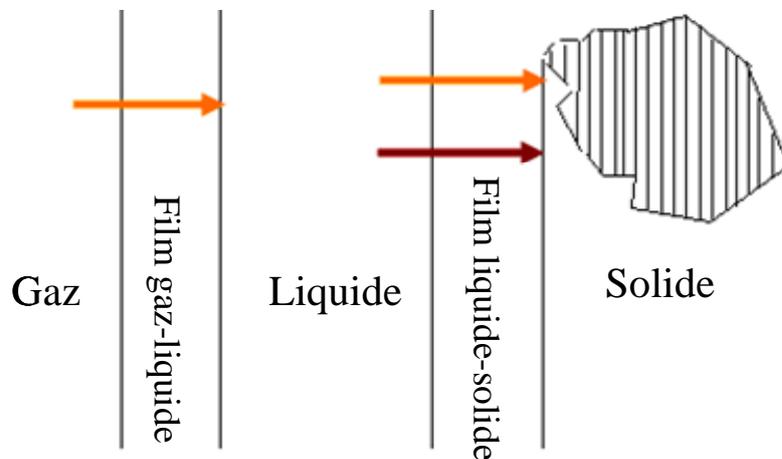


Figure 3-1. Réaction catalytique triphasique [Bahroun¹-2009].

Les réactions catalytiques triphasiques gaz-liquide-solide sont caractérisées par la nécessité de réaliser le transfert des différents réactifs depuis leur phase d'origine, gaz ou liquide, jusqu'aux sites réactionnels dans les pores du catalyseur, figure 3.1, où se réalise le véritable acte catalytique. Le transfert des produits formés est ensuite réalisé dans le sens opposé.

1.1. Description des différentes étapes de transfert

Une réaction pour un système triphasique peut être représentée par un schéma de réaction de type $A_g + \nu_B B_l \rightarrow \text{Produit}$. Généralement, le réactif A est présent dans la phase gazeuse et le réactif B est présent dans la phase liquide. La réaction se produit dans les pores du catalyseur.

Différentes étapes doivent se produire afin que le réactif A soit converti en produit. Pour atteindre la surface externe de la particule du catalyseur, le réactif A doit surmonter d'abord les résistances de transfert à l'interface gaz-liquide. Une fois le réactif A dissous dans la phase liquide, il doit surmonter ensuite les résistances de transfert liquide-solide résultant de la couche limite entourant les particules du catalyseur.

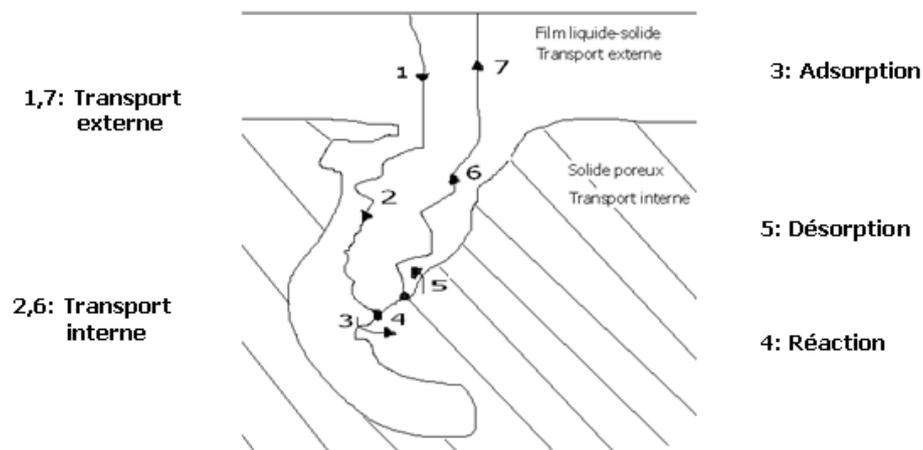


Figure 3-2. Etapes d'une réaction catalytique hétérogène [Villermoux-1995].

Si on considère le cas d'un catalyseur déposé sur un support poreux, l'acte catalytique proprement dit a lieu sur des sites de la surface interne des pores. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes en série, figure 3.2 [Villermoux-1995] :

- 1) Le transport externe : diffusion à travers la couche limite entourant les particules du solide ;
- 2) Le transport interne : diffusion au sein du solide poreux ;
- 3) Adsorption des réactifs ;
- 4) Réaction chimique ;
- 5) Désorption des produits ;
- 6) Le transport interne : diffusion au sein du solide poreux des produits ;
- 7) Le transport externe : diffusion à travers la couche limite entourant les particules du solide des produits.

La connaissance précise des régimes d'écoulement est un facteur clef pour le fonctionnement d'un réacteur gaz-liquide-solide, car ils jouent un rôle très important sur leurs performances. En effet, les paramètres hydrodynamiques, les rétentions des phases et les coefficients de transfert de matière et de chaleur sont fortement liés au régime d'écoulement.

1.2. Rétentions de phases

Un réacteur gaz-liquide-solide est constitué de trois phases. On peut ainsi définir un volume ou un ratio de volume (rétention) pour chacune de ces trois phases.

1.2.1. Rétention gazeuse

La rétention gazeuse est un paramètre de conception et de conduite fondamental pour un grand nombre de procédés industriels impliquant les systèmes gaz-liquide-solide. Cette rétention de gaz peut être définie comme le rapport du volume de gaz au volume du réacteur :

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V} \quad (\text{III.1})$$

L'évolution de la rétention gazeuse est différente d'un système à l'autre. On trouve dans la littérature plusieurs travaux qui étudient la rétention de gaz en fonction des conditions opératoires [Chern-1984 ; Fan-1985].

1.2.2. Rétention liquide

La rétention liquide est définie par le rapport du volume de la phase liquide au volume du réacteur :

$$\varepsilon_l = \frac{V_l}{V} \quad (\text{III.2})$$

Dans les systèmes gaz-liquide-solide, les rétentions gazeuse, liquide et solide vérifient la relation suivante :

$$\varepsilon_g + \varepsilon_l + \varepsilon_s = 1 \quad (\text{III.3})$$

Où ε_s représente la rétention solide.

1.3. Transfert de matière

La modélisation du fonctionnement d'un réacteur en régime quelconque où il faut tenir compte du couplage diffusion/réaction, requiert la connaissance de tous les paramètres qui entrent en jeu. En raison de l'importance des étapes de transfert de matière sur le déroulement de la réaction, une étude précise de ces étapes est donc essentielle.

1.3.1. Absorption et transfert de matière gaz-liquide

L'absorption est un procédé physico-chimique présentant un aspect thermodynamique (équilibres liquide-gaz) et cinétique (transfert de matière).

1.3.1.1. Modélisation de l'équilibre liquide-gaz

La solubilisation d'un gaz dans un liquide est la résultante d'un ensemble de forces électrostatiques s'exerçant entre le soluté et la solution. Plus ces forces d'attraction sont importantes, plus la solubilité est grande.

Étant donné que la dissolution du gaz obéit à la relation d'équilibre de HENRY, la concentration de l'espèce soluble dans le liquide, notée C_{Al}^* , est donnée par la relation suivante lorsque les deux phases liquide et gaz sont à l'équilibre :

$$C_{Al}^* = \frac{P^*}{He} \quad (\text{III.4})$$

L'équilibre thermodynamique liquide-gaz est fortement dépendant de la température. Ainsi, la variation de la constante de HENRY He avec la température est donnée par la relation suivante :

$$He = h_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{abs}}{RT}\right) \quad (\text{III.5})$$

1.3.1.2. Modélisation du transfert de matière gaz-liquide

Le coefficient volumique de transfert de matière joue un rôle important dans le déroulement de la réaction et par conséquent représente un paramètre clé à prendre en considération pour la modélisation des réacteurs.

Plusieurs modèles ont été développés pour représenter le transfert de matière gaz-liquide. Nous pouvons citer : le modèle du double film, proposé par [Lewis-1924] et le modèle de la pénétration de Higbie [Higbie-1935]. Le modèle du double film est le plus utilisé dans la littérature. Nous allons donc nous intéresser par la suite à ce modèle.

Lewis et Whitman [Lewis-1924] ont considéré qu'il existe, dans chaque phase au voisinage de l'interface, un film immobile dans lequel se localise une résistance au transfert de matière par diffusion moléculaire (figure 3-3). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- le régime est permanent (les profils diffusifs sont établis) ;
- les phases sont parfaitement mélangées à l'extérieur du double film ;
- le transfert de matière est purement diffusif dans le film ;
- les phases liquide et gazeuse sont en équilibre thermodynamique à l'interface.

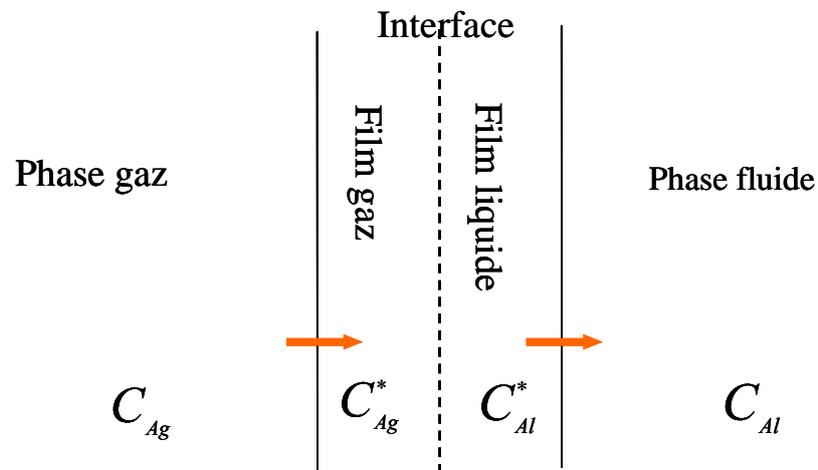


Figure 3-3. Modèle du double film.

Si on considère une réaction de type $A + \nu_b B \rightarrow \text{Produit}$, telle que l'hydrogénation de l'ortho-crésol, le transfert de matière du réactif A en phase gaz vers la phase liquide est exprimé par les équations suivantes où les flux sont exprimés par unité de volume de réacteur :

- A l'interface gaz-liquide (coté gaz) :

$$\varphi_g = k_g a (C_{Ag} - C_{Ag}^*) \quad (\text{III.6})$$

- A l'interface gaz-liquide (coté liquide) :

$$\varphi_l = k_l a (C_{Al}^* - C_{Al}) \quad (\text{III.7})$$

Les coefficients de transfert de matière gaz-liquide $k_l a$ et $k_g a$ sont souvent obtenus par corrélations de données expérimentales sous forme de relation entre nombres sans dimension [Hichri-1990].

1.3.2. Transfert de matière liquide-solide

Le transfert de matière liquide-solide est composé de deux étapes : une étape de transport externe et une de transport interne (les termes externe et interne s'expriment par rapport au grain de catalyseur).

1.3.2.1. Transport externe

Pour atteindre la surface externe de la particule du catalyseur, le réactif dissous dans la phase liquide doit surmonter les résistances de transfert de matière liquide-solide résultant de la couche limite entourant les particules du catalyseur. Ainsi, on peut définir un flux de matière par unité de volume caractérisant le transfert de matière d'un réactif A traversant le film liquide-solide par:

$$\varphi_s = k_{ls} a_{ls} (C_{Al} - C_{As}) \quad (\text{III.8})$$

Le coefficient de transfert de matière liquide-solide $k_{ls} a_{ls}$ est souvent obtenu par corrélations de données expérimentales sous forme de relation entre nombres sans dimension [De Toledo-2001 ; Nienow-1975].

1.3.2.2. Transport interne

L'acte catalytique proprement dit a lieu sur des sites de la surface interne des pores. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes en série décrites dans le paragraphe 1.1. Dans ce travail, on supposera une concentration uniforme dans les pores du catalyseur, l'étape de diffusion étant prise en compte dans le coefficient de transfert k_{ls} (III.8).

1.4. Transfert de chaleur

Les mécanismes de transfert de chaleur dépendent fortement de la température. Le transfert de chaleur dans un milieu réactionnel peut se faire selon différentes méthodes : convection, conduction, rayonnement.

Le transfert de chaleur par convection se fait généralement entre deux phases de natures différentes. La convection intervient, par exemple, à la surface de séparation entre un solide et un fluide (liquide ou gaz), ou aussi bien, à la surface libre entre un liquide et un gaz.

Le transfert de chaleur représente un débit de chaleur, c'est à dire une quantité de chaleur transmise par unité de temps. Il a donc la dimension d'une puissance et s'exprime en Watt. La Loi de NEWTON donne la puissance échangée entre une surface S de température T et un fluide de température T_f :

$$\varphi_c = hS(T - T_f) \quad (\text{III.9})$$

Où h représente le coefficient d'échange superficiel entre le fluide et la surface S .

La relation (III.9) est analogue dans son principe à celles utilisées en transfert de matière (relation (III.7) ou (III.8)).

1.5. Modèles cinétiques en catalyse hétérogène

La vitesse d'une réaction chimique est une fonction d'état, qui s'exprime en fonction de la composition locale et instantanée du mélange réactionnel et des variables d'état physiques [Villermaux-1995]. L'établissement d'un modèle cinétique représentatif constitue une phase importante dans le développement d'un procédé et la mise au point d'un modèle de réacteur [Froment-1990].

La détermination de la cinétique d'une réaction catalytique fait intervenir un grand nombre de paramètres. Considérons le cas d'une réaction irréversible simple représentée par l'équation suivante :



La cinétique de la réaction peut être présentée sous la forme d'un modèle simple de type puissance totalement empirique [Biardi-1999 ; Madon-1978] :

$$R = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (\text{III.11})$$

Cependant la littérature concernant les hydrogénations catalytiques montre que ce type de corrélation est assez rare [Salmi-2000 ; Julcour-1999 ; Hichri-1990; Zwicky-1978]. En effet, les auteurs parviennent, dans leurs équations cinétiques, à tenir compte des processus d'adsorption à l'aide de modèles cinétiques décrivant de façon plus réaliste les processus élémentaires de catalyse hétérogène : il s'agit du modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD. Ce type de modèle tient compte du fait que la réaction a lieu entre plusieurs espèces, dont l'une au moins est adsorbée sur les sites catalytiques et que l'étape la plus lente contrôle le processus global.

Nous retenons pour la suite de ce travail, la modèle cinétique proposée par Hichri [Hichri-1990] pour l'hydrogénation catalytique de l'o-crésol donné par l'équation suivante :

$$R = k \frac{K_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A)(1 + K_B C_B)} \quad (\text{III.12})$$

A noter que la variation de la constante de vitesse k avec la température du catalyseur est donnée par la relation d'Arrhenius. K_A et K_B , les constantes d'adsorption à l'équilibre, évoluent exponentiellement en fonction de la température. Ces constantes sont invoquées dans les mécanismes de type LANGMUIR-HINSHELWOOD qui incluent les étapes élémentaires d'adsorption.

Dans ce travail, on s'intéresse à la modélisation et commande d'un réacteur catalytique triphasique semi fermé et d'un réacteur catalytique triphasique intensifié tubulaire de type slurry tels que le RAPTOR®. Généralement, les réacteurs tubulaires, en raison de leur géométrie, sont représentés par des équations aux dérivées partielles (EDP) non linéaires dont l'état dépend à la fois de l'espace et du temps [De Toledo-2001].

L'approche couramment utilisée pour résoudre des problèmes de commande de ce type d'équations est de discrétiser spatialement par une méthode d'approximation d'équations ou de solutions des EDP, afin d'obtenir un système d'équations différentielles ordinaires (EDO) voire un système d'équation algèbro-différentiel et ainsi pouvoir exploiter numériquement le modèle et appliquer par la suite des commandes en dimension finie [Melo-2009; Ding-2009].

La présence d'un système d'agitation performant et la nature tubulaire du RAPTOR®, nous ont guidé vers le choix d'une modélisation de l'écoulement dans le réacteur par une association en série de J réacteurs parfaitement agités continus avec un effet de rétro-mélange, selon une démarche habituelle en génie des procédés [Choulak-2004]. Nous approximations donc le système de dimension infinie de départ par un système de dimension finie.

Nous allons nous intéresser donc par la suite à la modélisation des réacteurs parfaitement agités qui représentent la base des modèles développés dans ce travail.

2. Etude et modélisation des réacteurs parfaitement agités

Les réacteurs idéaux sont des configurations d'écoulement simples, où les conditions hydrodynamiques et physiques sont supposées idéalisées et bien déterminées. Le réacteur parfaitement agité que nous utilisons est tel que les variables d'état qui le décrivent sont uniformes d'où la terminologie d'agitation parfaite.

Ces configurations idéales permettent d'approcher le fonctionnement des réacteurs industriels et de comprendre l'influence des paramètres critiques pour leur fonctionnement. En outre, les réacteurs idéaux constituent la base des modèles utilisés pour décrire des

réacteurs réels en les représentant comme des associations de réacteurs idéaux. C'est cette façon de faire que nous appliquons dans ce travail.

La modélisation du comportement dynamique d'un réacteur consiste en l'établissement d'équations de bilan d'énergie et de matière. Nous nous intéressons dans cette partie à la modélisation des réacteurs parfaitement agités continu (RPAC) et à celle des réacteurs semi fermés uniformes (« semi-batch reactor » en anglais). Ces exemples sont tirés du livre de Villiermaux [Villiermaux-1995].

2.1. Bilan de matière dans les réacteurs chimiques

Considérons un volume V siège d'une transformation chimique, et un constituant A_k . La conservation de la matière exige qu'à chaque instant existe la relation suivante :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Flux de } A_k \\ \text{entrant} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Débit de} \\ \text{production } A_k \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Flux de } A_k \\ \text{sortant} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Débit} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{de } A_k \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Débit} \\ \text{de consommation} \\ \text{de } A_k \end{array} \right)$$

Les équations ont été écrites pour la première fois de manière systématique par Damköhler en 1936 et citées par Villiermaux [Villiermaux-1994].

Nous allons appliquer la relation décrite précédemment aux réacteurs parfaitement agités continu (RPAC) et aux réacteurs semi fermés parfaitement agités.

2.1.1. Bilan de matière dans les RPAC

Le RPAC se caractérise par un état instantané du mélange réactionnel supposé homogène parfaitement uniforme dans tout le volume, figure 3-4. Cet état d'agitation parfaite est représenté par la présence de l'agitateur qui peut correspondre à un agitateur réel ou n'être qu'un symbole dans le cadre de la modélisation d'un réacteur réel par agencement de RPAC.

L'uniformité de composition et de température et le fait que le débit de transformation chimique du réactif A_k soit le même en tous points du volume réactionnel V , permet d'écrire le bilan de matière instantané comme suit :

$$F_{ke} + v_k VR = F_{ks} + \frac{dN_k}{dt} \quad (\text{III.13})$$

Où :

- F_{ke} : flux molaire d'entrée du réactif A_k (mole/s) ;
- F_{ks} : flux molaire de sortie du réactif A_k (mole/s) ;

- V : Volume du réacteur (m^3) ;
- N_k : nombre de moles du réactif A_k (mole) ;
- R : vitesse de réaction chimique ($\text{mole}/\text{m}^3/\text{s}$) ;
- ν_k est le coefficient stœchiométrique de l'espèce k . Ce coefficient est signé : il est positif pour un produit et négatif pour un réactif.

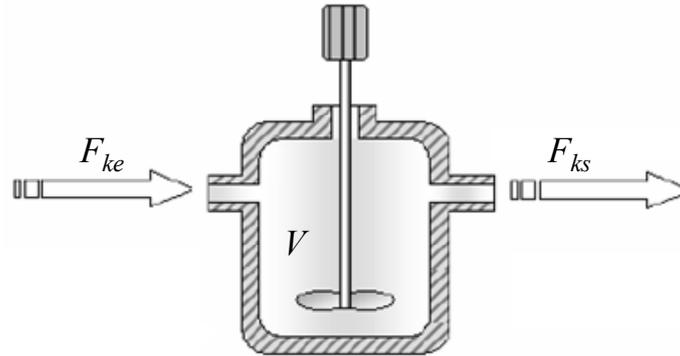


Figure 3-4. Réacteur parfaitement agité continu

Si on se place dans le cadre d'une réaction en phase homogène $A \xrightarrow{R} \text{produit}$ et si on considère que le volume du réacteur V ainsi que le débit volumique sont constants, l'équation (III.13) peut être alors réécrite ainsi pour le constituant A :

$$qC_{A0} - VR = qC_A + V \frac{d(C_A)}{dt} \quad (\text{III.14})$$

Où :

- q : débit volumique de liquide (exprimé en m^3/s) ;
- C_{A0} : concentration du réactif A à l'entrée (exprimé en mole/m^3) ;
- C_A : concentration du réactif A dans le réacteur (exprimé en mole/m^3) ;

2.1.2. Bilan de matière dans les réacteurs semi fermés parfaitement agités

Le réacteur semi-fermé est un dispositif extrêmement utilisé dans l'industrie de la chimie fine en particulier. Certains réactifs sont introduits en cours de réaction à partir d'un contenu initial du réacteur, figure 3-5.

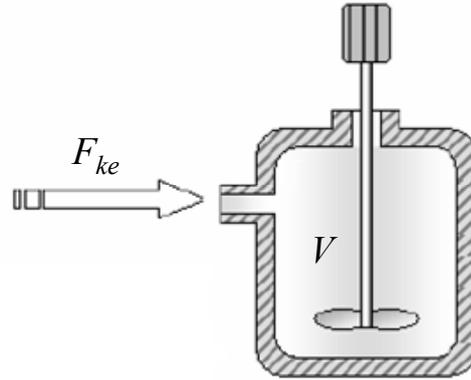


Figure 3-5. Réacteur semi fermé uniforme.

Soit F_{ke} le flux molaire d'un réactif A_k ajouté en cours de réaction. Le bilan de matière instantané est donné par l'équation suivante :

$$F_{ke} + v_k VR = \frac{dN_k}{dt} \quad (\text{III.15})$$

Si on se place dans le cadre d'une réaction en phase liquide $A \xrightarrow{R} \text{produit}$, l'équation (III.15) peut être alors réécrite comme suit pour le réactif A :

$$q_e C_{A0} - VR = \frac{d(V C_A)}{dt} \quad (\text{III.16})$$

2.2. Bilan d'énergie dans les réacteurs chimiques

La modélisation du comportement dynamique d'un réacteur nécessite aussi l'établissement d'équations de bilan d'énergie. En effet, un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger avec le milieu extérieur.

Les bilans énergétiques relient la chaleur dégagée ou absorbée par les réactions chimiques et les échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

Si l'on considère, par exemple, un réacteur ouvert en régime quelconque, figure 3.4, en application du premier principe de la thermodynamique, le bilan énergétique exprime que la quantité d'énergie à l'entrée du réacteur (énergie transportée par le mélange, travail des forces de pression...) est égale à la quantité d'énergie sortante augmentée de la quantité d'énergie interne s'accumulant dans le réacteur.

Dans les flux d'entrée/sortie, le flux d'énergie interne se regroupe avec celui qui résulte du travail des forces de pression pour donner les flux d'enthalpie transportés par le mélange à

l'entrée et à la sortie [Villiermaux-1995]. En négligeant les énergies cinétique et potentielle des flux de matière en mouvement, le bilan d'énergie s'écrit :

$$\underbrace{\dot{\omega}}_{\substack{\text{puissance non thermique} \\ \text{reçu de l'extérieur}}} + \underbrace{\dot{Q}}_{\substack{\text{puissance thermique} \\ \text{reçu de l'extérieur}}} = \underbrace{F_s h_s}_{\substack{\text{flux} \\ \text{d'enthalpie} \\ \text{sortant}}} - \underbrace{F_e h_e}_{\substack{\text{flux} \\ \text{d'enthalpie} \\ \text{entrant}}} + \underbrace{\frac{dU}{dt}}_{\substack{\text{accumulation} \\ \text{d'énergie interne} \\ \text{dans le réacteur}}} + \underbrace{P_{\text{ext}} \frac{dV}{dt}}_{\substack{\text{travail l de force} \\ \text{de pression vis à vis} \\ \text{du milieu extérieur}}} \quad (\text{III.17})$$

Où :

- \dot{Q} : puissance thermique reçue par le réacteur de la part du milieu extérieur (W) ;
- $\dot{\omega}$: puissance non thermique reçue par le réacteur soit sous forme mécanique (agitation) électrique... (W) ;
- F_e et F_s : flux molaire respectivement d'entrée et de sortie (mole/s) ;
- h_e et h_s : enthalpie molaire respectivement d'entrée et de sortie (J/mole) ;
- U : énergie interne (Joule) ;
- V : volume (m^3) ;
- p_{ext} : pression extérieure (Pa).

2.2.1. Bilan d'énergie dans les RPAC

Si on considère un RPAC double enveloppé (avec une double enveloppe à la température T_j), figure 3-6, à pression p constante $=p_{\text{ext}}$, l'équation (III.17) peut être réécrite ainsi compte tenu de la définition de l'enthalpie $H = U + pV$:

$$\dot{\omega} + \dot{Q} = F_s h_s - F_e h_e + \frac{dH}{dt} \quad (\text{III.18})$$

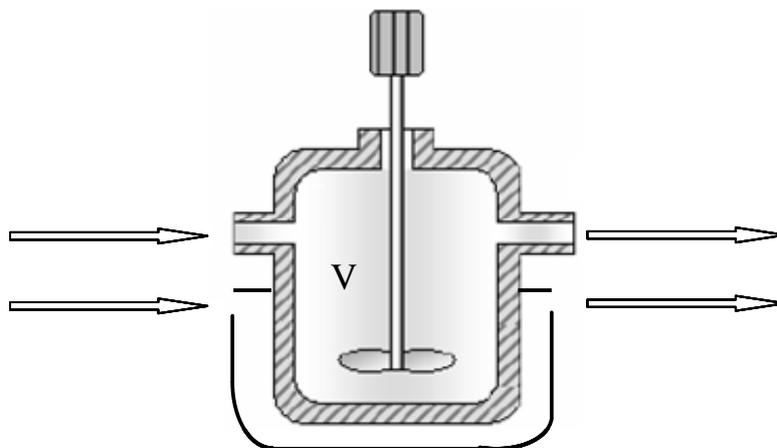


Figure 3-6. RPAC double enveloppé.

Si on se place dans le cadre d'une réaction en phase liquide $A \xrightarrow{R} \text{produit}$, étant donné que le mélange de sortie a la même composition et la même température que dans le réacteur et tenant compte du bilan de matière décrit par l'équation (III.13), l'équation (III.18) peut être réécrite comme suit compte tenu du fait que et dans l'hypothèse où la capacité calorifique c_p du milieu est supposée constante (pour les détails de calcul nous renvoyons le lecteur à [Villermoux- 1995]) :

$$\dot{Q} = h_j S (T_j - T) = (q_e \rho c_p) (T - T_e) + VR \Delta_r H + V (\rho c_p) \frac{dT}{dt} \quad (\text{III.19})$$

Où :

- T_e : température du réactif A à l'entrée (K) ;
- T : température du réactif A dans le réacteur (K) ;
- T_j : température du fluide dans le caloporteur (K) ;
- c_p : capacité calorifique massique à pression constante (J/K/kg), supposé constante ;
- ρ : masse volumique du liquide A (Kg/m³), supposé constante ;
- $\Delta_r H$: enthalpie de réaction (J/mole) ;
- h_j : coefficient de transfert de chaleur global avec la double enveloppe (W/K/m²) ;
- S : surface d'échange (m²).

2.2.2. Réacteur semi-fermé parfaitement agité : bilan d'énergie

Considérons un réacteur semi fermé double enveloppé (double enveloppe de température T_j) siège d'une réaction en phase liquide, figure 3.7, à la pression constante $= p_{ext}$. En tenant compte du bilan de matière décrit par l'équation (III.15), l'équation (III.17) peut être réécrite ainsi compte tenu du fait que $F_s = 0$ et $\dot{\omega} = 0$ dans l'hypothèse où $c_p = \text{Cte}$:

$$\dot{Q} = h_{de} S (T_j - T) = (q_e \rho c_p) (T - T_e) + VR \Delta_r H + (V \rho c_p) \frac{dT}{dt} \quad (\text{III.20})$$

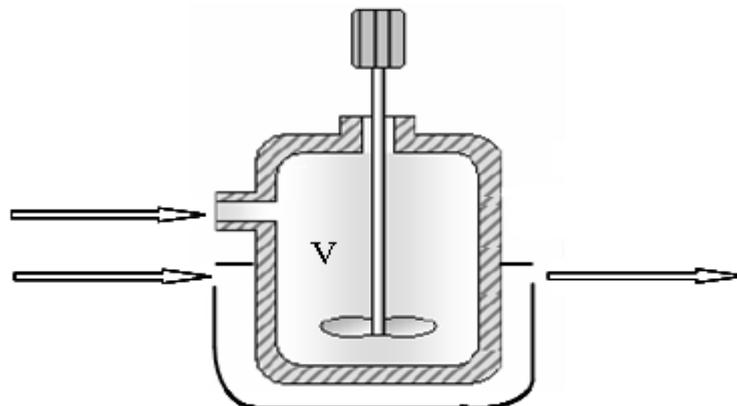


Figure 3-7. Réacteur semi fermé double enveloppé.

Les réacteurs idéaux permettent d'approcher le fonctionnement des réacteurs industriels. Leurs modèles constituent la base pour la description du comportement dynamique des réacteurs plus complexes tels que les réacteurs catalytiques tri-phasiques.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à la modélisation d'un réacteur catalytique triphasique intensifié continu de type slurry et à la modélisation d'un réacteur catalytique triphasique semi fermé.

3. Modélisation d'un réacteur slurry catalytique triphasique intensifié continu

L'objectif de cette partie est de proposer un modèle dynamique d'un réacteur catalytique triphasique continu intensifié de type slurry, tels que le RAPTOR®, acronyme de « **R**éacteur **A**gité **P**olyvalent à **T**ransfert **O**ptimisé **R**ectiligne », récemment développé par la société AETGROUP. Ce réacteur est particulièrement efficace pour faire face aux limitations de transfert de masse au cours de réactions catalytiques triphasiques en raison de son système d'agitation très efficace. Il est également bien adapté aux processus d'intensification avec des pressions et des conditions de température extrêmes (jusqu'à 300 °C et 250 bar), ce qui permet d'accomplir des réactions complètes avec un temps de séjour de quelques minutes seulement. Ce modèle est développé pour permettre le suivi du comportement dynamique du réacteur. Ceci permettra donc d'avoir de meilleures prédictions du comportement du système et une étude plus efficace pour le contrôle de ce type de réacteur. Une étude de sécurité basée sur le modèle développé est aussi présentée à la fin de cette partie [Li-2010].

3.1. Principe du modèle

Le modèle est utilisé pour décrire le comportement dynamique d'un réacteur triphasique continu intensifié tel que le RAPTOR®, au cours de l'hydrogénation catalytique en phase liquide de l'ortho-crésol à l'aide d'un catalyseur nickel déposé sur silice (Ni/SiO_2), réaction prise comme exemple pour illustrer notre démarche. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



Dans la suite, A désigne l'hydrogène, B l'o-crésol et C le méthylcyclohexanone.

Les réactions d'hydrogénation sont largement utilisées en milieu industriel. Le développement de modèles efficaces et fiables pour les réacteurs triphasiques est toujours une tâche difficile car cela implique la modélisation de nombreux aspects à savoir le transfert de

matière gaz-liquide-solide, le transfert de chaleur et la cinétique de réaction [Bergault- 1997]. Dans la littérature, nous trouvons différentes études concernant la modélisation des réacteurs catalytiques triphasiques de type slurry [Pinto Mariano-2005 ; De Toledo-2001 ; Santana-2001 ; Wärnä-1996 ; Ramachandran-1977]. Cependant à notre connaissance, il n'existe pas d'études concernant la modélisation des réacteurs catalytiques triphasiques continus intensifiés. En effet ce type de réacteur a un comportement différent de celui des réacteurs fermé, semi-fermé et continu non intensifié, du fait que ce réacteur permet de travailler dans des conditions extrêmes de température et de pression et sans solvant.

La présence d'un système d'agitation performant et la nature tubulaire du réacteur considéré, nous ont permis de modéliser l'écoulement dans le réacteur par une association en série de J réacteurs parfaitement agités continus avec un effet de rétro-mélange, caractérisé par le paramètre α (les paramètres J et α sont confidentiels), figure 3.8, selon une démarche habituelle en génie de procédés [Choulak-2004].

Cette manière de modéliser les flux dans le réacteur est très flexible et conduit à un modèle de dimension finie. Ceci permet de considérer les trois phases (gaz, liquide, solide) et aussi de tenir compte de la dispersion axiale dans le réacteur. De la même manière, l'écoulement à contre-courant dans le fluide caloporteur est traité comme une association en série de J réacteurs parfaitement agités continus.

Une caractéristique des réacteurs intensifiés est l'importante masse du corps du réacteur par rapport à celle du milieu réactionnel. Ceci permet de travailler dans des conditions extrêmes de température et de pression en toute sécurité. Par conséquent, la masse métallique du réacteur joue un rôle important dans le comportement thermique du système [Benaissa-2008]. Cette caractéristique nous a amené à décomposer le corps du réacteur en J morceaux ayant chacun une température uniforme, figure 3.8, chacun associé à une cuve agitée pour le milieu réactionnel et une cuve agitée pour la double enveloppe.

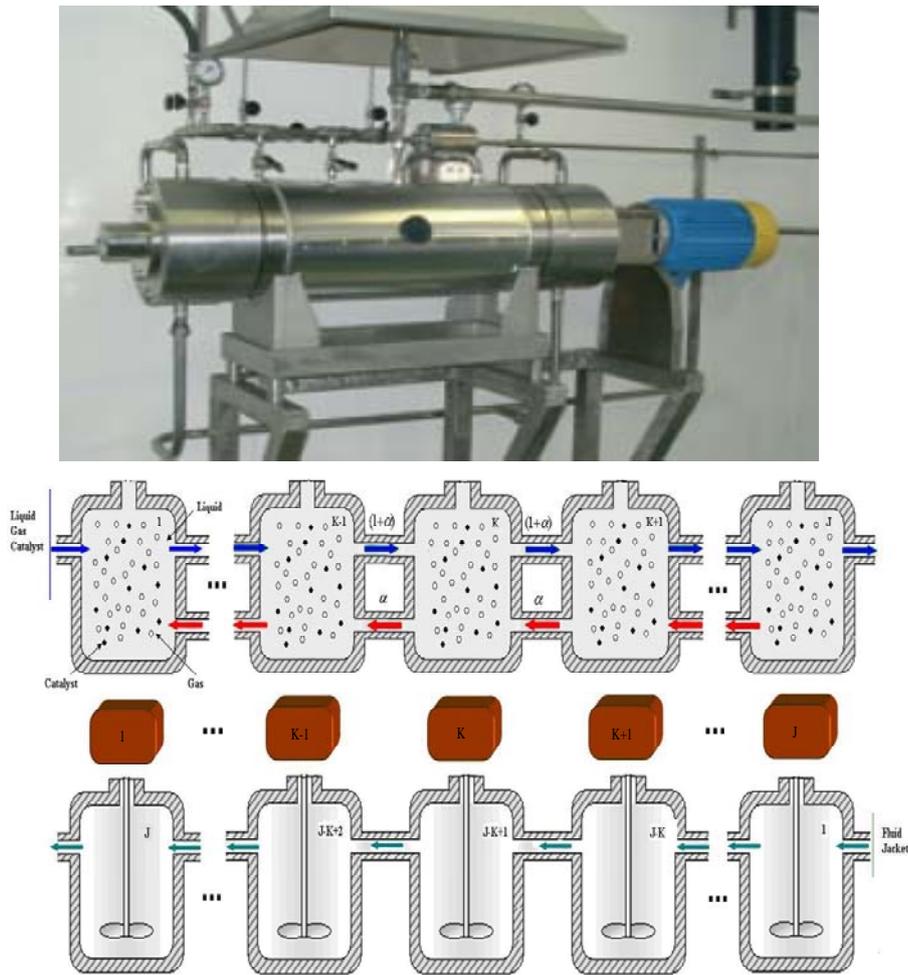


Figure 3-8. Discretisation spatiale du mini réacteur [Bahroun¹-2010].

3.2. Modèle dynamique

Le modèle est composé d'équations de bilan de matière et d'énergie pour les particules du catalyseur, la phase gazeuse et la phase liquide, et également d'équations de bilan d'énergie pour le corps du réacteur et pour le fluide de refroidissement circulant dans la double enveloppe [Bahroun-2009; Bahroun¹-2010 ; Shi-2010).

Le modèle cinétique retenu est donné par l'équation (III.11), où A représente l'hydrogène, B représente l'o-crésol et C le méthylcyclohexanole. k , la constante de vitesse, K_A et K_B qui représentent respectivement les constantes d'adsorption des réactifs A et B varient exponentiellement en fonction de la température [Hichri-1990]:

$$k = 5,46 \cdot 10^8 \exp(-82220 / RT_s) \quad (\text{III.22})$$

$$K_A = 10,55 \cdot 10^{-3} \exp(+5003 / RT_s) \quad (\text{III.23})$$

$$K_B = 7,54 \cdot 10^{-6} \exp(+16325 / RT_s) \quad (\text{III.24})$$

T_s représente la température de grains de catalyseur qui est supposée uniforme. Les paramètres K_A et K_B sont des constantes d'équilibre d'adsorption qui diminuent avec la température.

Les hypothèses suivantes ont été considérées pour l'établissement du modèle :

Hypothèses III.1

- La température de la phase gaz et de la phase liquide sont considérées uniforme et égale à T_f ;
- Le transfert d'hydrogène de la phase gaz vers la phase liquide est représenté par un coefficient global de transfert $k_l a$;
- Les résistances de transfert de masse et de chaleur à la surface et dans les pores du catalyseur sont représentés par respectivement par un coefficient global de transfert de masse $k_{ls} a_{ls}$ et un coefficient global de transfert de chaleur $h_{ls} a_{ls}$;
- Le bilan matière dans la phase gazeuse, qui est supposée être de l'hydrogène pur, est écrit en régime stationnaire ;
- Les capacités calorifiques molaires c_{pk} sont supposées constantes.
- La variation de pression P est négligeable.

Considérons d'abord la partie dynamique du modèle. Les équations de bilan sont écrites pour chacun des trois volumes élémentaires, à savoir, le milieu réactionnel V^k , le liquide de refroidissement dans le caloporteur V_j^k et le corps métallique du réacteur V_m^k , désigné par l'indice k (voir figure 3.8). Le volume réactionnel V^k est composé de trois phases : le volume de la phase liquide $\varepsilon_l^k V^k$, le volume de la phase gazeuse $\varepsilon_g^k V^k$ et le volume de la phase solide $\varepsilon_s V_k$ (avec $\varepsilon_s + \varepsilon_l^k + \varepsilon_g^k = 1$ (III.3)). La rétention gazeuse ε_g^k (III.1) et par conséquent l'aire interfaciale a_{gl}^k sont supposées varier le long de l'axe du réacteur à cause de la consommation d'hydrogène. Par conséquent, le débit volumique de gaz le long du réacteur varie selon l'index k , alors que le débit volumique de phase liquide q_l et celui de la phase solide q_s sont supposés être constants.

Bilan de matière du réactif A

phase liquide

$$\varepsilon_l^k V^k \frac{dC_{Al}^k}{dt} = (1 + \alpha) q_l C_{Al}^{k-1} + \alpha q_l C_{Al}^{k+1} - (1 + 2\alpha) q_l C_{Al}^k - V^k (k_{ls} a_{ls})_A (C_{Al}^k - C_{As}^k) + V^k k_l a^k (C_{Al}^{*k} - C_{Al}^k) \quad (\text{III.25})$$

La solubilité de l'hydrogène à l'interface gaz-liquide est calculée en utilisant la constante d'Henry (III.4) [Hichri-1990] :

$$C_{Al}^{*k} = \frac{p}{He^k} \quad (\text{III.26})$$

phase solide

$$\begin{aligned} \varepsilon_s V^k \frac{dC_{As}^k}{dt} = & (1+\alpha)q_s C_{As}^{k-1} + \alpha q_s C_{As}^{k+1} - (1+2\alpha)q_s C_{As}^k + V^k (k_{ls} a_{ls})_A (C_{Al}^k - C_{As}^k) \\ & - v_A \varepsilon_s \rho_s V^k R(C_{As}^k, C_{Bs}^k, T_s^k) \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

Bilan de matière du réactif B

phase liquide

$$\varepsilon_l^k V^k \frac{dC_{Bl}^k}{dt} = (1+\alpha)q_l C_{Bl}^{k-1} + \alpha q_l C_{Bl}^{k+1} - (1+2\alpha)q_l C_{Bl}^k - V^k (k_{ls} a_{ls})_B (C_{Bl}^k - C_{Bs}^k) \quad (\text{III.28})$$

phase solide

$$\varepsilon_s V^k \frac{dC_{Bs}^k}{dt} = (1+\alpha)q_s C_{Bs}^{k-1} + \alpha q_s C_{Bs}^{k+1} - (1+2\alpha)q_s C_{Bs}^k + V^k (k_{ls} a_{ls})_B (C_{Bl}^k - C_{Bs}^k) - v_B \varepsilon_s \rho_s V^k R(C_{As}^k, C_{Bs}^k, T_s^k) \quad (\text{III.29})$$

Bilans d'énergie

Phase fluide (gaz et liquide)¹

$$\begin{aligned} V^k (\varepsilon_g \rho_A C_{pA} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl}) \frac{dT_f^k}{dt} = & hS^k (T_m^k - T_f^k) + V^k h_s a_{ls} (T_s^k - T_f^k) \\ & + \rho_A C_{pA} ((1+\alpha)q_g^{k-1} T_f^{k-1} + \alpha q_g^{k+1} T_f^{k+1} - (1+2\alpha)q_g^k T_f^k) \\ & + \rho_l C_{pl} ((1+\alpha)q_l T_f^{k-1} + \alpha q_l T_f^{k+1} - (1+2\alpha)q_l T_f^k) \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

Phase solide¹

$$\begin{aligned} \varepsilon_s V^k \rho_s C_{ps} \frac{dT_s^k}{dt} = & V^k h_s a_{ls} (T_f^k - T_s^k) - \rho_s C_{ps} ((1+\alpha)q_s (T_s^k - T_s^{k-1}) + \alpha q_s (T_s^k - T_s^{k+1})) \\ & - \varepsilon_s V^k \rho_s \Delta_r HR(C_{As}^k, C_{Bs}^k, T_s^k) \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

Corps métallique du réacteur¹

$$V_m^k \rho_m C_{pm} \frac{dT_m^k}{dt} = hS^k (T_f^k - T_m^k) + h_j S^k (T_j^{J-k+1} - T_m^k) \quad (\text{III.32})$$

Fluide caloporteur

¹ S^k : Surface d'échange (m^2); h : coefficient de transfert de chaleur ($w/K/m^2$)

$$V_{jk} \rho_j C_{pj} \frac{dT_j^k}{dt} = h_j S^k (T_m^{J-k+1} - T_j^k) - \rho_j C_{pj} q_j (T_j^k - T_j^{k-1}) \quad (\text{III.33})$$

Afin de prendre en compte la consommation d'hydrogène en phase gazeuse, le bilan de matière est écrit en régime stationnaire² :

$$(1 + 2\alpha) \varepsilon_g^k S_T J_{Ag} + V_k k_l a^k (C_{Al}^{k*} - C_{Al}^k) = (1 + \alpha) \varepsilon_g^{k-1} S_T J_{Ag} + \alpha \varepsilon_g^{k+1} S_T J_{Ag} \quad (\text{III.34})$$

La consommation d'hydrogène est supposée réduire seulement la rétention gazeuse ε_g^k dans l'équation (III.33), ce qui signifie que la densité de flux d'hydrogène J_{Ag} est supposée constante. Le nombre de bulles d'hydrogène N_b^k , supposées sphériques avec un rayon constant r_b ($r_b = 0.3$ mm), représente la rétention gazeuse ε_g^k suivant l'équation suivante :

$$\varepsilon_g^k V^k = N_b^k \frac{4}{3} \pi r_b^3 \quad (\text{III.35})$$

L'aire interfaciale a_{gl}^k dépend du nombre de bulles d'hydrogène N_b^k suivant l'équation :

$$a^k V^k = N_b^k 4\pi r_b^2 \quad (\text{III.36})$$

3.3. Simulation en boucle ouverte

Le modèle mis en place permet de reproduire les principales caractéristiques du comportement dynamique du mini-réacteur continu intensifié en boucle ouverte.

Les conditions opératoires et certains paramètres du modèle ont été fournis par la société AET (dimension du réacteur, enthalpie de réaction, les coefficients d'échange de chaleur et le coefficient de transfert de matière gaz-liquide à l'entrée du réacteur). Les autres paramètres du modèle, sont tirés de la littérature [Hichri-1990 ; De Toledo-2001]. Toutes ces valeurs sont fournies dans l'annexe I.

Le point de fonctionnement nominal obtenu par des données expérimentales d'un pilote du RAPTOR® est défini par les conditions suivantes. Le catalyseur dispersé dans l'o-crésol liquide est introduit dans le réacteur avec de l'hydrogène à une pression P de 200 bar. Le fluide caloporteur est introduit à une température T_{j0} .

Les conditions opératoires ont permis d'avoir une conversion³ supérieure à 98%, qui est un objectif continuellement recherché dans l'industrie, figure 3.9.

² S_T : surface (m²)

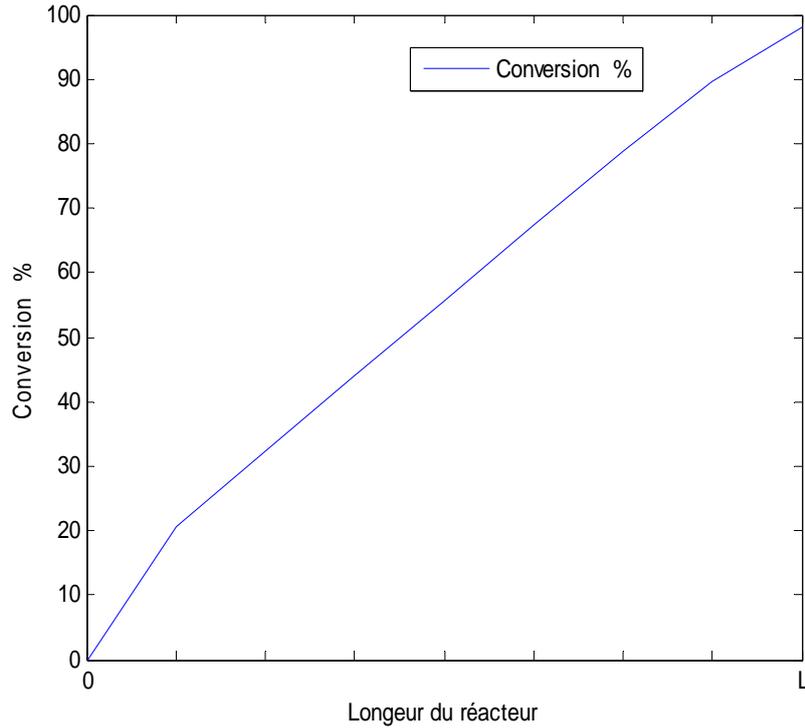


Figure 3-9. Evolution de la conversion en régime stationnaire le long du réacteur.

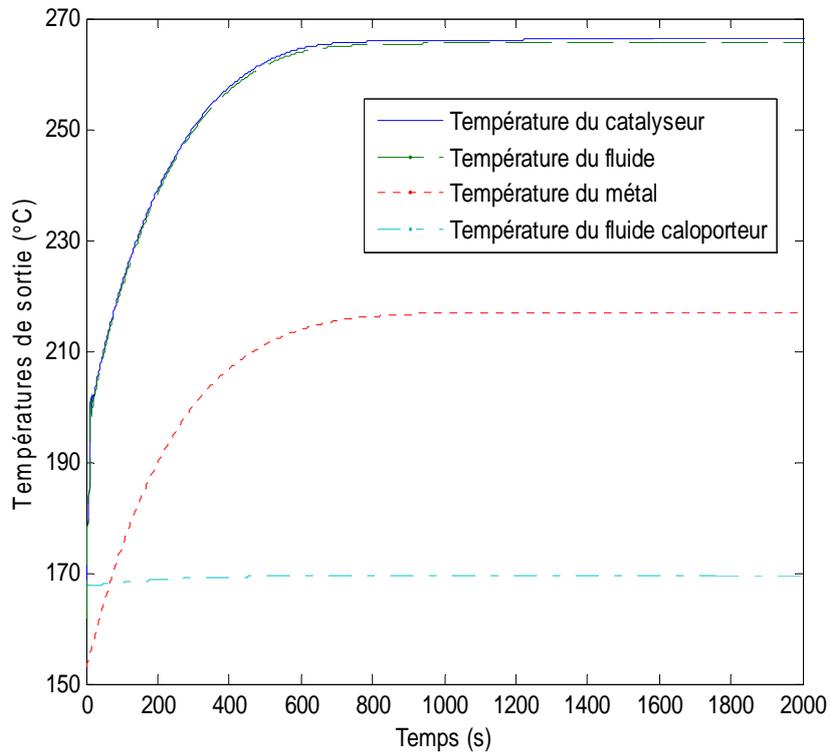


Figure 3-10. Evolution dynamique des températures à la sortie du réacteur.

³ La conversion en phase liquide η , s'exprime en fonction de la concentration en phase liquide en entrée C_{Bl}^0 et de la concentration en phase liquide en régime stationnaire \bar{C}_{Bl}^J , comme suit : $\eta = \frac{C_{Bl}^0 - \bar{C}_{Bl}^J}{C_{Bl}^0}$.

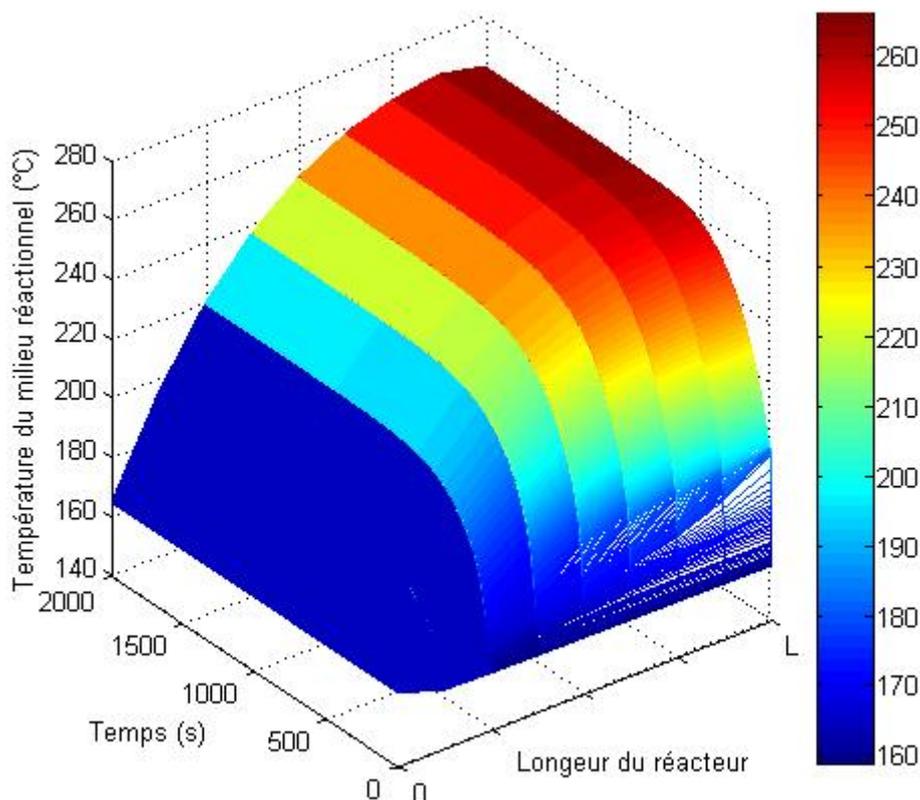


Figure 3-11. Evolution temporelle et spatiale de la température du milieu réactionnel T_f

La figure 3-10, présente le comportement dynamique des températures de sortie dès que l'hydrogène est introduit dans le réacteur. Nous remarquons que la température du milieu réactionnel est très limitée et augmente seulement de 102°C. La température de la phase solide est légèrement plus élevée que celle du milieu réactionnel car la réaction a lieu dans les pores de catalyseur.

Nous observons également que la température du caloporteur reste quasiment constante, tandis que la température du corps du réacteur ne s'élève que de seulement de 63°C. En effet, compte tenu de la très faible valeur du rapport des inerties thermiques milieu réactionnel-métal caractérisant ce type de réacteur, le niveau de température atteint dans le métal est faible. Ainsi, à l'image d'un système mécanique, le corps métallique joue le double rôle d'un absorbeur et d'un amortisseur d'énergie. Nous pouvons conclure que la masse métallique du réacteur joue un rôle important dans le comportement thermique du réacteur [Benaïssa-2008]. Ceci va nous amener par la suite à utiliser cette caractéristique pour la conception d'une loi de commande de ce réacteur.

La figure 3-11 présente l'évolution temporelle et spatiale de la température du milieu réactionnel. Les résultats obtenus montrent qu'il n'existe pas de point chaud. Par conséquent, nous pouvons constater que le corps du réacteur a tendance à stocker l'énergie libérée par la

réaction et que le réacteur peut fonctionner dans des conditions réactionnelles sévères, mais sans danger. Nous pouvons aussi remarquer que la zone du réacteur où les températures sont les plus élevées est à la sortie du réacteur.

Nous allons maintenant utiliser le modèle développé pour réaliser des études de sécurité concernant le mini réacteur.

3.4. Etude de sécurité

Cette partie de notre travail s'inscrit dans le cadre du projet de recherche ANR « PROPRESUR ». Rappelons que l'objectif de ce projet vise à étudier la possibilité de remplacer les réacteurs discontinus par des réacteurs continus intensifiés qui associent des mélangeurs performants avec des échangeurs thermiques efficaces et des réacteurs, tels que le RAPTOR®. La sécurité des ateliers de production fait partie des questions qui se posent pour juger de l'intérêt d'un passage discontinu – continu.

Les réacteurs intensifiés sont généralement présentés comme intrinsèquement plus sûrs que les cuves agitées grâce à leur excellente capacité de refroidissement et à leur volume réduit. Il n'existe cependant pas d'étude systématique qui précise les conditions d'amélioration en matière de sécurité. Ainsi, les conditions opératoires des réacteurs intensifiés sont telles que d'autres risques potentiels liés à l'intensification peuvent apparaître (fuites sous haute pression, concentrations élevées) [Bahroun S²-2009]. Ainsi une étude HAZOP (HAZard OPerability) a été réalisée par les membres du projet pour comparer deux ateliers d'hydrogénation, continu intensifié et semi-batch en cuve agitée.

L'intensification peut conduire à des niveaux de pression et de température très élevés, ce qui peut créer des problèmes de sécurité. Cependant il existe très peu d'études sur la sécurité des procédés intensifiés démontrant que les mini-réacteurs intensifiés sont intrinsèquement sûrs.

La méthode HAZOP a été développée par la société Imperial Chemical Industries (ICI) au début des années 1970. C'est un outil utilisé et développé depuis plusieurs années pour analyser les risques potentiels associés à l'exploitation d'une installation industrielle [Royer-2009]. Pour certains écarts de fonctionnement potentiellement dangereux, notamment pour les réacteurs chimiques, l'équipe menant une étude HAZOP ne peut pas toujours évaluer les actions correctives pertinentes correspondantes. Une analyse de sécurité HAZOP assistée par un modèle dynamique du procédé étudié, peut être considérée en réalisant des simulations numériques afin de trouver des actions correctives efficaces.

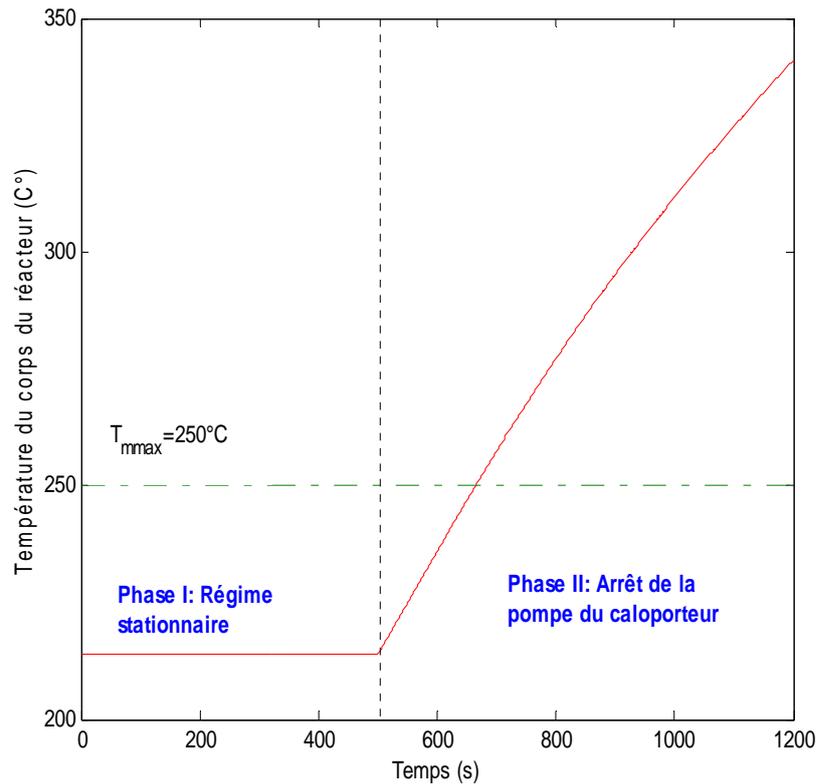


Figure 3-12. Evolution temporelle de la température du corps du réacteur (associé au $J^{\text{ème}}$ réacteur de la discrétisation) suite à un arrêt de la pompe du caloporteur.

Dans cette partie nous présentons quelques résultats de l'étude de sécurité HAZOP assistée par le modèle dynamique du mini-réacteur qui a été développé précédemment. Cette étude est effectuée en réalisant des simulations numériques afin d'évaluer l'efficacité d'actions correctives dans le but de remédier aux conséquences d'une dérive de l'installation. A noter que ce travail a donné lieu à un article publié [Li-2010].

On se place dans le cas où le réacteur a atteint le régime stationnaire. L'étude va porter sur la température du corps du $J^{\text{ème}}$ réacteur et ce en raison du fait que la température du corps du réacteur est limitée par une température maximale de 250°C (valeur imposée par les joints utilisés dans le réacteur) et aussi suite aux résultats des simulations en boucle ouverte qui ont montré que la zone la plus chaude est à la sortie du réacteur (réacteur J).

La figure 3-12 représente un arrêt soudain de la pompe d'alimentation du fluide de refroidissement ($q_f=0$) survenu à $t=500$ s. Nous pouvons constater que la température du corps du $J^{\text{ème}}$ réacteur croît et atteint rapidement une valeur maximale de 250°C (valeur imposée par les joints utilisés dans le mini réacteur) au bout de 165 secondes. Cette valeur met en exergue le caractère sûr de ce type de réacteur. En effet, les technologies actuelles (automates programmables...) peuvent agir en beaucoup moins de temps.

Trois actions correctives sont proposées :

- Arrêt de l'alimentation en hydrogène ;
- Arrêt de l'alimentation en o-crésol ;
- Arrêt de l'agitation dans le but de diminuer le transfert de matière gaz-liquide.

La figure 3-13 permet la comparaison des performances des trois actions proposées. Elles sont appliquées séparément à l'instant $t=665$ secondes, lorsque la température du métal du dernier réacteur a atteint la valeur maximale tolérée (250°C). Nous remarquons que l'action d'arrêt de l'agitation et celle de l'arrêt de l'alimentation en gaz à l'entrée sont très efficaces et permettent d'agir immédiatement afin de refroidir la température du corps du réacteur.

Dans le cas des réacteurs semi-fermé ou fermé, quand un tel effet exothermique est détecté, il peut être trop tard, en raison de la masse et de l'inertie thermique. De plus même si la dérive est détectée rapidement, les actions correctives peuvent ne pas être assez rapides pour éviter un emballement thermique car des réactifs ont pu s'accumuler dans le réacteur.

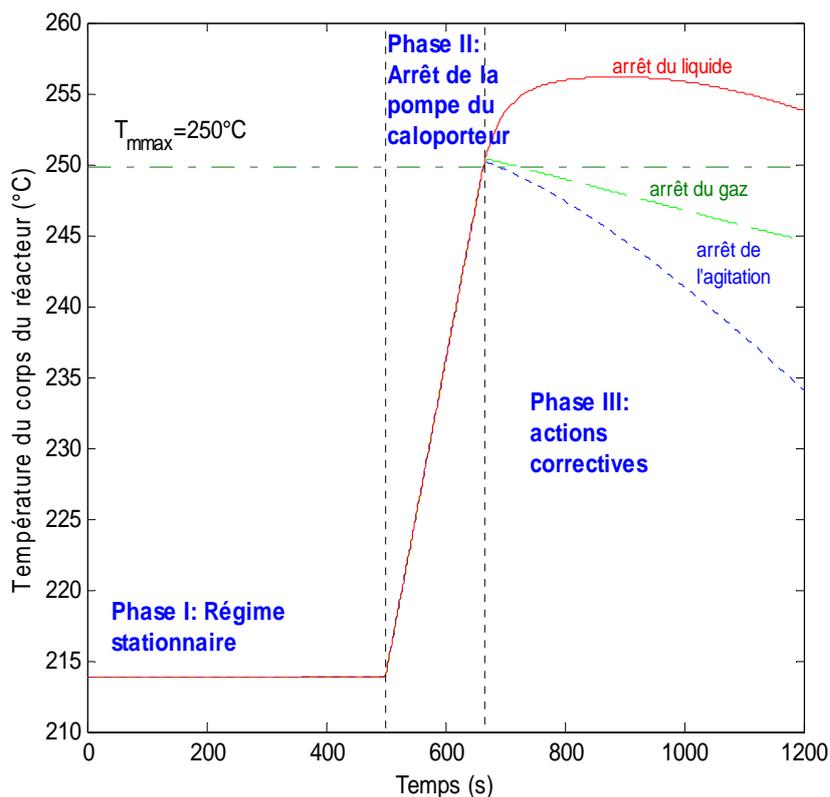


Figure 3-13. Conséquence des actions correctives sur l'évolution temporelle de la température du corps du réacteur (associé au $J^{\text{ème}}$ réacteur de la discrétisation) suite à un arrêt de la pompe du caloporteur.

Une autre caractéristique de sécurité intrinsèque du réacteur est l'important ratio (masse du corps du réacteur / masse de la phase pseudo fluide). En effet, le corps du réacteur joue un

rôle important dans la dynamique du système dès lors qu'il permet d'accumuler l'énergie libérée par la réaction chimique durant une dérive de procédé. Ce comportement thermique confère au mini réacteur une caractéristique supplémentaire qui participe à sa propriété d'appareil intrinsèquement plus sûr.

Une fois le comportement du système en boucle ouverte simulé, une étude de sensibilité est effectuée dans le chapitre 4. Ceci nous permettra non seulement de vérifier la cohérence du modèle, mais aussi de vérifier la sensibilité du modèle par rapport aux variations des entrées du mini-réacteur pour ensuite mettre en place une loi de commande pour le contrôle de la conversion de l'o-crésol à la sortie du réacteur.

4. Modélisation d'un réacteur semi-fermé catalytique triphasique

L'objectif de cette partie est de proposer un modèle dynamique d'un réacteur catalytique triphasique semi-fermé. Ce modèle est développé pour permettre le suivi du comportement dynamique du réacteur. Sous certaines hypothèses, un modèle réduit est ensuite proposé en vue de sa commande.

4.1. Modèle dynamique du réacteur

Le système étudié est un réacteur semi fermé parfaitement agité siège de la même réaction : l'hydrogénation catalytique de l'o-crésol, figure 3.14.

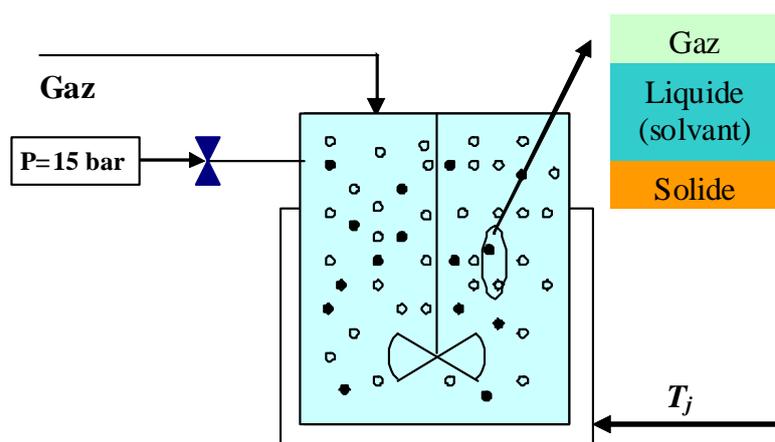


Figure 3-14. Réacteur semi fermé siège d'une réaction d'hydrogénation catalytique.

Les hypothèses suivantes ont été considérées pour l'établissement de ce modèle :

Hypothèses III.2

- La phase liquide est supposée idéale et parfaitement agitée de telle sorte que les variables d'états C_{Al} et C_{Bl} sont spatialement uniforme.
- Le transfert d'hydrogène de la phase gaz vers la phase liquide est représenté par un coefficient global de transfert $k_l a$;
- La température de la phase gaz et de la phase liquide sont considérées uniforme et égale à T_f ;
- Les résistances de transfert de masse et de chaleur à la surface et dans les pores du catalyseur sont représentés par respectivement par un coefficient global de transfert de masse $k_{ls} a_{ls}$ et un coefficient global de transfert de chaleur $h_{ls} a_{ls}$;
- Le volume de la phase liquide V_l est constant ;
- La pression P est constante ;
- L'alimentation du réacteur se fait par de l'hydrogène pur ;
- Le nombre de moles N_{slv} est constants dès lors que le solvant ne participe pas à la réaction ;
- Les capacités calorifiques molaires c_{pk} sont supposées constantes.

Bilans de matière pour le réactif A :

Phase gaz

$$V_g \frac{dC_{Ag}}{dt} = q_{g0} \frac{P}{RT_{Ae}} - V_l k_l a (C_{Al}^* - C_{Al}) \quad (\text{III.37})$$

Phase liquide

$$V_l \frac{dC_{Al}}{dt} = V_l k_l a (C_{Al}^* - C_{Al}) - V_l (k_{ls} a_{ls})_A (C_{Al} - C_{As}) \quad (\text{III.38})$$

Phase solide

$$V_s \frac{dC_{As}}{dt} = V_l (k_{ls} a_{ls})_A (C_{Al} - C_{As}) - v_A \rho_s V_s R(C_{As}, C_{Bs}, T_s) \quad (\text{III.39})$$

Bilans de matière pour le réactif B :

Phase liquide

$$V_l \frac{dC_{Bl}}{dt} = -V_l (k_{ls} a_{ls})_B (C_{Bl} - C_{Bs}) \quad (\text{III.40})$$

Phase solide

$$V_s \frac{dC_{Bs}}{dt} = V_l (k_{ls} a_{ls})_B (C_{Bl} - C_{Bs}) - v_B \rho_s V_s R(C_{As}, C_{Bs}, T_s) \quad (\text{III.41})$$

Bilans d'énergie

Bilan d'énergie dans la phase pseudo-fluide

$$\left(N_{Bl} c_{pBl} + N_{slv} c_{pslv} + N_{Al} c_{pAl} + N_{Ag} c_{pAg} \right) \frac{dT_f}{dt} = hS(T_j - T_f) + V_l h_s a_{ls} (T_s - T_f) + F_{Ae} c_{pA} (T_{Ae} - T_f) \quad (\text{III.42})$$

Bilan d'énergie dans la phase solide

$$\left(\rho_s V_s C_{ps} \right) \frac{dT_s}{dt} = V_l h_s a_{ls} (T_f - T_s) - V_s \rho_s \Delta_r H R(C_{As}, C_{Bs}, T_s) \quad (\text{III.43})$$

A noter que la vitesse de réaction $R(C_{As}, C_{Bs}, T_s)$ est donnée par l'équation (III.11). La solubilité de l'hydrogène C_{Al}^* est donnée par l'équation (III.26).

4.2. Simulation du modèle en boucle ouverte

On considère un réacteur semi fermé de volume $V=6\text{m}^3$. 2/3 du réacteur est rempli initialement par le réactif B (o-crésol) et le solvant (isopropanol), soit 4m^3 . Le liquide réactionnel est initialement composé de 70% en volume de solvant et de 30% en volume d'o-crésol pur et est préchauffé à 100°C . Le reste du réacteur, soit 2m^3 , est occupé par le réactif A (H_2). Le catalyseur occupe 4% du volume de la phase liquide. La réaction a lieu à une pression constante P de 15 bar (les paramètres du modèle ainsi que les conditions opératoires sont données dans l'annexe II).

En utilisant les conditions opératoires précédentes, nous simulons le comportement du réacteur. Les figures 3-15 et 3-16, présentent l'évolution des concentrations du réactif B et des températures dans la phase liquide et dans le catalyseur.

Nous remarquons que la concentration du réactif B dans les deux phases est presque identique (sauf pour le début de réaction). Nous remarquons aussi que la température du milieu pseudo-fluide et celle du catalyseur sont similaires.

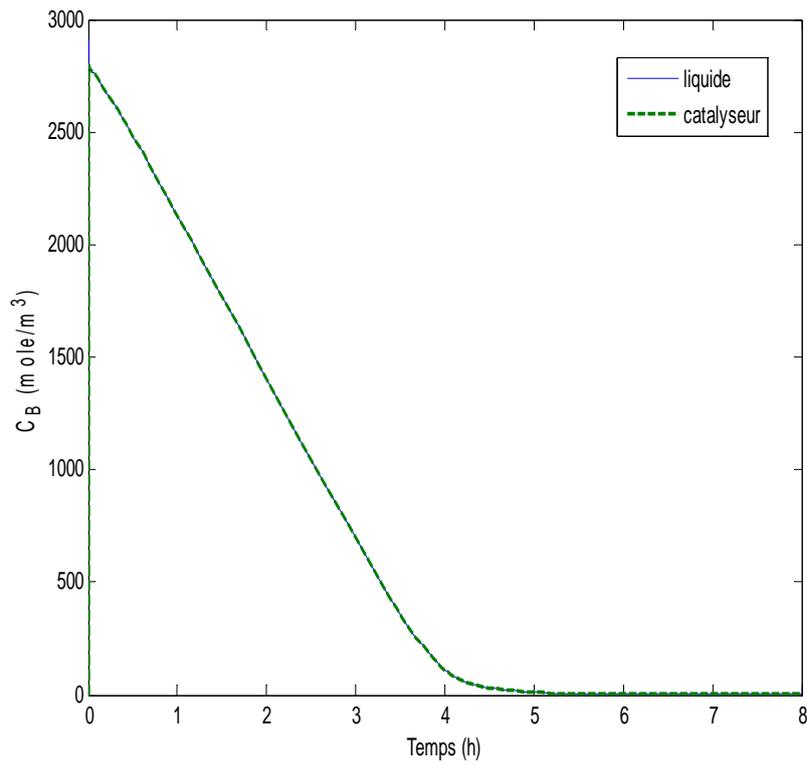


Figure 3-15. Evolution de la concentration du réactif B dans la phase liquide et dans le catalyseur.

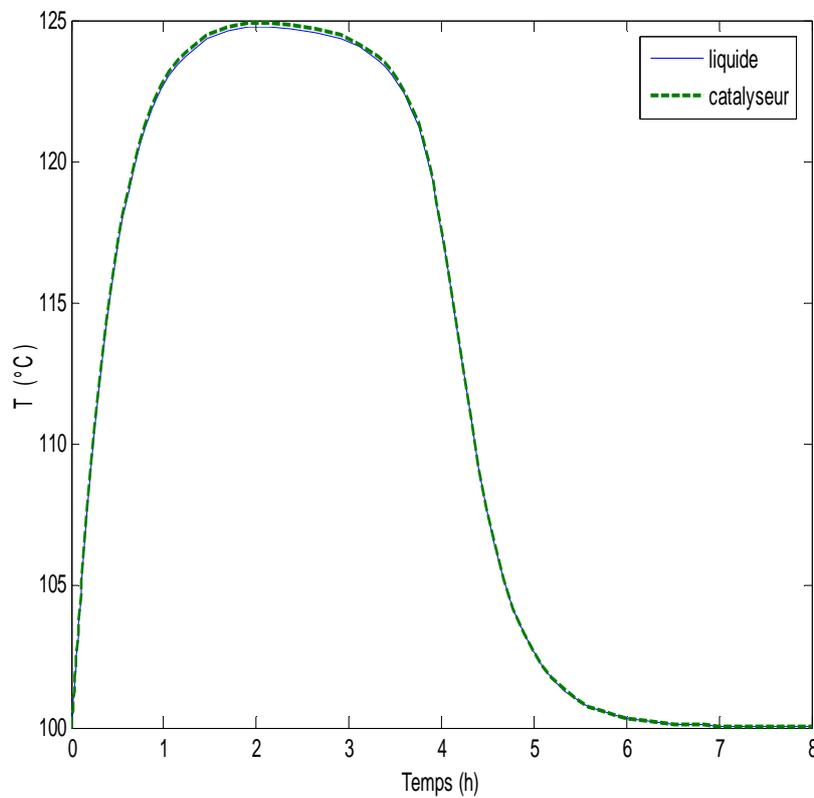


Figure 3-16. Evolution de la température du milieu pseudo-fluide et du catalyseur.

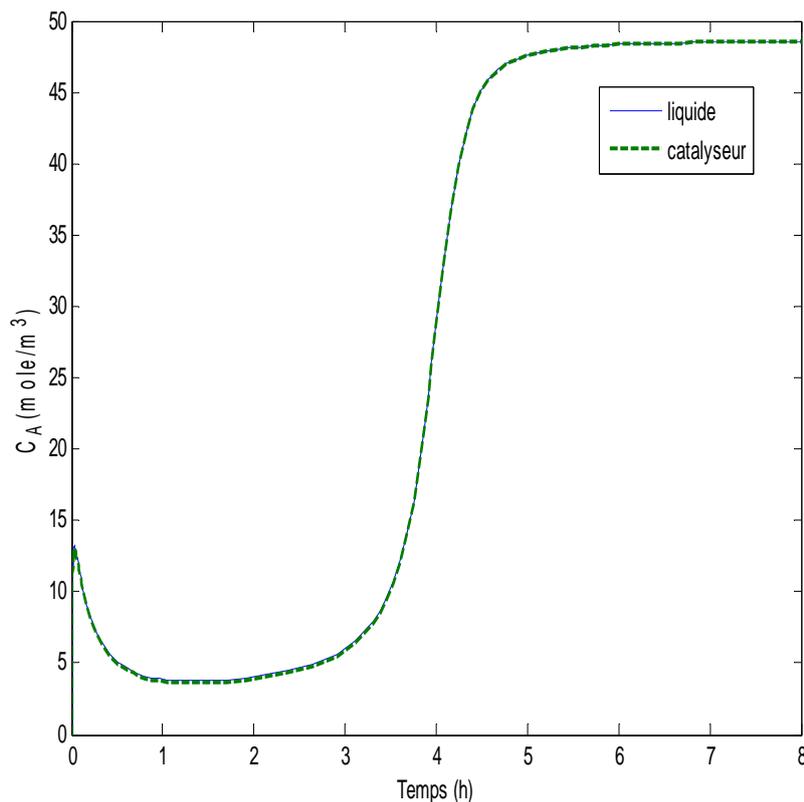


Figure 3-17. Evolution de la concentration du réactif A dans la phase liquide et dans le catalyseur.

La figure 3-17 présente l'évolution de la concentration du réactif A dans les phases liquide et solide. Nous remarquons que les concentrations du réactif A dans les phases liquide et solide sont identiques (sauf pour le début de réaction).

D'après les figures 3-15 -3-17, nous pouvons procéder à une réduction du modèle, dans le but d'obtenir un modèle simplifié pour la commande en température du réacteur.

4.2.1. Réduction du modèle pour la commande

Dans le but d'utiliser un modèle simplifié pour la commande et en se basant sur les constatations des figures 3.15-3.17, nous allons procéder à une réduction du modèle. Pour cela, nous allons supposer les hypothèses suivantes :

Hypothèses III.3 :

- La phase solide et la phase liquide sont supposées être en équilibre ;
- Le bilan de matière dans la phase gaz est écrit en régime stationnaire.

La première hypothèse implique que les concentrations des composants A , B et C ainsi que les températures sont supposées être égales dans la phase liquide et la phase solide. Par

conséquent, les deux phases peuvent être supposées homogènes. La vitesse de réaction peut

$$\text{alors être donnée par : } R(C_{Al}, C_{Bl}, T) = k(T) \frac{K_A(T)K_B(T)C_{Al}C_{Bl}}{(1 + K_A(T)C_{Al})(1 + K_B(T)C_{Bl})}$$

La deuxième hypothèse permet d'écrire que le flux à l'entrée du réacteur F_{Ae} est égale au flux de matière entre la phase gaz et la phase liquide $(k_{lg} a_{lg} (C_{Al}^*(T) - C_{Al}) V_l)$.

Le modèle simplifié est composé de bilan de matière pour les composants A , B et C dans la phase liquide et d'un bilan d'énergie. Le modèle est donné par les équations suivantes :

Bilans de matière :

Réactif A

$$V_l \frac{dC_{Al}}{dt} = V_l k_l a (C_{Al}^* - C_{Al}) - v_A \rho_s V_s R(C_{Al}, C_{Bl}, T) \quad (\text{III.44})$$

Réactif B

$$V_l \frac{dC_{Bl}}{dt} = -v_B \rho_s V_s R(C_{Al}, C_{Bl}, T) \quad (\text{III.45})$$

Produit C

$$V_l \frac{dC_{Cl}}{dt} = v_C \rho_s V_s R(C_{Al}, C_{Bl}, T) \quad (\text{III.46})$$

Bilan d'énergie :

$$\begin{aligned} & \left(N_{Al} c_{pAl} + N_{Bl} c_{pBl} + N_{slv} c_{pslv} + N_{Cl} c_{pCl} + N_{Ag} c_{pAg} + N_s c_{ps} \right) \frac{dT}{dt} = \\ & hS(T_j - T) + F_{Ae} c_{pA} (T_{Ae} - T) - V_s \rho_s \Delta H_r R(C_{Al}, C_{Bl}, T) \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

A noter que la solubilité de l'hydrogène C_{Al}^* est donnée par l'équation (III.44).

4.2.2. Comparaison du modèle complet et du modèle réduit

Nous simulons les deux modèles en utilisant les conditions opératoires décrites au début de la partie (4.2). Pour cela, nous faisons varier la température du caloporteur T_j et nous observons le comportement des deux modèles (MC : modèle complet ; MR : modèle réduit).

La figure 3.18 présente l'évolution des concentrations des deux réactifs A et B et de la température de la phase pseudo fluide et liquide suite à des variations de la température du caloporteur T_j . Nous remarquons que le comportement dynamique du modèle réduit suit bien celui du modèle complet. L'effet de la variation de la température du caloporteur est reproduit par le modèle réduit.

Nous allons utiliser ce modèle dans le chapitre 5, pour la construction d'une loi de commande en température du réacteur semi fermé.

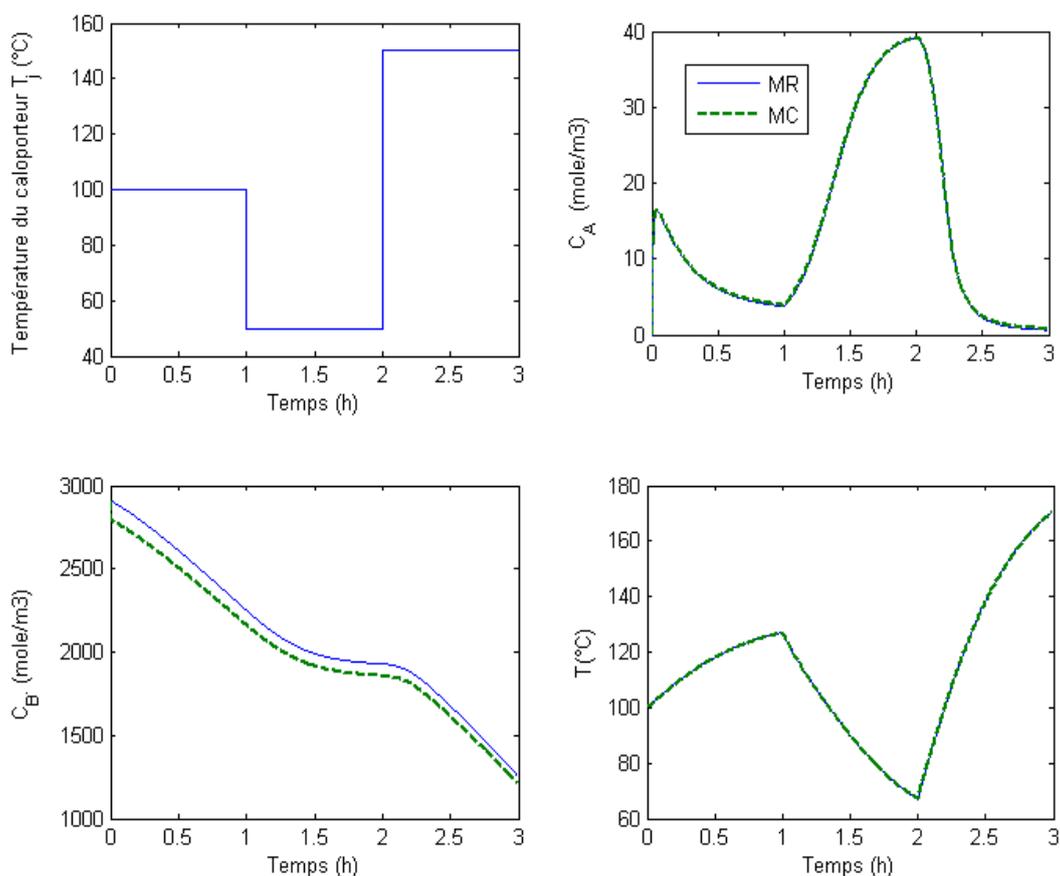


Figure 3-18. Comparaison du Modèle Complet et du Modèle Réduit suite à des variations de T_j .

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons d'abord donné les caractéristiques principales des réactions catalytiques gaz liquide solide. Nous avons ensuite développé un modèle pour un mini-réacteur catalytique triphasique continu intensifié. Le modèle développé a permis le suivi du comportement dynamique du réacteur en boucle ouverte. Nous avons par la suite souligné l'importance de la modélisation dynamique dans les études de sécurité des installations industrielles.

Les simulations en boucle ouverte du mini réacteur continu intensifié, nous ont permis de constater le rôle important du corps métallique du réacteur dans le comportement thermique du système, grâce à son importante inertie thermique [Benaissa-2008]. Cette influence est due à l'importante masse du corps du réacteur comparée à celle du milieu réactionnel. Le corps métallique du réacteur est un corps pur, donc il est homogène. Par conséquent, sa disponibilité peut être calculée facilement. De plus son nombre de moles et son volume sont constants. Nous allons donc utiliser cette caractéristique dans le chapitre 4, pour mettre en place une loi de commande dans le but de contrôler la conversion de l'o-crésol à la sortie du réacteur. Ce contrôle sera donc effectué par le biais du contrôle de la température du corps du réacteur.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons développé un modèle d'un réacteur catalytique triphasique semi fermé. Sous certaines hypothèses et en se basant sur les constatations des simulations en boucle ouverte du réacteur semi fermé, nous avons développé un modèle réduit du réacteur, qui caractérise un système monophasique homogène. Ceci implique que la disponibilité de cette phase homogène peut être calculée. Ce modèle sera utilisé dans le chapitre 5 pour développer une loi de commande pour le contrôle en température du réacteur semi fermé.

D'un point de vue commande, les réacteurs semi-fermés se diffèrent des réacteurs continus par le fait qu'il n'y a pas de régime stationnaire durant les phases de fonctionnement, par conséquent il n'existe pas de consigne constante ou de point stationnaire autour duquel on peut réguler les variables d'état du système.

Dans les chapitres 4 et 5, nous allons donc mettre en place des lois de commande, pour le contrôle de ces deux réacteurs, basées sur la concavité de la fonction d'entropie des systèmes homogènes et l'utilisation de la fonction de disponibilité thermodynamique introduite par E. Ydstie et A. Alonzo [Alonso-1996; Ydstie-1997]. Dans le cas du réacteur continu (RAPTOR®) l'objectif de contrôle sera de réguler la conversion de l'o-crésol autour de la valeur obtenue en boucle ouverte (figure 3-9). Dans le cas du réacteur semi fermé l'objectif sera de contrôler la température du réacteur suivant une consigne de température donnée.

4 – Optimisation et contrôle d'un mini-réacteur catalytique triphasique intensifié continu de type slurry

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1 concernant la commande des réacteurs catalytiques triphasiques continus de type slurry, a montré que la plupart des approches proposées se basent sur des outils purement mathématiques et ne prennent pas en compte les aspects énergétiques et thermodynamiques dans l'élaboration des lois de commande. Notre objectif dans ce travail est de synthétiser des lois de commande reposant sur la thermodynamique irréversible pour le contrôle de ce type de réacteur.

Les réacteurs catalytiques triphasiques ont un comportement complexe qui est dû aux interactions entre l'énergie, la matière et la cinétique de réaction. Ceci implique un caractère fortement non linéaire de ce type de réacteur. Par conséquent, l'utilisation d'une stratégie de contrôle avec des techniques d'optimisation serait une opportunité pour faire face au problème de fonctionnement de ce réacteur, à un niveau élevé de performance et de sécurité [Young-2006].

Ce chapitre présente le contrôle *entropique* d'un mini-réacteur intensifié continu agité de type slurry. Un pilote du RAPTOR® siège d'une réaction d'hydrogénation catalytique de l'ocrésol, est pris comme exemple pour illustrer notre démarche.

Ce chapitre s'articule comme suit. Nous présentons d'abord la problématique de commande. Par la suite, une étude de sensibilité est établie dans le but de sélectionner de

manière pertinente les variables d'entrées/sorties. Nous analysons par la suite le schéma de contrôle du réacteur. En effet, une stratégie de commande hiérarchique à deux couches est proposée pour la régulation de la conversion de l'o-crésol à la sortie du réacteur : la résolution d'un problème d'optimisation, qui calcule une trajectoire optimale de température, est combinée avec un algorithme de commande utilisant la fonction de disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov. Enfin, des simulations montrant l'efficacité et la robustesse du schéma mis en place sont présentées.

1. Objectifs et problématique de la stratégie de commande

Le choix d'une stratégie de contrôle dépend des objectifs opérationnels : fonctionnement en toute sécurité, un produit de haute qualité, des économies d'énergie, des contraintes économiques ou environnementales [Etchells-2005].

L'un des premiers problèmes que l'on doit résoudre lorsque l'on veut établir une stratégie de commande est de sélectionner [Van de Wal -2001 ; Skogestad-2000 ; Foss-1973] :

- les variables à contrôler ;
- les variables à manipuler,
- les variables à mesurer ;
- le schéma de contrôle (structure qui interconnecte les mesures, les consignes et les variables manipulées) ;
- le type de contrôleur (PID, commande prédictive, commande adaptative...).

La sélection du schéma de contrôle se base essentiellement sur la connaissance du degré d'influence des variables d'entrée (variables manipulées et perturbations) sur le comportement du système étudié. L'étude des caractéristiques statiques peut être une méthode efficace pour déterminer l'effet de variations de ces variables sur le comportement du système.

L'hydrogénation catalytique de l'o-crésol est une réaction fortement exothermique. En milieu industriel, la maximisation de la conversion de l'o-crésol en phase liquide ¹ à la sortie du réacteur tout en évitant tout écart de sécurité (emballement thermique) est un objectif continuellement recherché. L'objectif de commande est donc la régulation de la conversion de

¹ La conversion en phase liquide η , s'exprime en fonction de la concentration en phase liquide en entrée C_{Bl}^0 et de la concentration en phase liquide en régime stationnaire \bar{C}_{Bl}^J , comme suit : $\eta = \frac{C_{Bl}^0 - \bar{C}_{Bl}^J}{C_{Bl}^0}$.

l'o-crésol en manipulant la température du fluide caloporteur à l'entrée du réacteur, qui est une pratique couramment utilisée industriellement, avec un fonctionnement en toute sécurité, figure 3.8.

Nous réalisons dans cette partie une analyse des caractéristiques statiques du modèle du mini-réacteur développé dans la section 3 du chapitre 3. Ceci nous permettra non seulement de vérifier la cohérence du modèle mis en place mais surtout de connaître la sensibilité des sorties (températures et concentrations...) aux variations des entrées du réacteur (températures, débits...).

Notre étude va donc porter donc sur le comportement statique de la conversion de l'o-crésol, de la température du milieu réactionnel T_f^J et du corps du réacteur T_m^J , à la sortie du réacteur, ainsi que sur la température du fluide caloporteur à contre courant à la sortie du circuit de refroidissement T_j^J .

1.1. Point de fonctionnement et contraintes

Tout d'abord, nous nous intéressons aux variables mesurées. Elles dépendent des capteurs existants et habituellement mis en œuvre dans les industries de procédés. Nous considérons que la température du milieu réactionnel T_f^J , la température du corps du réacteur T_m^J à la sortie du réacteur ainsi que la température du fluide caloporteur en sortie du circuit de refroidissement T_j^J , peuvent être facilement mesurées en ligne. Par contre la mesure en ligne de la conversion n'est pas une pratique courante. La conversion n'est mesurée que hors ligne, sauf cas particulier. Par conséquent, un contrôle en ligne de la concentration C_{Bl}^J ne peut donc pas être réalisé directement.

La température du corps du réacteur, notée T_m^k admet un maximum de 523.15 K imposé par les joints utilisés. Cela crée une contrainte qui ne doit pas être dépassée.

Température du milieu réactionnel T_f^J (K)	Température du corps du réacteur T_m^J (K)	Température du fluide caloporteur T_j^J (K)	Conversion de l'o-crésol à la sortie (%)
545.5	486.2	454.45	98.23

Tableau 4-1. Point de fonctionnement (PFS) obtenu expérimentalement.

Les conditions opératoires (annexe I) définies pour un pilote du RAPTOR® ont permis d'obtenir expérimentalement en régime stationnaire le point de fonctionnement sur lequel va

porter l'étude des caractéristiques statiques du réacteur, qu'on notera PFS. Le point de fonctionnement est donné par le Tableau 4-1.

Variables en entrée	Valeurs	Plages de variations
Température du fluide caloporteur en entrée T_j^0 (K)	438.15	$0.95 * T_j^0 \leq T_j^0 \leq 1.05 * T_j^0$
Température du milieu réactionnel en entrée T_{f0} (K)	438.15	$0.95 * T_{f0} \leq T_{f0} \leq 1.05 * T_{f0}$
Débit du milieu réactionnel en entrée q_l (m ³ /s)	4.167 e-7	$0.7 * q_l \leq q_l \leq 1.3 * q_l$
Débit de l'hydrogène en entrée q_{g0} (m ³ /s)	1.1e-5	$0.7 * q_{g0} \leq q_{g0} \leq 1.3 * q_{g0}$
Débit du fluide caloporteur en entrée q_j (m ³ /s)	1.22e-4	$0.7 * q_j \leq q_j \leq 1.3 * q_j$

Tableau 4-2. Conditions opératoires permettant d'obtenir PFS.

Le Tableau 4-2 présente les valeurs des entrées qui ont permis d'obtenir ce point de fonctionnement. L'étude de sensibilité va consister à déterminer si leurs variations en entrée du réacteur influent sur les variables de sortie définies précédemment (on considérera une plage de variations de $\pm 5\%$ sur les températures en entrée du réacteur et de $\pm 30\%$ sur les débits volumiques en entrée du réacteur). Ceci permet de déterminer les perturbations les plus gênantes à l'entrée du réacteur et de montrer la pertinence d'utiliser la température du fluide caloporteur en entrée, T_j^0 , comme actionneur.

1.2. Etude de sensibilité

Dans le cas des réacteurs intensifiés, où la réaction a lieu à haute température, la double enveloppe joue un double rôle dans l'évolution de la réaction. D'une part, elle est liée à des problèmes de sécurité puisqu'elle permet le refroidissement de la température du corps du réacteur afin d'éviter un emballement thermique. D'autre part, elle permet le contrôle indirect de la conversion à travers le contrôle de la température du milieu réactionnel.

La figure 4-1 illustre la sensibilité des températures de sortie et de la conversion par rapport aux variations à l'entrée de la température du fluide caloporteur (variations allant de -5% à $+5\%$ autour de T_j^0). Nous remarquons que les températures de sortie ainsi que la conversion sont très sensibles aux variations de T_j^0 . Par conséquent, la température du fluide caloporteur serait un excellent choix en tant que variable à manipuler pour contrôler la conversion. Ce phénomène est souvent observé dans l'industrie.

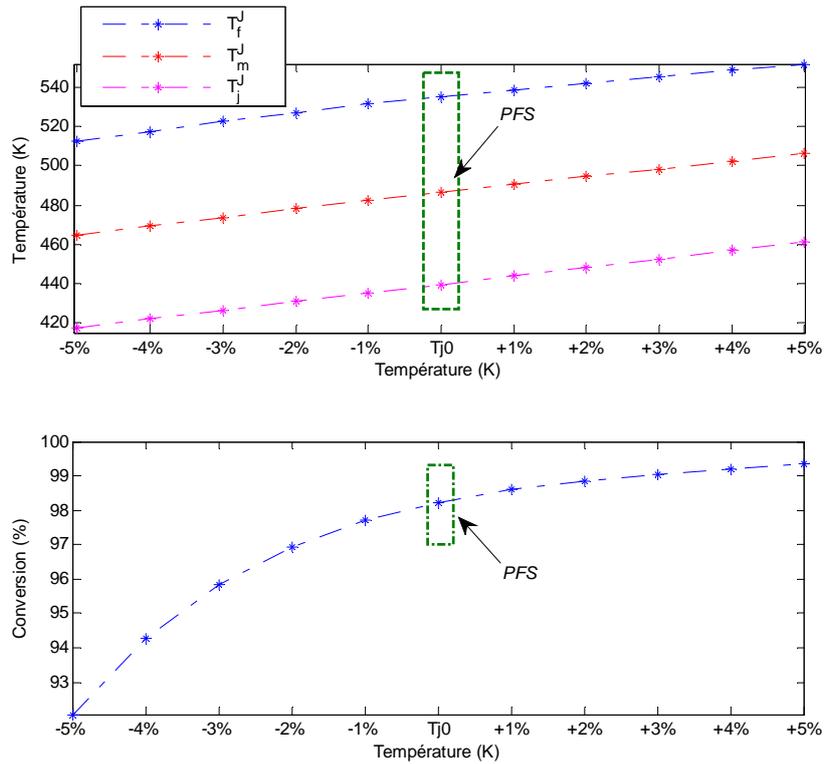


Figure 4-1. Sensibilité des températures et de la conversion à la sortie du mini-réacteur par rapport aux variations en entrée de la température du fluide caloporteur T_j^0 .

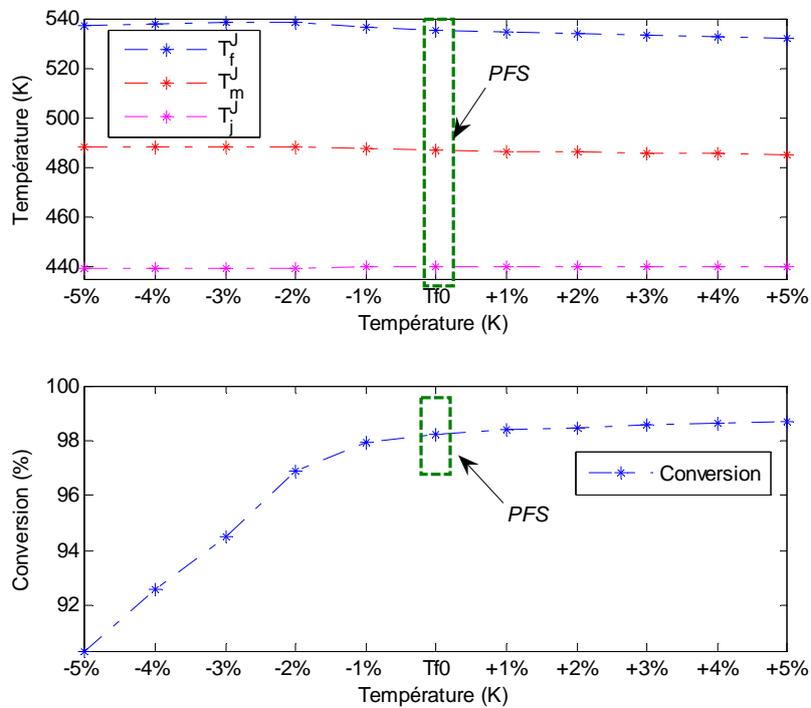


Figure 4-2. Sensibilité des températures et de la conversion à la sortie du mini-réacteur par rapport aux variations en entrée de la température du fluide en entrée T_{j0} .

La figure 4-2 présente la sensibilité des températures de sortie et de la conversion par rapport aux variations de la température du fluide réactionnel en entrée (variations allant de -5% à +5% autour de T_{j0}). Nous remarquons que la conversion est sensible aux variations en entrée de T_{j0} . En effet, une diminution de 5% de T_{j0} entraîne une diminution de plus de 8% de la conversion. Par conséquent une diminution en entrée de la température du fluide réactionnel, entraîne une dégradation de la qualité du produit en sortie du mini-réacteur.

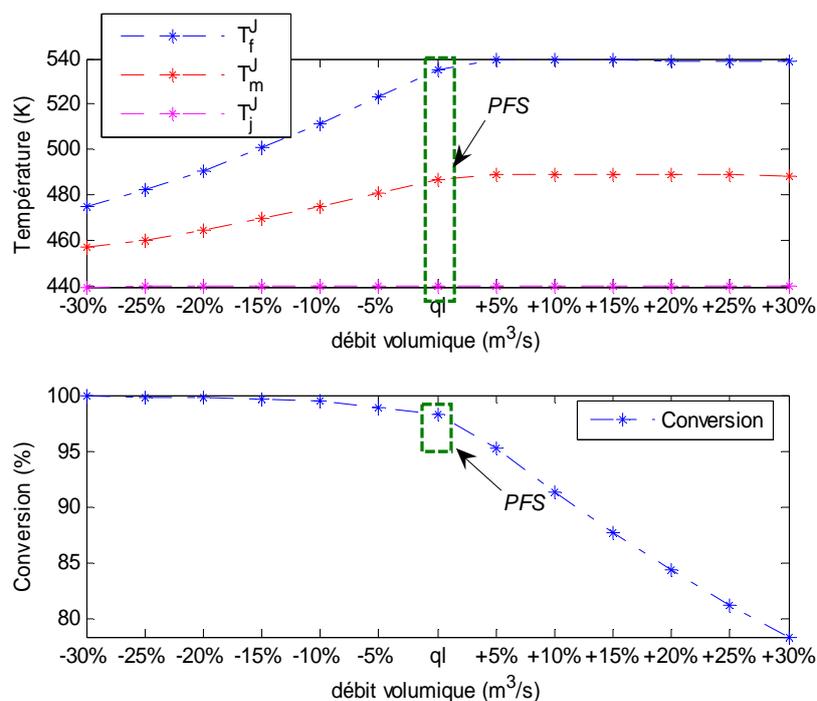


Figure 4-3. Sensibilité des températures et de la conversion à la sortie du mini-réacteur par rapport aux variations en entrée du débit volumique du fluide en entrée q_l .

La figure 4-3 présente la sensibilité des températures de sortie et de la conversion par rapport aux variations en entrée du débit volumique d'o-crésol (variations allant de -30% à +30% autour de q_l). Nous remarquons que les températures de sortie ainsi que la conversion sont sensibles aux variations de q_l . En effet une diminution du débit d'o-crésol en entrée permet d'obtenir une meilleure conversion ($\cong 99.9\%$) avec de meilleures conditions thermiques. Toute fois, ce résultat conduit à une baisse de la productivité et par conséquent présente un intérêt moindre.

La figure 4-4 présente la sensibilité des températures de sortie et de la conversion par rapport aux variations en entrée du débit volumique d'hydrogène q_{g0} (variations allant de -30% à +30% autour de q_{g0}). Nous remarquons que la conversion est plus sensible que les températures de sortie aux variations de q_{g0} . A noter qu'une diminution du débit volumique d'hydrogène q_{g0} en entrée du réacteur de 30% entraîne une baisse de la conversion de 2% environ.

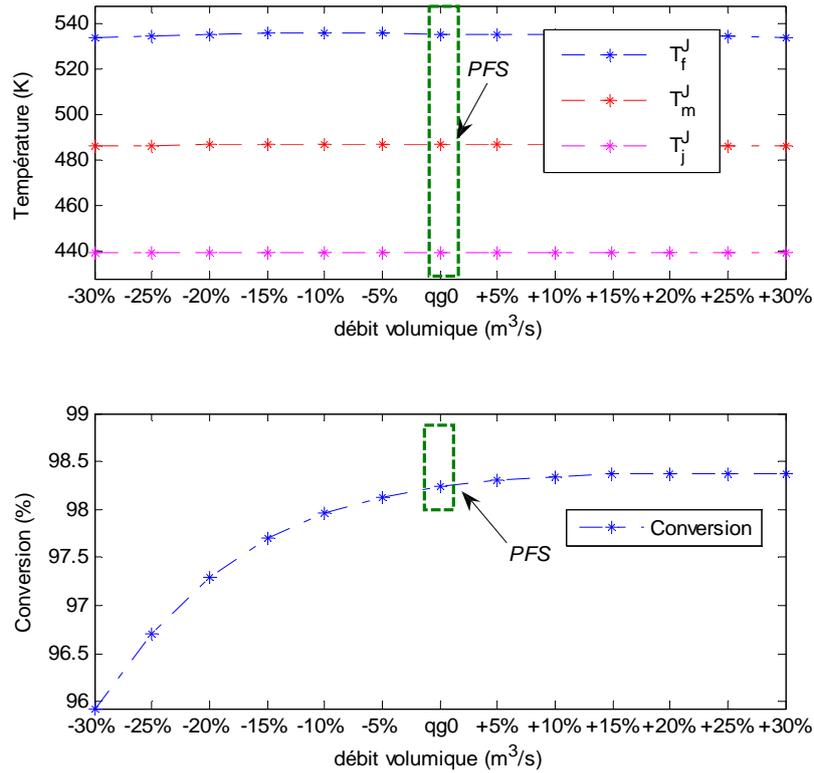


Figure 4-4. Sensibilité des températures et de la conversion à la sortie du mini-réacteur par rapport aux variations en entrée du débit d'hydrogène q_{g0} .

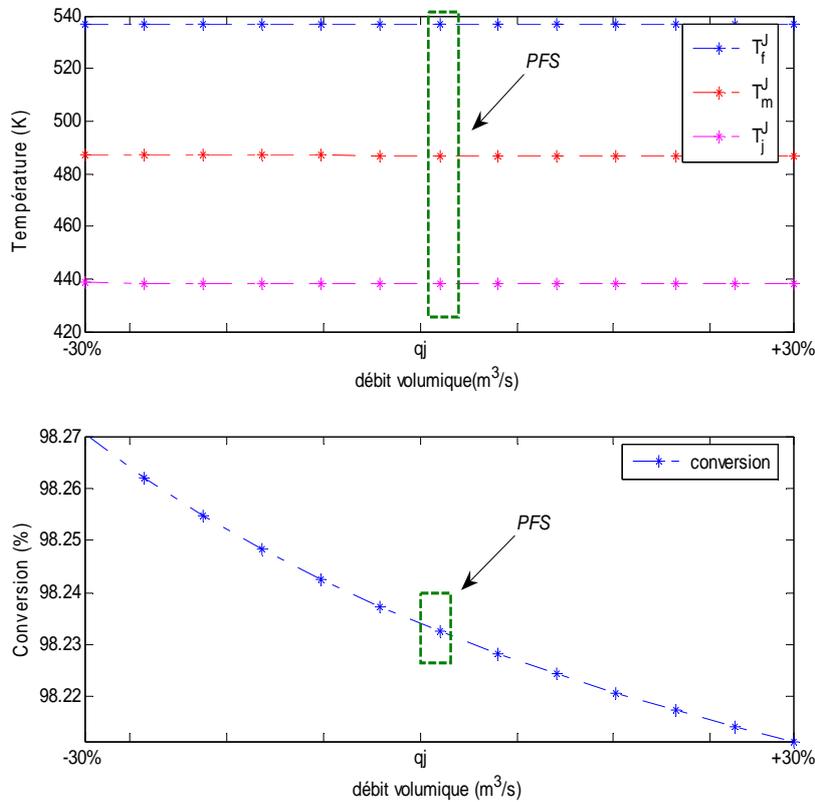


Figure 4-5. Sensibilité des températures et de la conversion à la sortie du mini-réacteur par rapport aux variations en entrée du débit du fluide caloporteur q_j .

La figure 4.5 présente la sensibilité des températures de sortie et de la conversion par rapport aux variations en entrée du débit du fluide caloporteur q_j (variations allant de -30% à +30% autour de q_j). Nous remarquons que les températures de sortie ainsi que la conversion ne sont pas sensibles aux variations de q_j . En effet, le débit du fluide caloporteur q_j est très élevé, pour permettre une évacuation très rapide de la quantité de chaleur dégagée par la réaction. Une marge importante a été prise dans les conditions opératoires pour garantir le fonctionnement du réacteur en toute sécurité.

Les résultats obtenus grâce à la caractérisation statique du modèle, nous permettent aussi de conclure sur la cohérence du modèle mis en place. D'autre part, l'étude effectuée nous a permis de constater la sensibilité de la conversion de l'o-crésol aux variations du débit d'hydrogène q_{g0} , du débit et de la température de l'o-crésol en entrée du réacteur (respectivement q_l et T_{j0}). Par conséquent, une perturbation sur ces variables affectera la conversion de l'o-crésol et ainsi diminuera la qualité du produit en sortie du réacteur. Elle peut conduire aussi à des problèmes de sécurité. A noter que ces trois variables représentent des perturbations mesurables. En effet, les deux réactifs A et B (hydrogène et o-crésol) sont des corps purs. Par conséquent, leurs débits peuvent être mesurés facilement en milieu industriel.

La figure 4-1 nous a permis de constater que les variables de sortie (températures et conversion) sont très sensibles aux variations en entrée de la température du fluide caloporteur, T_j^0 . Ainsi, ce résultat conforte notre choix d'utiliser cette variable comme un actionneur efficace pour contrôler le comportement du mini-réacteur.

Après avoir donné les objectifs de commande et identifié les variables à manipuler ainsi que les perturbations en entrée du réacteur, intéressons nous à la synthèse d'un schéma de contrôle qui tient compte des propriétés des systèmes thermodynamiques irréversibles. Notre objectif est de réguler la conversion du réactif B à la sortie du réacteur tout en évitant l'emballement thermique. Il s'agit donc de rechercher une méthode de commande stabilisante, ce qui implique la recherche d'une fonction de Lyapunov basée sur des caractéristiques énergétiques du réacteur étudié.

2. Structure de contrôle applicable industriellement

Nous proposons dans cette partie un schéma de contrôle hiérarchique mono entrée/mono sortie (SISO) par retour de sortie à deux couches pour le mini réacteur intensifié continu. L'étude des performances du contrôleur sera testée en simulation. Pour cela, nous présentons tout d'abord le principe du schéma de contrôle. Nous expliquons ensuite en détail le fonctionnement des deux couches du schéma de contrôle. Des simulations montrant

l'efficacité du schéma de contrôle face à des perturbations en entrée du réacteur sont ensuite présentées. Enfin une comparaison du schéma de contrôle mis en place avec un outil couramment utilisé en milieu industriel, le régulateur PID est effectuée en simulation.

2.1. Principe

Les deux principaux objectifs sont une conversion élevée du réactif B (o-crésol) avec un fonctionnement en toute sécurité. Ce dernier est obtenu en imposant une contrainte sur la température du corps du réacteur, notée T_m^{\max} . Cette valeur est imposée par le type de joints utilisés dans le mini-réacteur. En outre, le contrôleur doit rejeter les perturbations mesurées, sur le flux d'entrée du réactif A (q_{g0}) ainsi que le flux et la température d'entrée du réactif B (q_l et T_{f0}).

Etant donné que la conversion de l'o-crésol à la sortie du réacteur est non mesurable en ligne (ou mesurable avec des capteurs qui ont un coût très élevé), nous proposons de contrôler la température du milieu réactionnel à la sortie du réacteur, T_f^J , par le biais du contrôle de la température du corps du réacteur, T_m^J (figure 3.8). Le corps du réacteur joue un rôle important dans le comportement thermique dynamique du réacteur. En effet, le volume du corps métallique du réacteur est très grand par rapport au volume du milieu réactionnel et par conséquent le rapport des inerties thermiques est très grand (ratio > 10). De plus la température du corps du réacteur est une variable qu'on peut mesurer facilement dans les ateliers de production industriels.

A l'image d'un système mécanique, le corps du réacteur joue le double rôle d'un absorbeur et d'un amortisseur d'énergie. Cette caractéristique des réacteurs intensifiés a été utilisée par Benaïssa et ses collaborateurs [Benaïssa-2008] dans le cas du « réacteur/échangeur » continu intensifié de type Open Plate Reactor (OPR) comprenant une structure modulaire par blocs, siège d'une réaction fortement exothermique.

Toutes ces caractéristiques énergétiques du mini-réacteur sont bien adaptées pour la conception de lois de commande basées sur des concepts thermodynamiques telle que la fonction de disponibilité thermodynamique qu'on pourra utiliser comme fonction de Lyapunov.

Dans l'industrie pétrolière et chimique, le contrôle et l'optimisation de nombreux systèmes sont basés sur une structure hiérarchique [Young-2006]. Le contrôleur que nous proposons repose sur une approche basée sur deux couches hiérarchiques : une couche d'optimisation, qui calcule une trajectoire optimale de la température du corps du réacteur T_m^J et une couche de

contrôle, qui calcule la température du fluide caloporteur T_j^0 à appliquer au réacteur, figure 4.6.

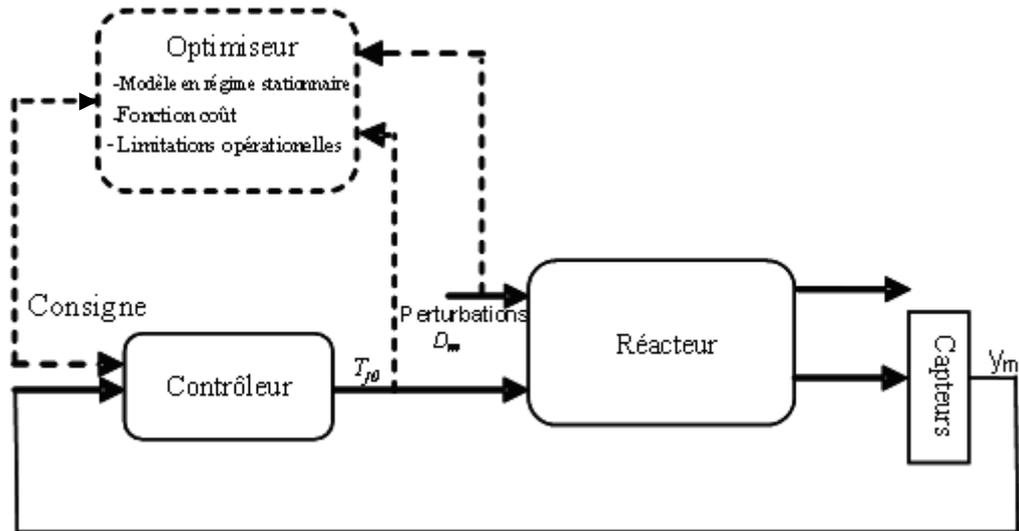


Figure 4-6. Schéma de contrôle à deux couches [Bahroun¹-2010].

La loi de commande par retour de sortie proposée est basée sur des mesures qu'on peut obtenir facilement en milieu industriel : la température du milieu réactionnel en sortie du réacteur, T_f^1 , la température du corps du réacteur à la sortie, T_m^J ainsi que les perturbations en entrée du réacteur (le flux d'entrée du réactif A (q_{g0}), le flux et la température d'entrée du réactif B (q_l et T_{j0})).

L'étude des caractéristiques statiques (figure 4.1) a souligné la sensibilité du réacteur aux variations de la température du fluide caloporteur en entrée, T_j^0 , et a conforté notre choix de l'utiliser comme variable à manipuler, conformément aux pratiques industrielles.

Le schéma de contrôle (figure 4.6) est composé tout d'abord d'un bloc « Réacteur ». Ce bloc est constitué du modèle dynamique développé dans le chapitre 3 et est représenté par les équations (III.22-III.36) pour les besoins de l'étude en simulation présentée.

L'objectif usuel dans une phase d'optimisation est la minimisation ou la maximisation de quelques caractéristiques ou performances du modèle du procédé étudié en régime stationnaire (minimisation des coûts d'exploitations, maximisation de la production...) tout en satisfaisant un certain nombre de contraintes (bornes sur les variables de contrôle, ...) [Chachuat-2008].

Le bloc « Optimiseur » du schéma de contrôle est composé du même modèle que le bloc processus mais en régime stationnaire. Il comprend aussi une fonction objectif à minimiser qui représente, en termes de performance du mini-réacteur étudié, la valeur de la conversion

du réactif B en phase liquide à la sortie du réacteur en régime stationnaire $\left(\eta = \frac{C_{Bl}^0 - \bar{C}_{Bl}}{C_{Bl}^0} \right)$.

Ce bloc contient aussi les limites opérationnelles du réacteur (les joints utilisés par le réacteur imposent une contrainte supérieure sur la température du corps du réacteur, notée T_m^{\max}).

Enfin, le bloc contrôleur est composé d'une loi de commande non linéaire basée sur l'utilisation de la fonction de disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov.

2.2. Analyse du bloc optimisation

Différents types d'optimisations sont utilisés en génie des procédés :

- l'optimisation d'un point de fonctionnement en régime stationnaire [Krstic-2000; Marlin-1996] ;
- l'optimisation des profils des entrées du procédé [Kadam-2004 ; Srinivasan-2001].

La première classe est traitée comme un problème d'optimisation statique (système opérant en régime stationnaire). La deuxième classe nécessite des outils d'optimisation dynamique. L'optimisation statique joue un rôle important en milieu industriel du fait de la grande taille des équipements et des volumes de production associés à ces appareils [Gros-2007]. Nous nous intéressons à cette méthode pour la résolution du problème d'optimisation traité.

Différents algorithmes numériques d'optimisation, tels que les techniques de Programmation Non Linéaire (PNL), permettant de résoudre un problème d'optimisation statique de dimension finie. Les algorithmes de programmation quadratique séquentielle (SQP) font sans nul doute partie des méthodes les plus répandues pour résoudre les problèmes de type PNL [Betts-2001].

Nous analysons dans la section suivante la couche d'optimisation du schéma de contrôle. Le problème d'optimisation résolu dans cette couche est de type PNL. Les algorithmes SQP ont été utilisés pour résoudre ce problème.

2.2.1. Formulation du problème d'optimisation

L'analyse de sensibilité effectuée dans la partie 2.2 a montré que la conversion du réactif B en phase liquide à la sortie du mini-réacteur est sensible aux perturbations en entrée qu'on notera D_m (débit volumique q_{g0} , température et débit volumique du fluide, T_{f0} et q_l).

La couche optimisation minimise une fonction convexe de la concentration du réactif B (C_{Bl}^J) en régime stationnaire tout en satisfaisant un certain nombre de contraintes. La phase d'optimisation calcule un point de consigne optimal, \bar{T}_m^J , afin de garantir une convergence rapide du taux de conversion du réactif B à une conversion désirée qu'on peut exprimer en concentration de sortie désirée en régime stationnaire \bar{C}_{Bl} (cf Tableau 4-1).

Le bloc « optimiseur » de la figure 4.6 est composé d'une fonction objectif convexe non linéaire donnée par l'équation (IV.1), du modèle non linéaire développé dans le chapitre 3 pris en régime stationnaire (qu'on notera F) (IV.2) et des limitations opérationnelles linéaires exprimées sous formes de contraintes inégalités données par l'équation (IV.3). Ces contraintes représentent une température maximale que le corps du réacteur ne doit pas dépasser, notée T_{m_max} . Ainsi, le problème d'optimisation sous contraintes est exprimé comme suit :

$$\min_{T_m^J} J = \left(C_{Bl}^J - \bar{C}_{Bl} \right)^2 \quad (\text{IV.1})$$

avec :

$$F = 0 \quad (\text{IV.2})$$

$$T_m^k \leq_{k \in \{1..J\}} T_{m_max} \quad (\text{IV.3})$$

Le problème d'optimisation a été résolu numériquement par le solveur de la boîte à outils optimisation de l'outil logiciel Matlab®, FMINCON en utilisant les algorithmes *SQP*.

2.3. Analyse du bloc « contrôle » et synthèse de loi de commande

L'objectif premier du contrôleur proposé est de réguler la valeur de la conversion du réactif B à la sortie du réacteur, malgré la présence de perturbations en entrée D_m . La couche optimisation fournit une consigne optimale, la température du corps du réacteur à la sortie (\bar{T}_m^J), au bloc « contrôle » qui calcule la valeur de la température du fluide caloporteur (T_j^0) à appliquer à l'entrée du réacteur. Nous pouvons donc considérer le problème de commande comme étant un problème de commande optimale de dimension finie.

Nous distinguons deux types de méthodes numériques en contrôle optimal : les méthodes directes et les méthodes indirectes. Les méthodes indirectes consistent à résoudre numériquement un problème aux valeurs limites obtenu par application du principe du maximum qui donne une condition nécessaire d'optimalité et affirme que toute trajectoire optimale est la projection d'une extrémale [Betts-2001]. Les méthodes directes consistent à

discrétiser l'état et le contrôle, et réduisent le problème de commande optimale à un problème d'optimisation non linéaire (PNL) de dimension finie. Nous utilisons cette méthode pour la résolution de notre schéma de contrôle.

Considérons une subdivision de l'intervalle $[t_0, t_f]$: $t_0 = t_0 < t_1 < \dots < t_k < t_{k+1} < \dots < t_n = t_f$. Nous considérons aussi un contrôle T_j^0 constant par morceaux selon cette subdivision. Durant chaque période d'échantillonnage $k : [t_k, t_{k+1}]$, la couche d'optimisation calcule une consigne optimale \bar{T}_{mk}^J fixe correspondant à la température du corps du réacteur à la sortie par rapport à la position axiale, (figure 3-8), à partir d'un modèle du système en régime stationnaire. \bar{T}_{mk}^J représente une entrée de la couche « contrôle ». Cette dernière calcule la valeur de l'entrée T_j^0 , à appliquer à l'entrée du réacteur durant la période d'échantillonnage suivante.

La couche de contrôle stabilisant mise en place utilise la disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov. Nous avons montré dans le chapitre 2 que cette fonction représente une fonction de Lyapunov candidate intéressante pour ce type de système.

Étant donné que la masse du milieu réactionnel est très faible par rapport à celle du corps du réacteur, nous pouvons considérer que la disponibilité du réacteur et de son contenu, A , est égale à celle du corps du réacteur, A_m . Le corps du réacteur est un corps pur donc il est homogène, par conséquent sa disponibilité thermodynamique peut être calculée. De plus, son volume V_m et son nombre de moles N_m sont constants (les variables extensives V_m et N_m satisfont les contraintes de type (II.60)), ce qui implique la stricte concavité de la fonction d'entropie S_m relative au corps du réacteur. Cette condition nous permet donc d'utiliser la fonction de disponibilité pour la stabilisation du réacteur. L'étape suivante consiste donc à synthétiser une loi de commande de telle sorte que la dérivée temporelle de A_m soit négative.

Soit le problème de stabilisation globale suivant :

Problème de stabilisation 1 : Trouver une loi de commande T_j^0 pour la stabilisation globale asymptotique de la température du corps du réacteur J en boucle fermée autour

de \bar{T}_m^J de telle sorte que $\frac{dA_m^J}{dt} \leq 0$;

La disponibilité thermodynamique du tronçon de corps du réacteur associé au $J^{\text{ème}}$ RPAC, définie par rapport à la consigne optimale \bar{T}_m^J est donnée par l'équation suivante :

$$A_m^J = \left(\frac{1}{\bar{T}_m^J} - \frac{1}{T_m^J} \right) U_m^J + \left(\frac{\bar{P}}{\bar{T}_m^J} - \frac{P}{T_m^J} \right) V_m^J - N_m^J \left(\frac{\bar{\mu}_m^J}{\bar{T}_m^J} - \frac{\mu_m^J}{T_m^J} \right) > 0 \quad (\text{IV. 4})$$

D'après le Problème de stabilisation 1, l'objectif est de trouver une loi de commande durant l'horizon de commande $t_k < t < t_{k+1}$, telle que $\frac{dA_m^J}{dt} < 0, \forall T_m^J \neq \bar{T}_m^J$. Dès lors que le volume V_m et son nombre de moles N_m sont constants, la dérivée temporelle de A_m^J est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dA_m^J}{dt} = \left(\frac{1}{\bar{T}_m^J} - \frac{1}{T_m^J} \right) \frac{dU_m^J}{dt} \quad (\text{IV. 5})$$

Le bilan d'énergie établi pour le tronçon de corps du réacteur associé au $J^{\text{ème}}$ RPAC donnée par l'équation (III.32) peut être réécrit comme suit ²:

$$\frac{dU_m^J}{dt} = hS^k (T_f^J - T_m^J) + h_j S^k (T_j^0 - T_m^J) \quad (\text{IV.6})$$

D'après l'équation (IV.5), nous pouvons réécrire l'équation (IV.6) ainsi² :

$$\frac{dA_m^J}{dt} = \left(\frac{1}{\bar{T}_m^J} - \frac{1}{T_m^J} \right) \left(hS^k T_f^J - (hS^k + h_j S^k) T_m^J + h_j S^k T_j^0 \right) \quad (\text{IV.7})$$

La proposition 4.1 suivante donne alors une solution au *Problème de stabilisation 1* :

Proposition 4.1 :

En choisissant la commande non linéaire par retour de sorties (IV.8), le température du corps du réacteur J en boucle fermée est alors asymptotiquement stable autour de \bar{T}_m^J ²:

$$T_j^0 = \frac{1}{h_j S^k} \left(-hS^k T_f^J + (hS^k + h_j S^k) T_m^J - K_c \left(\frac{1}{\bar{T}_m^J} - \frac{1}{T_m^J} \right) \right) \quad (\text{IV.8})$$

avec K_c constante strictement positive.

² S^k : surface d'échange (m^2) ; h : coefficient de transfert de chaleur ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$)

Preuve.

En intégrant l'équation (IV.8) dans l'équation (IV.5), la dérivée temporelle de la fonction de disponibilité est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dA_m^J}{dt} = -K_c \left(\frac{1}{\bar{T}_m^J} - \frac{1}{T_m^J} \right)^2 \quad (\text{IV. 9})$$

Nous avons alors :

$$\frac{dA_m^J}{dt} < 0, \text{ si } T_m^J \neq \bar{T}_m^J \text{ et } \frac{dA_m^J}{dt} = 0, \text{ si } T_m^J = \bar{T}_m^J$$

Après avoir analysé le schéma de contrôle, nous proposons maintenant de tester l'efficacité de ce dernier en présence de perturbations en entrée du réacteur. En effet, l'étude des caractéristiques statiques du modèle nous a montré que la conversion du réactif *B* en phase liquide à la sortie du réacteur est sensible aux variations en entrée du débit volumique de gaz, q_{g0} , du débit volumique du fluide q_l et de la température du fluide T_{f0} .

2.4. Résultats de simulation et analyses

Nous allons d'abord nous intéresser au comportement du réacteur en boucle fermée dans le cas où le contrôleur synthétisé par l'approche entropique est utilisé, pour un rejet de perturbation sur le débit volumique de gaz q_{g0} (Nous considérons pour tous les exemples que nous traitons, que le système est en régime stationnaire à $t=0$).

La figure 4-7 présente l'évolution temporelle en boucle fermée de la conversion du réactif *B* en sortie du réacteur face à une perturbation sur q_{g0} survenue à l'instant $t=500$ s. D'après cette figure, nous pouvons constater que le contrôleur mis en place a permis de bien rejeter cette perturbation.

La figure 4-8 présente l'évolution de la température du corps du réacteur T_m^J et l'évolution de la consigne optimale \bar{T}_{mk}^J correspondante. La couche « optimisation » calcule pour chaque nouvelle période d'échantillonnage une nouvelle consigne de telle sorte que la conversion reste aussi près que possible de la valeur de la conversion fixée. La figure 4-8 montre aussi que le contrôleur permet à la température du corps du réacteur T_m^J de bien suivre la consigne \bar{T}_{mk}^J sans dépasser la contrainte imposée et ainsi de rejeter la perturbation sur q_{g0} . Nous pouvons ainsi conclure que les deux objectifs de contrôle, à savoir la régulation de la conversion du réactif *B* et un fonctionnement en toute sécurité, sont atteints dans ce cas.

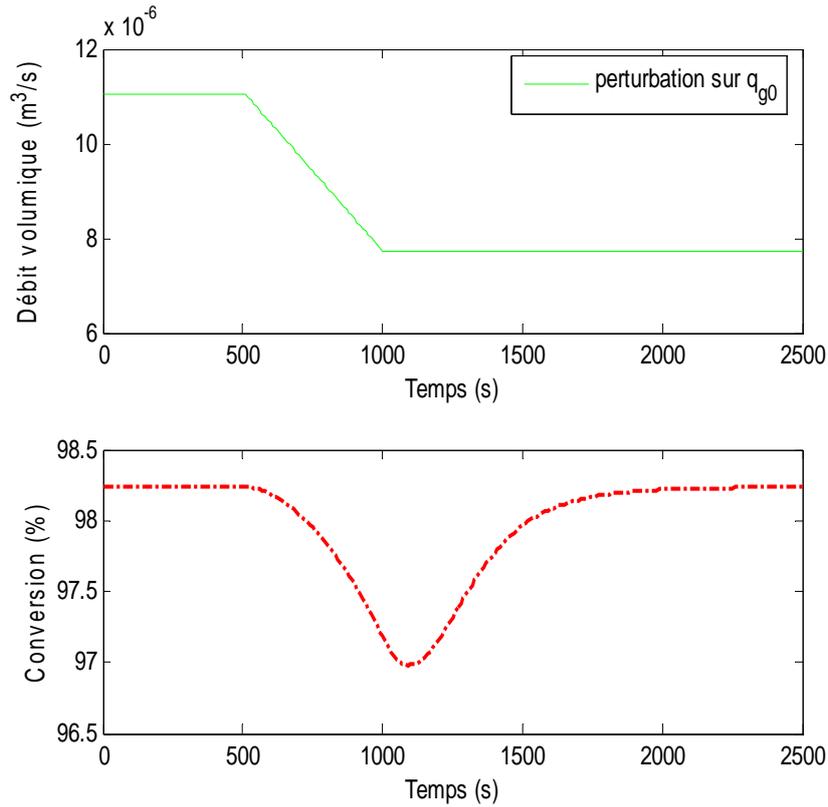


Figure 4-7. Comportement du réacteur en boucle fermée face à une perturbation sur q_{g0} .

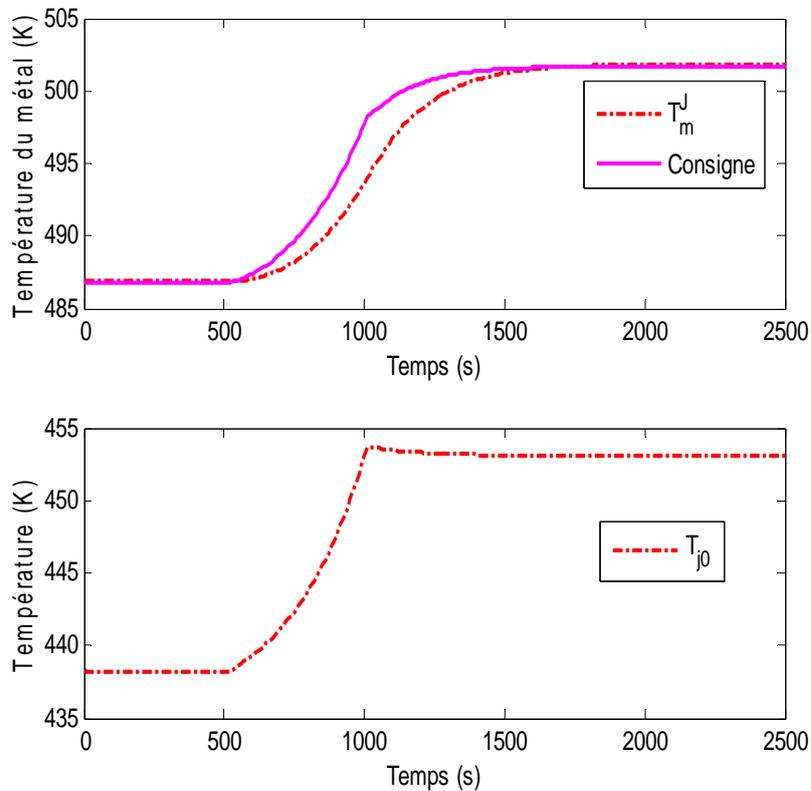


Figure 4-8. Température du corps du réacteur et température du fluide caloporteur suite à une perturbation sur q_{g0} .

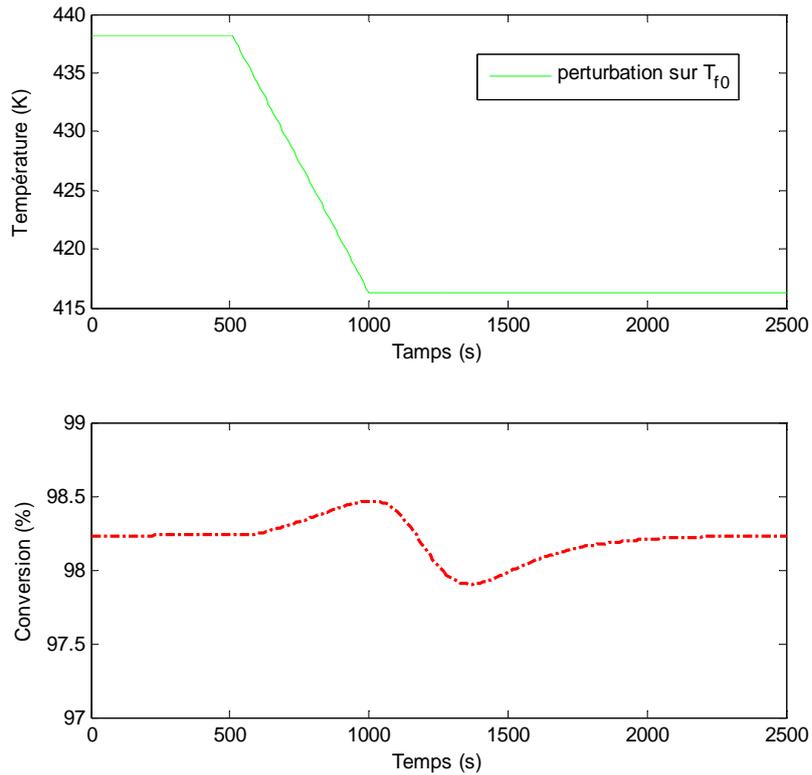


Figure 4-9. Comportement du réacteur en boucle fermée face à une perturbation sur T_{f0} .

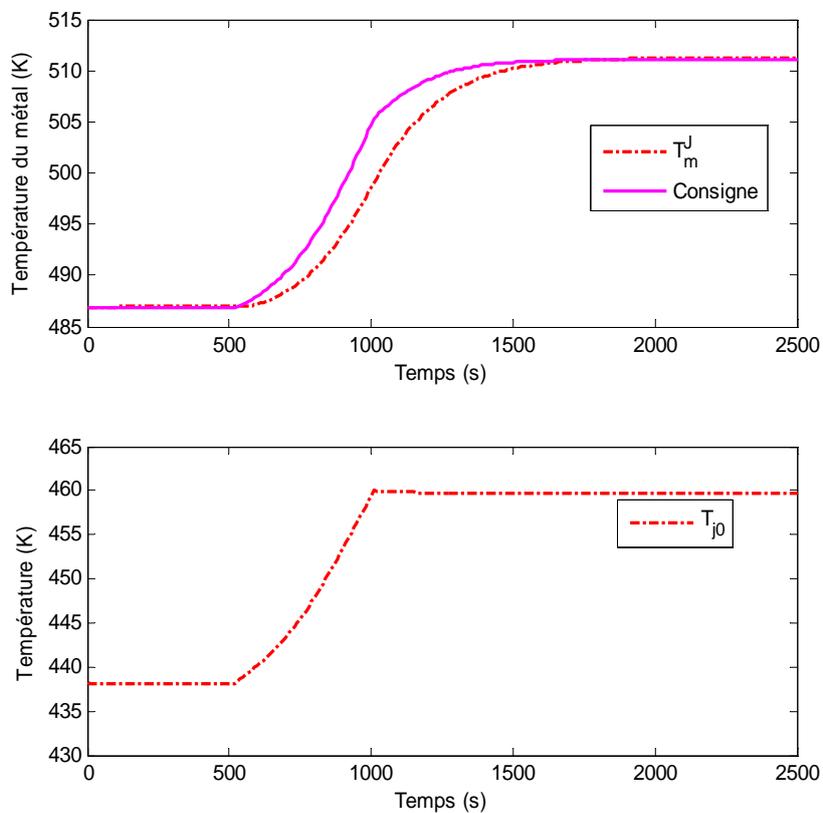


Figure 4-10. Température du corps du réacteur et température du fluide caloporteur suite à une perturbation sur T_{f0} .

Nous nous intéressons ensuite au comportement du système bouclé dans le cas d'une perturbation sur la température du fluide T_{f0} en entrée du réacteur survenue à l'instant $t=500$ s. La figure 4-9 présente l'évolution de la conversion dans ce cas et montre comment le contrôleur a permis de compenser la perturbation à l'entrée du réacteur et ainsi de maintenir la conversion à la valeur désirée.

La figure 4-10 présente l'évolution de la température du corps du réacteur T_m^J , de la consigne optimale \bar{T}_{mk}^J et de la variable manipulée T_j^0 . Nous pouvons remarquer que T_m^J suit bien la consigne \bar{T}_{mk}^J avec une évolution satisfaisante qui garantit une évolution applicable industriellement de la variable manipulée T_j^0 .

Nous nous intéressons enfin au comportement du système bouclé dans le cas d'une perturbation sur q_l à l'entrée du réacteur survenue à l'instant $t=500$ s. La figure 4-11 montre que le contrôleur mis en place a permis de rejeter cette perturbation. La figure 4-12 montre aussi que le comportement de la consigne optimale \bar{T}_{mk}^J et de la variable manipulée T_j^0 sont applicables industriellement.

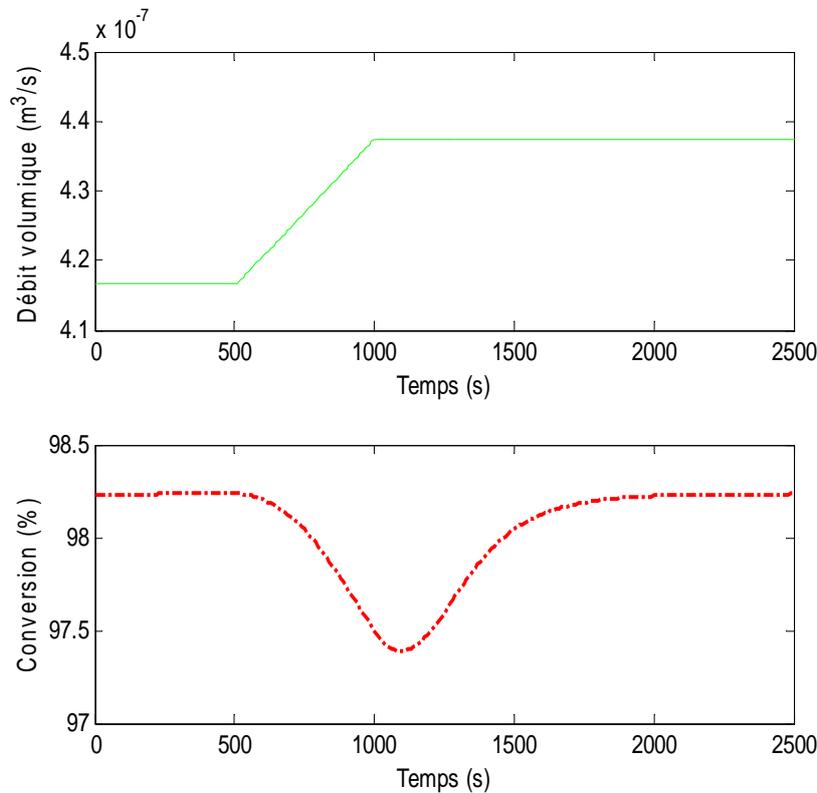


Figure 4-11. Comportement du réacteur en boucle fermée face à une perturbation q_l .

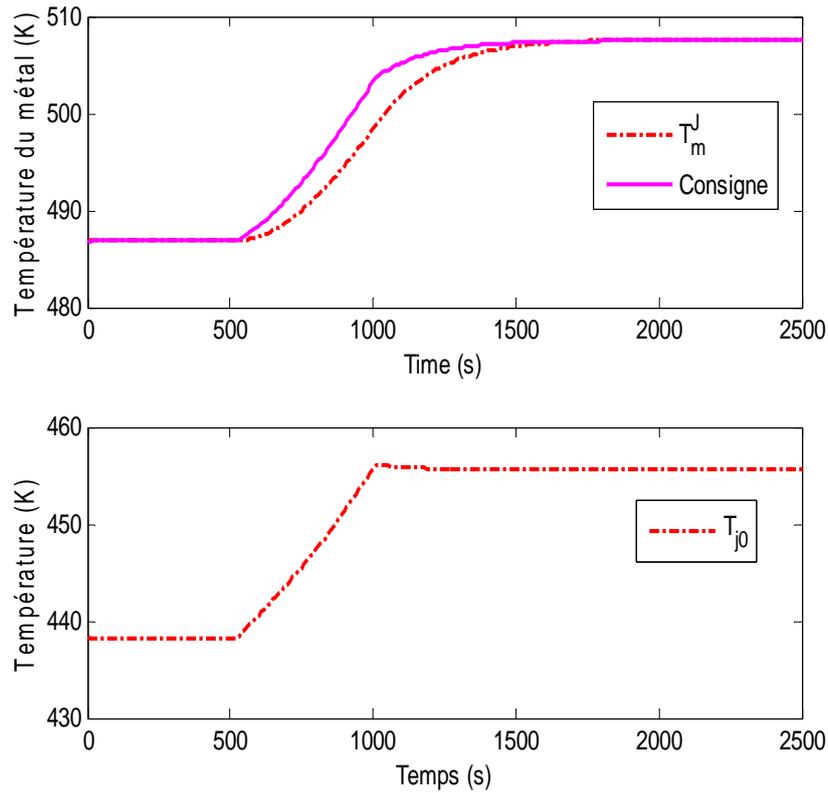


Figure 4-12. Température du corps du réacteur et température du fluide caloporteur suite à une perturbation sur q_l .

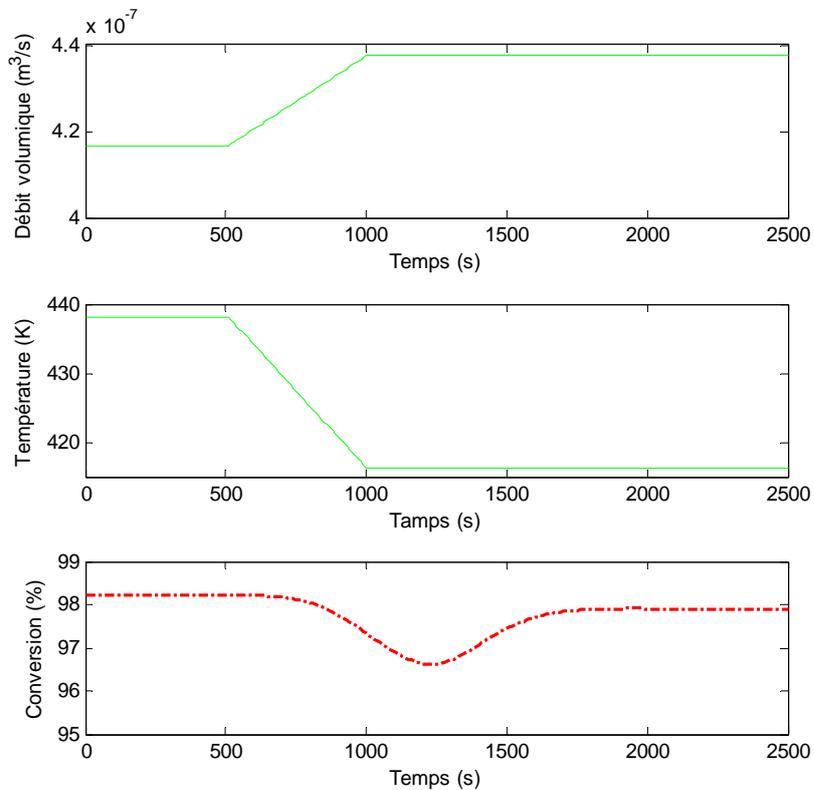


Figure 4-13. Comportement du réacteur en boucle fermée face à deux perturbations sur q_l et T_{f0} .

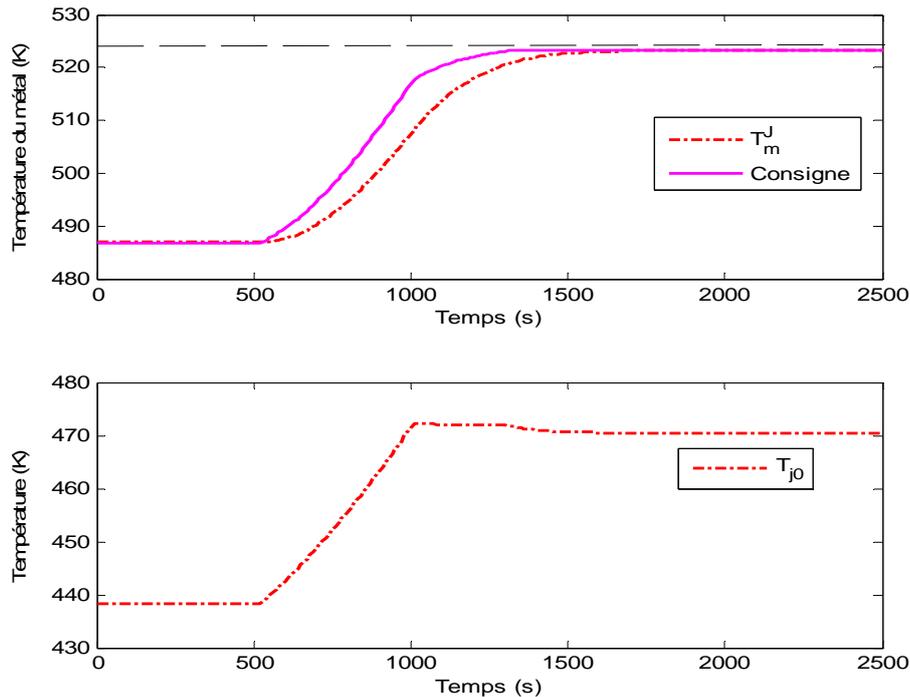


Figure 4-14. Température du corps du réacteur et température du fluide caloporteur suite à deux perturbations sur q_i et T_{f0} .

Intéressons nous maintenant au cas où plusieurs perturbations ont lieu au même moment ($t=500$ s) à l'entrée du réacteur. La figure 4-13 décrit le comportement de la conversion du réactif B dans le cas d'une perturbation sur q_{i0} et d'une perturbation sur T_{f0} survenue au même instant à l'entrée du réacteur.

La figure 4-14 présente l'évolution de la température du corps du réacteur T_m^J , de la consigne optimale \bar{T}_m^J et de la variable manipulée T_j^0 . Nous pouvons constater que dans le cas de plusieurs perturbations survenues à l'entrée du réacteur, le contrôleur synthétisé par l'approche *entropique* a permis encore une fois de bien rejeter ces perturbations avec une évolution satisfaisante de la consigne et de la variable manipulée applicable industriellement.

A noter que ce schéma de contrôle ne prend pas en compte les perturbations non mesurables et les erreurs de modélisation. Cependant, l'étude de sensibilité a montré que seules ces perturbations affectent le comportement du réacteur. L'hydrogène et l'o-crésol sont des corps purs à l'entrée du réacteur, par conséquent la mesure de leurs températures et/ou de leurs débits peut être obtenue facilement en milieu industriel. Concernant les erreurs de modélisation, le réacteur est sensible aux variations de certains paramètres tels que le coefficient volumétrique de transfert de matière gaz-liquide $k_l a^0$ et le coefficient de transfert de chaleur h_j [Svandová-2008]. Dans le cas de cette application, ces deux paramètres ont été obtenus expérimentalement.

Nous nous intéressons maintenant plus en détail au comportement du bloc « contrôle » et plus précisément de la fonction de disponibilité thermodynamique A_m^J . Les courbes de la figure 4-15 à la figure 4-18³ présentent respectivement le comportement de A_m^J dans le cas d'une perturbation sur q_{g0} , T_{j0} , q_l et enfin sur T_{j0} et q_l .

Pour chaque nouvelle période d'échantillonnage k , avec $t_k \leq t \leq t_{k+1}$, la couche « optimisation » calcule une nouvelle consigne optimale \bar{T}_m^J pour la couche « contrôle ». Par conséquent, une nouvelle fonction de disponibilité $A_{mk}^J(t)$ est définie à chaque instant t_k , comme le présente la figure 4-19 par une nouvelle tangente définie par rapport à la nouvelle consigne \bar{T}_m^J .

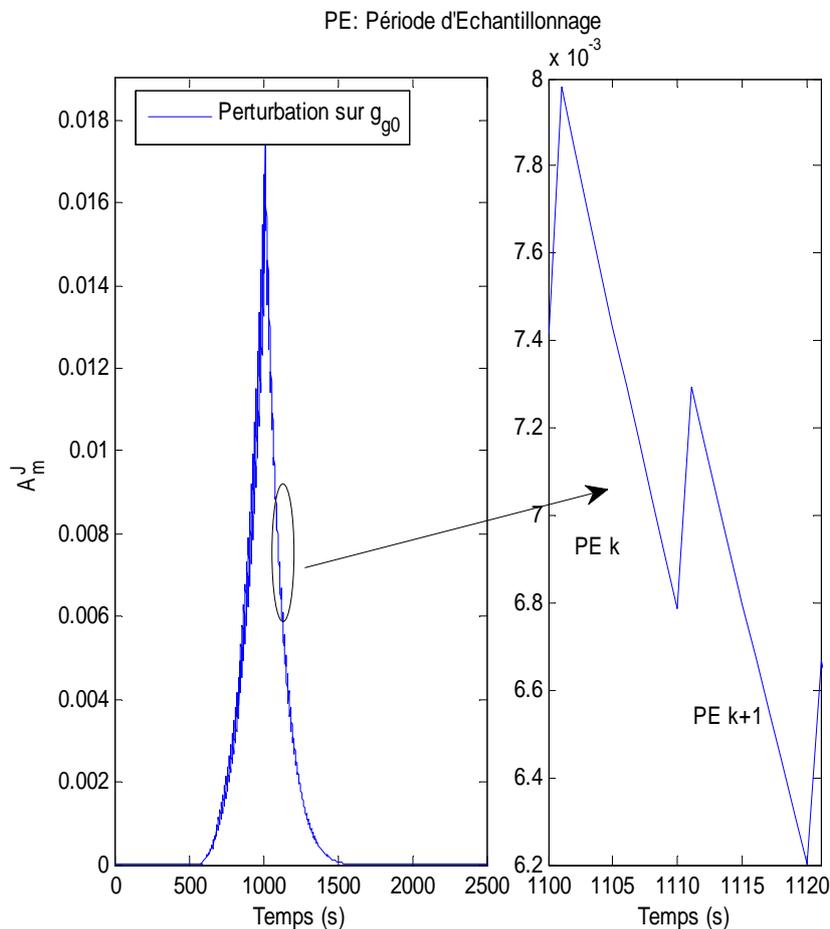


Figure 4-15. Evolution de la fonction de disponibilité A_m^J suite à une perturbation sur q_{g0} .

³ PEk : période d'échantillonnage k.

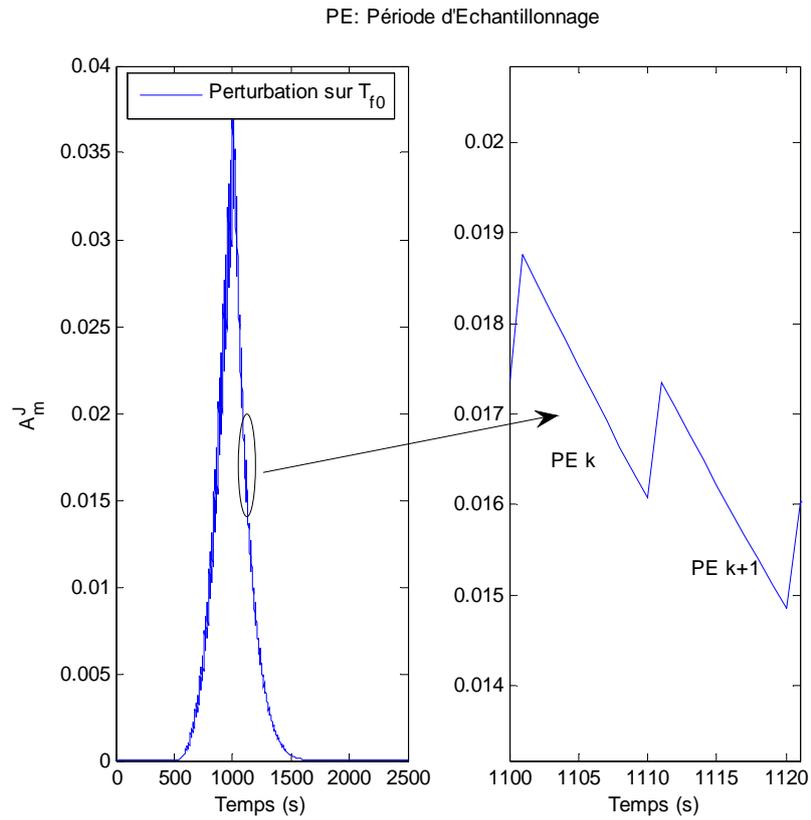


Figure 4-16. Evolution de la fonction de disponibilité A_m^J suite à une perturbation sur T_{f0} .

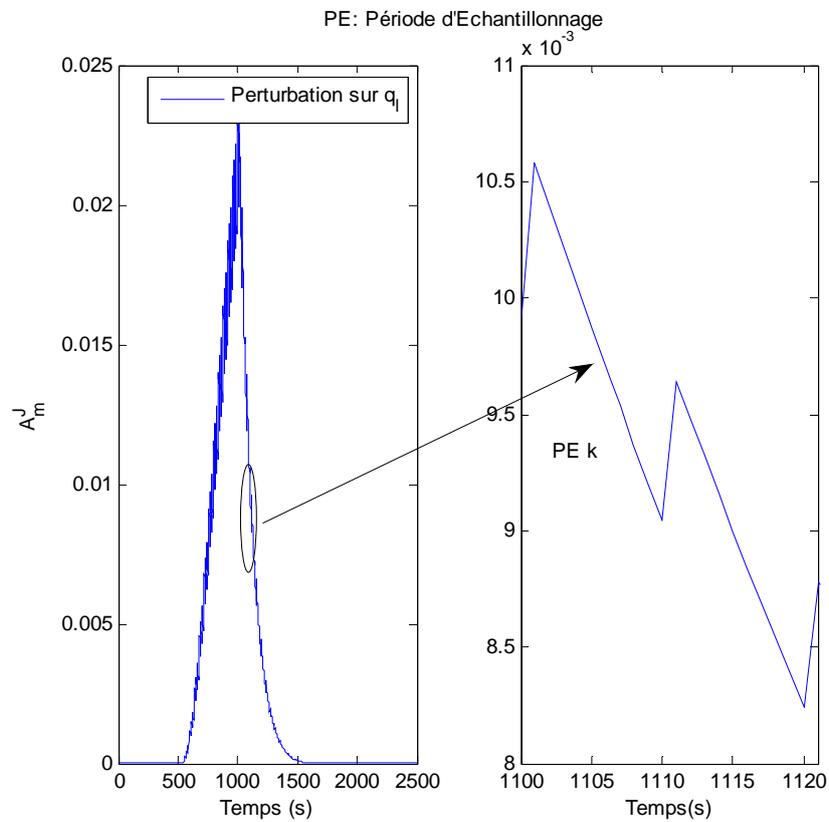


Figure 4-17. Evolution de la fonction de disponibilité A_m^J suite à une perturbation sur q_l .

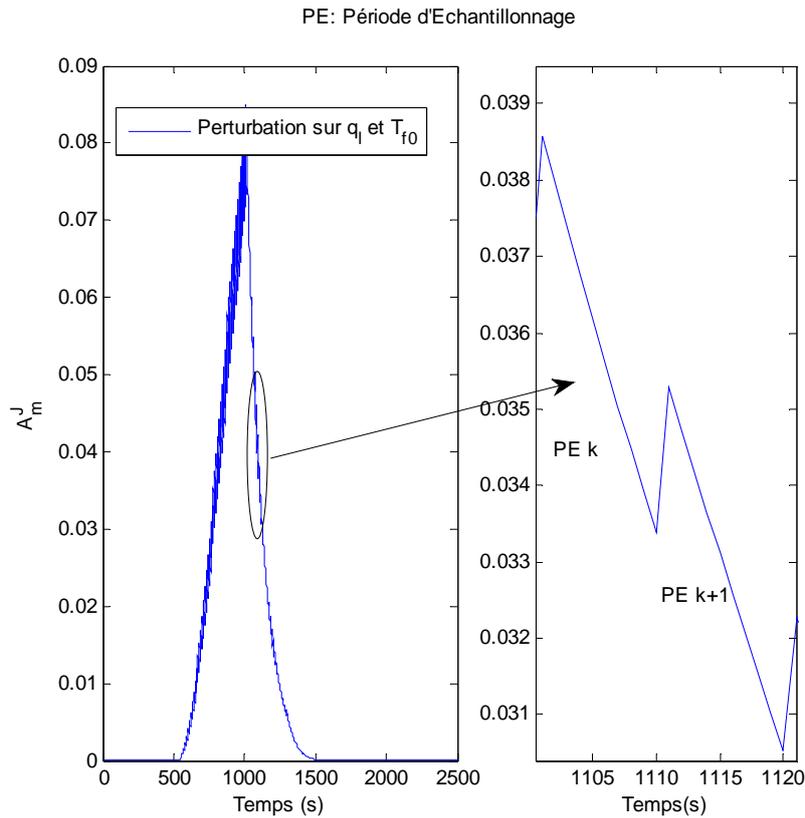


Figure 4-18. Evolution de la fonction de disponibilité A_m^J suite à une perturbation sur q_l et T_{f0} .

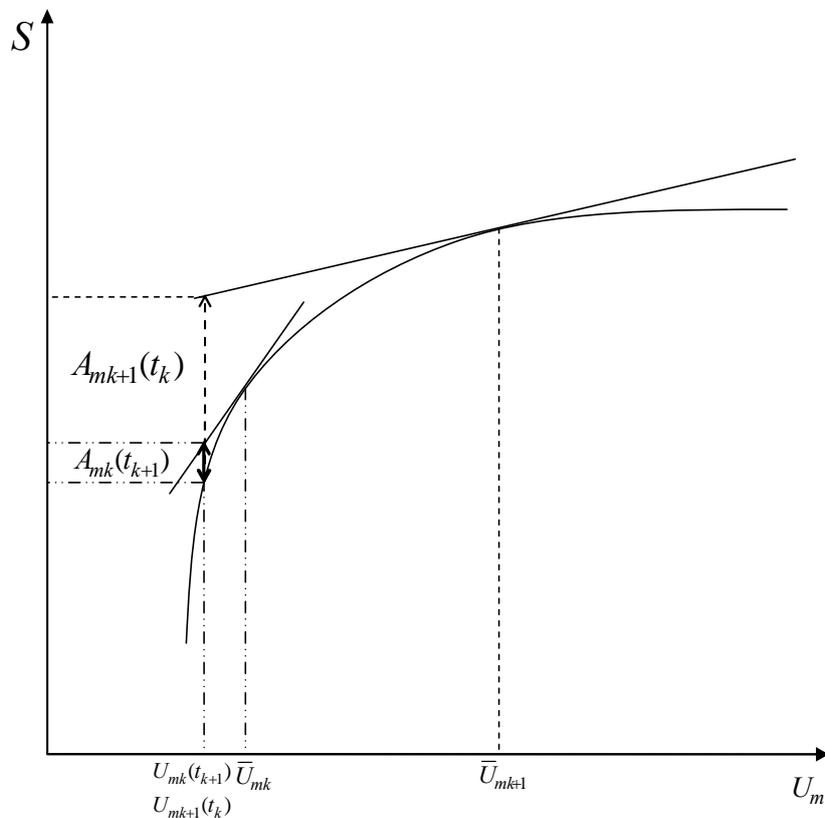


Figure 4-19. fonction de disponibilité A_m^J et plan tangent durant chaque nouvelle période d'échantillonnage.

La fonction $A_{mk}^J(t)$ croît soudainement à chaque instant t_k pour ensuite décroître durant chaque période d'échantillonnage k . Ce comportement est représenté par les courbes de la figure 4-15 à la figure 4-18. Comme nous pouvons le constater la fonction de disponibilité converge vers zéro lorsque le système bouclé arrive à atteindre le régime stationnaire. La dérivée temporelle de $A_{mk}^J(t)$ reste négative durant chaque période d'échantillonnage k . Ainsi la fonction de disponibilité joue bien le rôle d'une fonction de Lyapunov.

2.5. Comparaison avec un schéma de contrôle se basant sur un régulateur PI

Le but de cette partie est de proposer la même stratégie de contrôle mais avec un contrôleur couramment utilisé en milieu industriel : le régulateur PI. Pour cela nous gardons les mêmes objectifs de contrôle que lors de la section précédente, à savoir, un contrôle indirect de la conversion du réactif B , en contrôlant la température du corps du réacteur, T_m^J , en utilisant la température du fluide caloporteur, T_j^0 , comme variable manipulée, figure 4-20. Le bloc d'optimisation est donc maintenu pour garantir que la consigne du bloc de contrôle, \bar{T}_m^J , correspond bien au point de fonctionnement désiré, \bar{C}_{Bl} quelles que soient les perturbations.

Les paramètres du correcteur PI sont déterminés à partir de l'identification d'une fonction de transfert par une méthode classique présentée dans [Borne-1993 ; Stephanopoulos-1984].

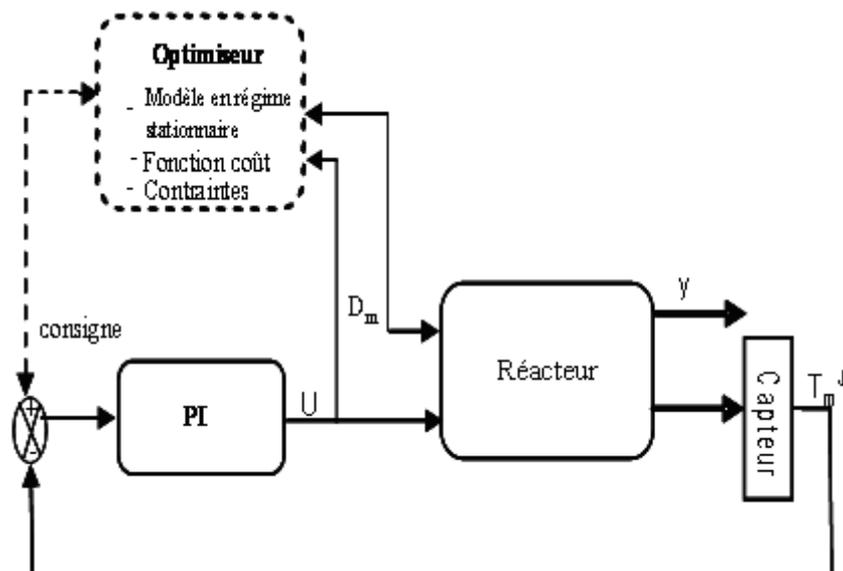


Figure 4-20. Schéma de contrôle hiérarchique utilisant un régulateur PI.

2.5.1. Calcul de régulateur

Nous considérons la fonction de transfert $G(p)$ reliant la température du corps du réacteur à la sortie et la température du fluide caloporteur à l'entrée, donnée par l'équation suivante :

$$G(p) = \frac{T_m^J}{T_j^0} \quad (\text{IV. 1})$$

Les caractéristiques statiques de la température du corps du réacteur en sortie, T_m^J , en fonction de la température du fluide caloporteur T_j^0 sur une plage limitée autour du point de fonctionnement PFS est donnée par la Figure 4-21.

D'après la figure 4-21 le comportement entrée/sortie autour du point de fonctionnement PFS est linéaire. Nous appliquons maintenant un échelon d'amplitude +8.5 K sur T_j^0 et nous observons la réponse de la sortie T_m^J , figure 4-22.

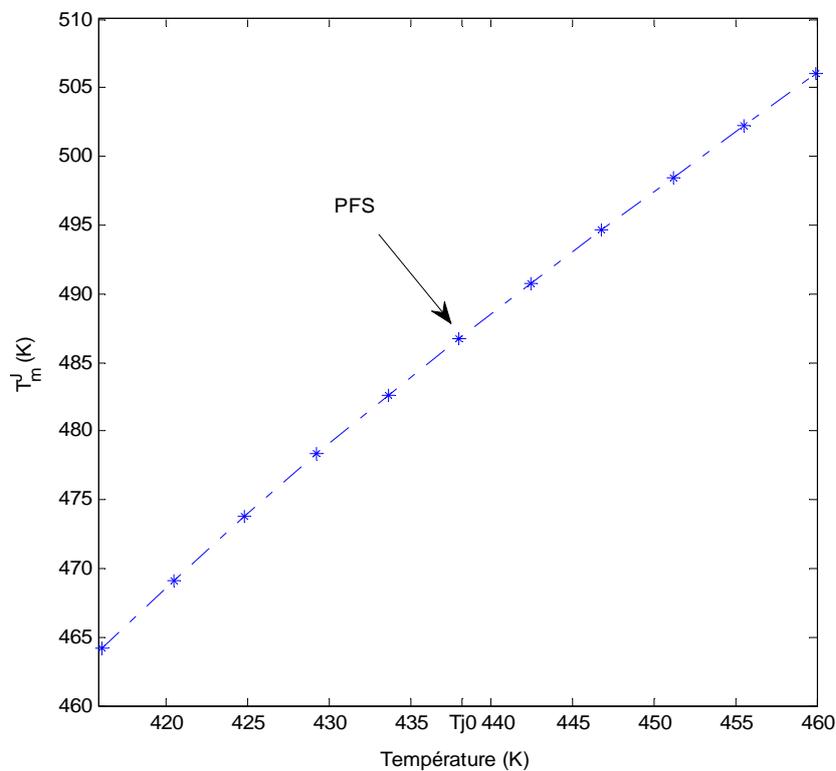


Figure 4-21. Caractéristique statique de T_m^J en fonction de T_j^0 .

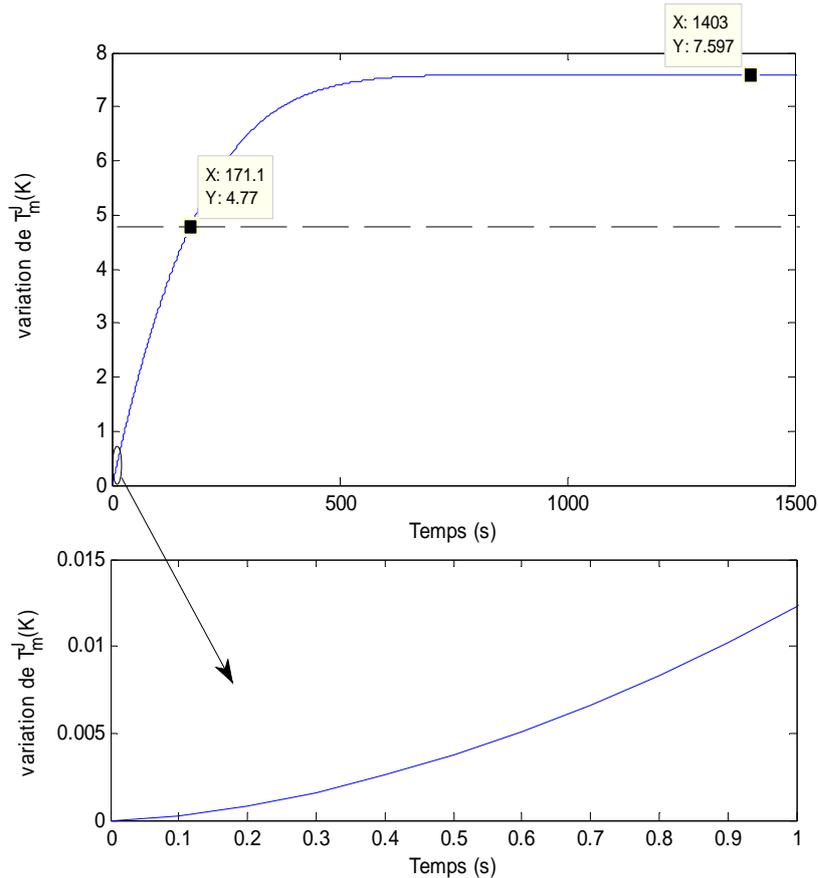


Figure 4-22. Réponse de T_m^J à un échelon de T_j^0 d'amplitude 8.5 K.

Sur la figure 4-22, nous constatons que la réponse du système est celle d'un système apériodique de second ordre ou plus. En effet, nous pouvons constater que la tangente à l'origine est nulle. Etant donnée la dynamique du système, nous pouvons admettre que le système admet une constante de temps élevée par rapport aux autres constantes de temps et par conséquent, nous pouvons considérer que cette réponse est proche d'une réponse d'une fonction de transfert du premier ordre, de la forme:

$$G(p) = \frac{K}{1 + \tau p} \quad (\text{IV.10})$$

Nous pouvons déterminer les paramètres de la fonction de transfert du premier ordre à partir de la figure 4-22.

- K (gain statique) = 0.8938 ;
- τ (constante de temps) : 171.1 secondes ;

La fonction de transfert représentant le comportement entrée/sortie du réacteur autour du point de fonctionnement qui nous intéresse, est donc la suivante :

$$G(p) = \frac{T_m^J}{T_j^0} = \frac{0.8938}{1+171.1p} \quad (\text{IV.11})$$

Nous utilisons alors la méthode des pôles dominants et nous souhaitons diviser le temps de réponse de la fonction de transfert par 3 (plusieurs essais ont été établis pour avoir un compromis entre la rapidité et la stabilité du système).

La fonction de transfert du correcteur est donnée par l'équation suivante :

$$C(p) = 3.3565 \left(1 + \frac{1}{171.1p} \right) \quad (\text{IV.12})$$

Nous nous proposons par la suite de comparer les performances du schéma de contrôle PI avec celui utilisant la commande synthétisée par l'approche entropique.

2.5.2. Résultats de simulation

Le but de cette partie est de comparer les performances de la commande entropique (EC) avec celle d'un outil couramment utilisé en milieu industriel qui est le régulateur PI. Pour cela, nous comparons les performances des deux schémas de contrôle mis en place dans le cas, d'abord d'une perturbation sur T_{j0} puis d'une perturbation sur q_i .

Le réacteur est à l'état stationnaire (défini par PSF) et une perturbation sur T_{j0} (-5% sur T_{j0}) arrive à l'instant $t=500$ s.

La figure 4-23 présente d'abord l'évolution de la conversion du réactif B avec le schéma de contrôle PI (en trait bleu continu) et avec le schéma de contrôle entropique EC (trait discontinu rouge). Nous remarquons que les deux schémas de contrôle arrivent bien à rejeter la perturbation en entrée du réacteur. La figure 4-23, présente aussi le comportement de la variable manipulée T_j^0 .

Nous pouvons remarquer que la température du caloporteur, T_j^0 , calculée par le schéma de contrôle PI présente des oscillations qui n'est pas le cas de la commande entropique.

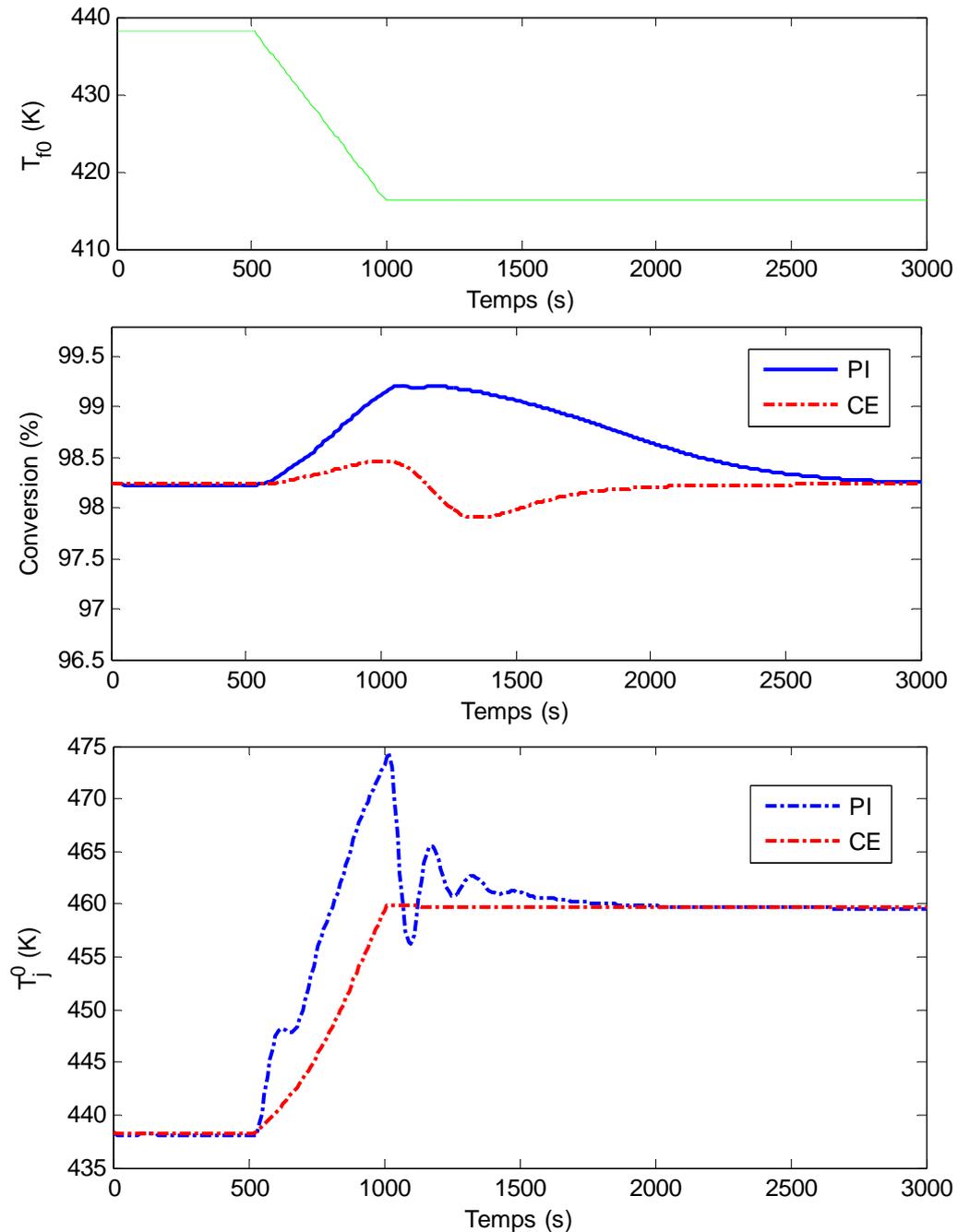


Figure 4-23. Comportement de la conversion en boucle fermée et de la température du fluide caloporteur face à une perturbation sur T_{f0} .

Intéressons nous maintenant au cas d'une perturbation sur q_l . Le réacteur est à l'état stationnaire (défini par PSF) quand une perturbation sur q_l (+5% sur q_l) arrive à l'instant $t=500$ s. La figure 4-24 présente l'évolution des variables du réacteur face à cette perturbation en utilisant les deux schémas de contrôle. Nous remarquons que les deux schémas ont permis de bien rejeter cette perturbation. Nous pouvons aussi remarquer que la commande entropique permet d'obtenir un comportement plus stable que le schéma PI avec les valeurs des paramètres choisies, de la variable manipulée T_j^0 .

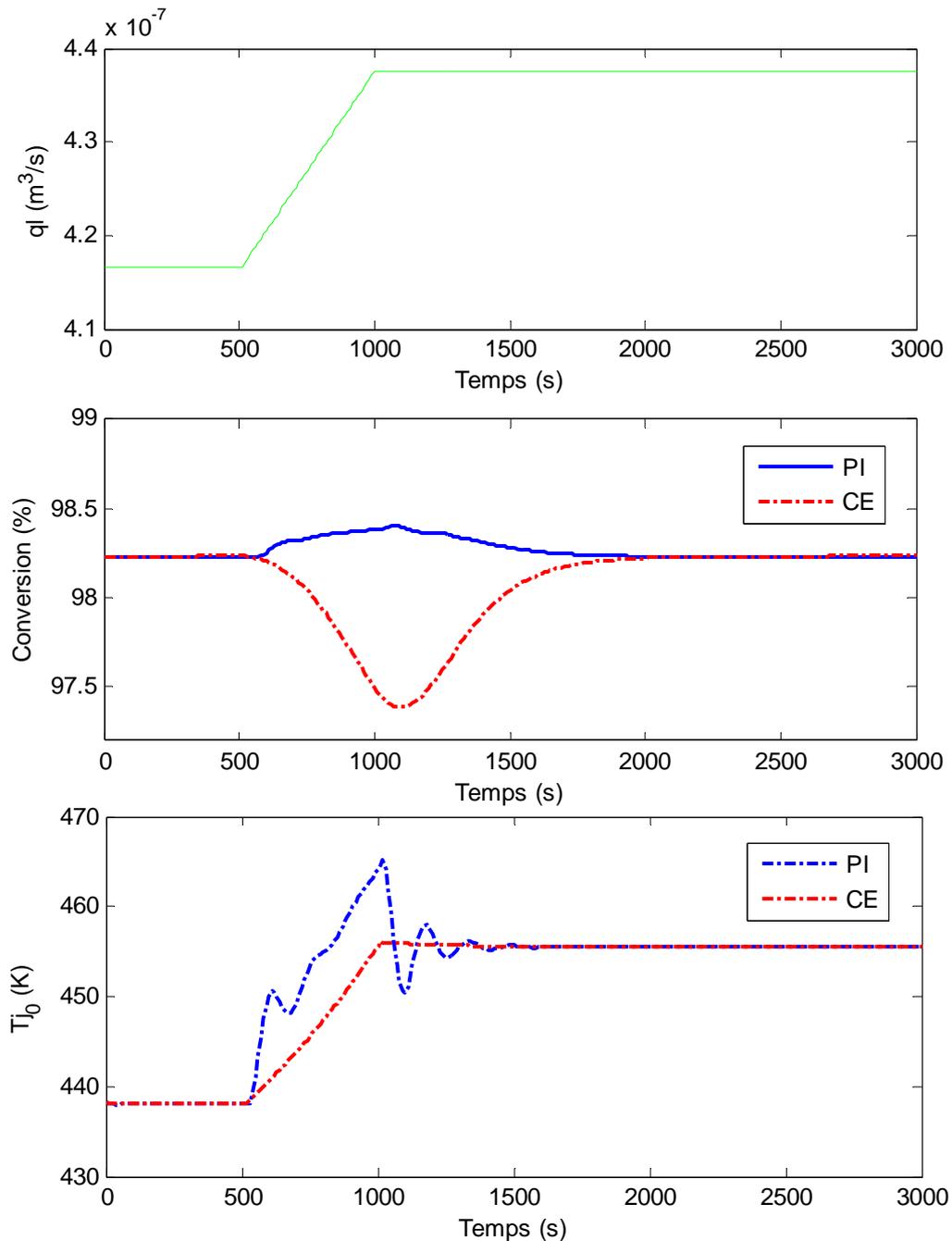


Figure 4-24. Comportement de la conversion en boucle fermée et de la température du fluide caloporteur face à une perturbation sur q_l .

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un schéma de contrôle pour un mini-réacteur intensifié continu de type slurry siège d'une réaction catalytique triphasique, l'hydrogénation catalytique de l'ortho-crésol. Ce schéma est basé sur les propriétés de la thermodynamique des systèmes irréversibles. Cette approche est bien adaptée aux spécificités énergétiques de ce

type de réacteur intensifié continu qui sont liées à la valeur élevée du ratio (masse du corps du réacteur) / (masse de la phase réactionnelle).

Les objectifs de contrôle étaient une régulation de la conversion avec un fonctionnement en toute sécurité, malgré la présence de perturbations à l'entrée du réacteur. Conformément aux pratiques industrielles, la température du fluide caloporteur, T_j^0 , a été utilisée comme variable à manipuler. Ce choix a été confirmé par une étude des caractéristiques statiques du modèle du mini-réacteur.

Le schéma de contrôle que nous avons mis en place présente une structure hiérarchique à deux couches nécessitée par l'approche indirecte. Une couche d'optimisation utilisant les algorithmes SQP permet de calculer une consigne optimale pour la couche de contrôle. Cette dernière est basée sur la concavité de la fonction d'entropie et l'utilisation de la disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov. Les résultats obtenus nous ont montré l'efficacité de ce schéma de contrôle pour le rejet de perturbations mesurables en entrée du réacteur.

Nous allons nous intéresser dans le chapitre suivant à l'application de l'approche entropique pour la synthèse d'une loi de commande pour le contrôle en température d'un réacteur semi-batch, siège d'une réaction catalytique triphasique. Elle est basée sur l'existence d'une nouvelle fonction de Lyapunov issue de la fonction de disponibilité thermodynamique qu'on nommera *la disponibilité réduite*.

5 - Commande d'un réacteur catalytique triphasique semi-fermé

Les réacteurs discontinus (en mode fermé ou semi fermé) diffèrent des réacteurs continus par le fait qu'il n'y a pas de régime stationnaire durant les phases de fonctionnement, par conséquent il n'existe pas de consigne constante ou de point stationnaire autour duquel on peut réguler les variables d'état du système [Srinivasan-2003]. Ainsi le contrôle d'un réacteur discontinu est beaucoup plus complexe que le contrôle d'un réacteur qui fonctionne en mode continu [Corriou-2003].

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la commande non linéaire d'un réacteur semi fermé siège d'une réaction catalytique triphasique. Nous traitons le problème d'asservissement de température de ce réacteur. Pour ce faire, nous utilisons une loi de commande avec retour de sortie incorporant une loi d'adaptation paramétrique pour l'estimation de la vitesse de réaction. En effet, un problème crucial est attaché à ce contexte, il concerne la modélisation des vitesses de réactions. Plusieurs lois empiriques ont été proposées, cependant ces lois restent incertaines pour permettre de réaliser de bonnes performances. Pour pallier ce manque de connaissances, des lois d'adaptation paramétriques ont été considérées dans le contexte d'observation de systèmes non linéaires.

La commande par retour de sortie est obtenue en utilisant l'approche entropique développée dans le chapitre 2. Elle permet de réaliser une poursuite d'un modèle de référence

de température. La loi d'adaptation paramétrique est basée sur un observateur de type grand gain [Farza-1999], qui permet une estimation de la vitesse de réaction.

Ce chapitre s'articule comme suit. Nous démontrons d'abord l'existence d'une fonction définie non négative issue de la fonction de disponibilité thermodynamique : *la disponibilité thermique*. Dans certains cas en effet, l'utilisation de la fonction de disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov s'avère problématique (commandes oscillantes avec des dynamiques rapides) [Hoang-2009]. Il serait donc intéressant d'analyser plus en détails la fonction de disponibilité thermodynamique pour la conception de lois de commande stabilisantes.

Nous synthétisons ensuite une loi de commande par retour de sortie basée sur l'utilisation de la disponibilité thermique comme fonction de Lyapunov. La section suivante est consacrée au problème d'asservissement de la température du réacteur. Une amélioration du schéma de commande est ensuite présentée à travers la connaissance acquise de la vitesse de réaction en utilisant un observateur grand gain. Des résultats de simulation montrent les performances du schéma de commande (commande par retour de sortie couplé à un observateur) face à des perturbations et des incertitudes de modélisation de type échelon ainsi que des bruits de mesures sont enfin présentés.

1. La disponibilité thermique comme fonction de Lyapunov

Nous montrons dans cette section comment à partir de la fonction de disponibilité thermodynamique A , nous pouvons déduire une fonction de Lyapunov : la fonction de disponibilité thermique. Pour cela, nous commençons par quelques préliminaires introduisant les potentiels chimiques. A partir de cette analyse nous déduirons la fonction de disponibilité thermique.

1.1. Préliminaire

En thermodynamique, le potentiel chimique d'un constituant k dans un mélange de c composants est défini par :

$$\mu_k = h_k - Ts_k \quad (\text{V. 1})$$

Où :

- μ_k : potentiel chimique de l'espèce k (J/mole) ;
- h_k : enthalpie molaire partielle de l'espèce k (J/mole) ;

- T : température (K) ;
- s_k : entropie molaire partielle (J/mole K).

Si on considère un mélange idéal, et dans l'hypothèse où on néglige l'influence de la pression sur l'enthalpie, l'enthalpie molaire partielle d'un constituant k peut s'exprimer comme suit dans les mêmes hypothèses :

$$h_k = c_{p_k} (T - T_{ref}) + h_{kref} \quad (\text{V. 2})$$

Où :

- c_{pk} : capacité calorifique molaire de l'espèce k considérée constante (J/mole/K) ;
- T : température (K) ;
- T_{ref} : température de référence (K) ;
- h_{kref} : enthalpie molaire partielle de référence (J/mole).

L'entropie molaire partielle d'un constituant k peut s'exprimer comme suit :

$$s_k = c_{p_k} \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + s_{kref} - R \ln\left(\frac{N_k}{N_{tot}}\right) \quad (\text{V. 3})$$

Où :

- s_{kref} : entropie molaire partielle de référence (J/mole/K) ;
- R : constante des gaz parfaits (J/mole/K)
- N_k : nombre de moles de l'espèce k (mole) ;
- N_{tot} : nombre de mole total du mélange (mole).

En utilisant les équations (V.2)-(V.3), nous pouvons réécrire l'équation (V.1) comme suit :

$$\mu_k = c_{p_k} (T - T_{ref}) + h_{kref} - T \left(c_{p_k} \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + s_{kref} - R \ln\left(\frac{N_k}{N_{tot}}\right) \right) \quad (\text{V. 4})$$

Soit un état de référence statique caractérisé par son vecteur de variables extensives $\bar{Z} = (\bar{U}, \bar{V}, \bar{N})$ et son vecteur de variables intensives $\bar{w}^T = \left(\frac{1}{\bar{T}}, \frac{\bar{p}}{\bar{T}}, \frac{-\bar{\mu}}{\bar{T}} \right)$. En utilisant

l'équation (V. 4), nous pouvons exprimer son potentiel chimique par l'équation suivante :

$$\bar{\mu}_k = c_{p_k} (\bar{T} - T_{ref}) + h_{kref} - \bar{T} \left(c_{p_k} \ln \left(\frac{\bar{T}}{T_{ref}} \right) + s_{kref} - R \ln \left(\frac{\bar{N}_k}{\bar{N}_{tot}} \right) \right) \quad (\text{V. 5})$$

Nous définissons les deux fonctions suivantes :

$$w_1 = \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{V. 6})$$

$$w_{2k} = \left(\frac{\mu_k}{T} - \frac{\bar{\mu}_k}{\bar{T}} \right) \quad (\text{V. 7})$$

w_1 exprime un écart de température du mélange par rapport à une température donnée \bar{T} . w_2 exprime un écart par rapport à un état donné des potentiels chimiques.

En utilisant l'équation (V.4), l'équation (V.5) et l'équation (V.6) nous réécrivons l'équation (V.7) comme suit :

$$w_{2k} = w_1 (c_{p_k} T_{ref} - h_{kref}) + c_{p_k} \ln \left(\frac{\bar{T}}{T} \right) + R \ln \left(\frac{N_k}{\bar{N}_k} \frac{\bar{N}_{tot}}{N_{tot}} \right) \quad (\text{V. 8})$$

Nous définissons les deux fonctions suivantes:

$$F_k(T) = w_1 (c_{p_k} T_{ref} - h_{kref}) + c_{p_k} \ln \left(\frac{\bar{T}}{T} \right) \quad (\text{V. 9})$$

$$G_k(N_k) = R \ln \left(\frac{N_k}{\bar{N}_k} \frac{\bar{N}_{tot}}{N_{tot}} \right) = R \ln \left(\frac{N_k}{\sum_{k=1}^c N_k} \frac{\sum_{k=1}^c \bar{N}_k}{\bar{N}_k} \right) \quad (\text{V. 10})$$

$F_k(T)$ est une fonction qui dépend de la variable T (température du mélange, T est définie dans R_+^* [Callen-1985]). $G_k(N_k)$ est une fonction du nombre de mole N_k de l'espèce k (N_k est défini dans R^+).

En utilisant les équations (V.9) et (V.10), nous pouvons exprimer l'équation (V. 7) comme suit :

$$w_{2k} = \left(\frac{\mu_k}{T} - \frac{\bar{\mu}_k}{\bar{T}} \right) = F_k(T) + G_k(N_k) \quad (\text{V. 11})$$

Nous allons par la suite utiliser cette étude pour la déduction de la fonction de disponibilité thermique A_T à partir de la fonction de disponibilité thermodynamique A .

1.2. La disponibilité thermique

Nous considérons une phase homogène constituée de c composants et satisfaisant une des contraintes de type (II .60) (volume constant par exemple). Nous considérons aussi que cette phase est à pression constante. Nous établissons la fonction de disponibilité thermodynamique A pour ce mélange :

$$A = \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T} \right) H - \sum_{k=1}^c \left(\frac{\bar{\mu}_k}{\bar{T}} - \frac{\mu_k}{T} \right) N_k \quad (\text{V. 12})$$

En utilisant la décomposition donnée par l'équation (V.11), nous réécrivons l'équation (V.12) comme suit :

$$A = \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T} \right) H + \sum_{k=1}^c F_k(T) N_k + \sum_{k=1}^c G_k(N_k) N_k \quad (\text{V. 13})$$

Nous définissons les deux fonctions suivantes:

$$A_T = \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T} \right) H + \sum_{k=1}^c F_k(T) N_k \quad (\text{V. 14})$$

$$A_M = \sum_{k=1}^c G_k(N_k) N_k \quad (\text{V. 15})$$

Nous pouvons alors décomposer la disponibilité A en une fonction, A_T , qui représente la contribution thermique et une autre fonction, A_M , qui représente l'influence du mélange comme suit :

$$A = A_T + A_M \quad (\text{V. 16})$$

Intéressons nous maintenant à la contribution thermique de la fonction A , la fonction A_T donnée par l'équation (V.14).

Propriété V.1 la fonction A_T est une fonction définie positive

Preuve.

L'enthalpie H du mélange considéré peut être exprimée comme suit :

$$H = \sum_{k=1}^c h_k N_k = \sum_{k=1}^c (c_{pk} (T - T_{ref}) + h_{kref}) N_k \quad (\text{V. 17})$$

En utilisant l'équation (V.11) et l'équation (V.17) nous réécrivons la disponibilité thermique comme suit :

$$\begin{aligned} A_T &= w_1 \sum_{k=1}^c (c_{pk} (T - T_{ref}) + h_{kref}) N_k + \sum_{k=1}^c \left(w_1 (c_{pk} T_{ref} - h_{kref}) + c_{pk} \ln \left(\frac{\bar{T}}{T} \right) \right) N_k \\ &= \left(\sum_{k=1}^c c_{pk} N_k \right) \left(\frac{T}{\bar{T}} - \ln \left(\frac{T}{\bar{T}} \right) - 1 \right) \end{aligned} \quad (\text{V. 18})$$

Le terme $\sum_{k=1}^c c_{pk} N_k = C_p$ est positif dès lors que la capacité calorifique molaire c_{pk} d'une phase stable est positive [Sandler-1999]. Etudions maintenant le signe de la fonction $\xi(x)$ donnée par l'équation suivante :

$$\xi(x) = x - \ln(x) - 1, \forall \left(x = \frac{T}{\bar{T}} \right) \in R_+^* \quad (\text{V. 19})$$

$\xi(x)$ est une fonction définie positive R_+^* . Sa positivité est déduite directement de la concavité de la fonction logarithme.

On en déduit alors que $\forall T \in R_+^*$ et $\forall \bar{T} \in R_+^*$ fixée, la fonction A_T est définie positive.

L'analyse précédente nous permet de conclure que la fonction A_T peut être considérée comme fonction de Lyapunov candidate. Nous allons maintenant calculer sa dérivée temporelle. Pour cela nous allons nous intéresser d'abord aux propriétés de la fonction A_M .

Propriété V.2 la fonction A_M est une fonction homogène de degré 1 par rapport au nombre de moles N_k .

Preuve.

La dérivée partielle de A_M par rapport au nombre de mole N_k est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial A_M}{\partial N_k} = R \ln \underbrace{\left(\frac{N_k}{\sum_{k=1}^c N_k} \frac{\sum_{k=1}^c \bar{N}_k}{\bar{N}_k} \right)}_{=G_k(N_k)} + R \underbrace{\left(\frac{\left(\sum_{j=1}^c N_j \right) - N_k}{N_k \sum_{j=1}^c N_j} N_k \right)}_{=0} + R \left(\sum_{j=1, j \neq k}^c \frac{-N_j}{N_j \sum_{k=1}^c N_k} N_j \right) \quad (\text{V. 20})$$

Ainsi nous pouvons réécrire l'équation (V. 15) comme suit :

$$A_M = \sum_{k=1}^c \frac{\partial A_M}{\partial N_k} N_k = \sum_{k=1}^c G_k(N_k) N_k \quad (\text{V. 21})$$

Intéressons nous maintenant au calcul de la dérivée temporelle de la fonction de disponibilité thermique A_T . En utilisant la décomposition donnée par l'équation (V. 16), nous pouvons écrire la dérivée temporelle de la fonction A_T comme suit :

$$\frac{dA_T}{dt} = \frac{dA}{dt} - \frac{dA_M}{dt} \quad (\text{V. 22})$$

A étant une fonction homogène de degré 1 par rapport aux variables extensives (H, N), sa dérivée temporelle est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T} \right) \frac{dH}{dt} - \sum_{k=1}^c \left(\frac{\bar{\mu}_k}{\bar{T}} - \frac{\mu_k}{T} \right) \frac{dN_k}{dt} \\ &= w_1 \frac{dH}{dt} + \sum_{k=1}^c F_k(T) \frac{dN_k}{dt} + \sum_{k=1}^c G_k(N_k) \frac{dN_k}{dt} \end{aligned} \quad (\text{V. 23})$$

D'après la propriété V.2, A_M est une fonction homogène de degré 1 par rapport au nombre de mole N_k , sa dérivée temporelle est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dA_M}{dt} = \sum_{k=1}^c G_k(N_k) \frac{dN_k}{dt} \quad (\text{V. 24})$$

En utilisant les équations (V.23) et (V.24), la dérivée temporelle de A_T est donnée par :

$$\frac{dA_T}{dt} = w_1 \frac{dH}{dt} + \sum_{k=1}^c F_k(T) \frac{dN_k}{dt} \quad (\text{V. 25})$$

En conclusion de cette partie, les résultats présentés permettent de définir une nouvelle fonction de Lyapunov candidate : la fonction de disponibilité thermique. Le but par la suite

est de synthétiser des lois de commande stabilisantes pour le contrôle de phases homogènes sièges d'une réaction de type $\nu_A A_l + \nu_B B_l \rightarrow \nu_C C_l$. Nous allons prendre comme exemple un réacteur semi fermé siège d'une réaction d'hydrogénation catalytique de l'o-crésol pour illustrer notre démarche. A rappeler que lors du chapitre 3, nous avons développé un modèle simplifié de ce réacteur. Ce modèle, suivant les hypothèses admises, représente une phase homogène.

2. Commande d'un réacteur catalytique triphasique semi fermé en utilisant la disponibilité thermique

Nous présentons dans un premier temps dans cette partie une méthode de synthèse d'asservissement de température dans les réacteurs chimiques semi fermés double enveloppés sièges d'une réaction catalytique triphasique. La fonction de disponibilité thermique A_T est utilisée comme fonction de Lyapunov pour la synthèse de loi de commande permettant une poursuite d'un modèle de référence de température. Nous présentons dans un second temps une amélioration de la première méthode de commande en proposant une seconde méthode qui combine l'utilisation de la fonction de disponibilité thermique A_T comme fonction de Lyapunov et l'utilisation d'un observateur grand gain qui permet de réaliser une estimation de la vitesse de réaction.

2.1. Synthèse de loi de commande

Nous considérons un réacteur semi fermé siège d'une réaction catalytique triphasique de type $\nu_A A_l + \nu_B B_l \rightarrow \nu_C C_l$. Lors du chapitre 3, nous avons développé un modèle simplifié de ce réacteur. Ce modèle peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\frac{dN_{Al}}{dt} = F_{Ae} - \nu_A \tilde{R}(N_{Al}, N_{Bl}, T) = k_l a(N_{Al}^* - N_{Al}) - \nu_A \tilde{R}(N_{Al}, N_{Bl}, T) \quad (\text{V. 26})$$

$$\frac{dN_{Bl}}{dt} = -\nu_B \tilde{R}(N_{Al}, N_{Bl}, T) \quad (\text{V. 27})$$

$$\frac{dN_{Cl}}{dt} = \nu_C \tilde{R}(N_{Al}, N_{Bl}, T) \quad (\text{V. 28})$$

$$\frac{dN_{slv}}{dt} = 0 \quad (\text{V. 29})$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{C_p} (T_j - T) + \frac{F_{Ae} C_{pA}}{C_p} (T_{Ae} - T) - \frac{\Delta_r H}{C_p} \tilde{R}(N_{Al}, N_{Bl}, T) \quad (\text{V. 30})$$

Où :

- N_A , N_B , N_C et N_{slv} : nombre de moles respectivement du réactif A , du réactif B , du produit C et du solvant.;
- T : température du mélange ;
- F_{Ae} : flux molaire de réactif A à l'entrée (mole/s). A rappeler que

$$F_{Ae} = k_l a (N_{Al}^* - N_{Al}) = k_l a \left(\frac{1}{V_l} \frac{p}{h_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{abs}}{RT}\right)} - N_A \right). \text{ A noter aussi que étant donnée}$$

que k_{la} est une constante définie positive, le nombre de moles N_{Al} est bornée supérieurement par la solubilité N_{Al}^* . Par conséquent $F_{Ae} \in R^+$;

- $\tilde{R}(N_{Al}, N_{Bl}, T)$: débit de transformation (mole/s). A rappeler que
$$\tilde{R}(N_A, N_B, T) = \rho_s V_s R(C_A, C_B, T) = \rho_s V_s k(T) \frac{K_A(T) K_B(T) C_{Al} C_{Bl}}{(1 + K_A(T) C_{Al})(1 + K_B(T) C_{Bl})};$$
- λ : coefficient d'échange ;
- $C_p = N_{Al} c_{pAl} + N_{Bl} c_{pBl} + N_{slv} c_{pslv} + N_{Cl} c_{pCl} + N_{Ag} c_{pAg} + N_s c_{ps}$.

Les hypothèses III.2 et III.3 utilisées lors du chapitre III nous permettent d'écrire les points suivant :

(P1) le nombre de mole du réactif A , $N_{Al} = V_l C_{Al}(t)$, est une fonction bornée définie positive

$$\text{sur } R_+. \quad 0 \leq V_l C_{Al}(t) \leq V_l C_{Al}^*(T) = V_l \frac{p}{k_0 \exp\left(\frac{\Delta h_{abs}}{RT}\right)}. \text{ En effet, dès lors que le}$$

coefficient de transfert de matière $k_l a$ est positif par définition, $C_{Al}(t)$ est bornée par $C_{Al}^*(T)$;

(P2) le nombre de mole du réactif B , N_{Bl} , est une fonction bornée définie positive sur R_+ .

$0 \leq N_{Bl}(t) \leq N_{Bl}^0$. N_{Bl}^0 est une constante positive qui représente la nombre de mole initial du réactif B ;

(P3) le nombre de mole du produit C , N_{Cl} , est une fonction bornée définie positive sur R_+ .

$0 \leq N_{Cl}(t) \leq N_{Bl}^0$. A noter que les coefficients stœchiométriques du réactif B et du produit C sont égaux. Par conséquent, nous pouvons bornée N_{Cl} par N_{Bl}^0 .

Rappelons que lors du développement de ce modèle dans le chapitre 3, nous avons fait l'hypothèse que ce modèle décrit une phase homogène. Par conséquent sa fonction de disponibilité peut être calculée. Nous avons aussi considéré que le réacteur fonctionne à une

pression P constante et nous avons fait aussi l'hypothèse d'un volume V constant (hypothèses III.2 et III.3).

Nous allons mettre en place par la suite une stratégie de commande pour le contrôle de la température du réacteur semi fermé étudié en utilisant la fonction de disponibilité thermique A_T . Nous nous fixons d'abord comme objectif le contrôle de la température du milieu réactionnel du réacteur, T . Nous choisissons ensuite la température du fluide caloporteur, T_j , comme variable manipulée. Nous considérons enfin que la température du milieu réactionnel T est mesurable.

Nous allons donc nous focaliser par la suite au système décrit par (V.30). Nous considérons que N_A , N_B , N_C et N_{slv} sont des entrées du système (V.30) et que ce sont des fonctions qui varient dans le temps.

Pour cela nous allons démontrer d'abord A_T est fonction de Lyapunov candidate par rapport à T . Ensuite nous allons synthétiser une loi de commande de telle sorte que la dérivée temporelle de A_T suivant les trajectoires de T , soit bornée [Khalil-1996].

Proposition V. 1 la fonction A_T satisfait $\forall t \geq 0$ et $\forall T \in R_+^*$, $\gamma_{\min}(T) \leq A_T(t, T) \leq \gamma_{\max}(T)$ où $\gamma_{\min}(T)$ and $\gamma_{\max}(T)$ sont deux fonctions définies positives sur R_+^* .

Preuve.

Soit $A_T(t, T) : [0, \infty) \times R_+^* \rightarrow R_+$, fonction continue et dérivable. D'après l'équation (V.18), la fonction de disponibilité thermique A_T du système étudié est donnée par :

$$A_T(t, T) = \left(\frac{T}{\bar{T}} - \ln\left(\frac{T}{\bar{T}}\right) - 1 \right) \left(c_{pAl} N_{Al}(t) + c_{pBl} N_{Bl}(t) + c_{pCl} N_{Cl}(t) + c_{pslv} N_{slv} \right) \quad (\text{V. 31})$$

(P4) - d'après la propriété V.2, A_T est définie positive sur R_+ .

(P5) - A_T est bornée par $\gamma_{\min}(T)$ et $\gamma_{\max}(T)$, qui sont deux fonctions continues positive définies sur R_+^* :

$$* \gamma_{\min}(T) = \left(\frac{T}{\bar{T}} - \ln\left(\frac{T}{\bar{T}}\right) - 1 \right) \min_k (c_{pk}) N_{tot \min}$$

$$* \gamma_{\max}(T) = \left(\frac{T}{\bar{T}} - \ln\left(\frac{T}{\bar{T}}\right) - 1 \right) \max_k (c_{pk}) N_{tot \max}$$

Où $N_{tot \min}$ et $N_{tot \max}$ représentent respectivement le nombre de moles minimum et maximum des composants présent dans la phase étudié (réactif A , réactif B , produit C et le

solvant). $N_{tot\ min}$ est supérieure à zéro dès lors que N_{slv} est toujours présents dans le réacteur. A noter aussi que $N_{tot\ max}$ est bornée (P1)-(P3) et que $\gamma_{\min}(T)$ est radialement non bornée.

Enfin, en utilisant la proposition V.1 la fonction A_T devient alors une fonction de Lyapunov candidate pour T .

La dérivée temporelle de A_T est donnée par l'équation (V.25). Pour cela, nous allons calculer d'abord la dérivée temporelle de l'enthalpie H qui est donnée par l'équation du bilan d'énergie suivant :

$$\frac{dH}{dt} = \dot{Q} + F_{Ae} h_{Ae} = \lambda(T_j - T) + F_{Ae} (c_{pA} (T_{Ae} - T_{ref}) + h_{Aref}) \quad (V. 32)$$

En utilisant l'équation (V.32), (V.26)-(V.29) ainsi que l'équation (V.9) pour les composants A , B et C , la dérivée temporelle de la fonction de disponibilité thermique A_T est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{dA_T(t, T)}{dt} = & w_1 \lambda(T_j - T) + w_1 c_{pAg} F_{Ae} T_{Ae} + c_{pAg} F_{Ae} \ln\left(\frac{\bar{T}}{T}\right) - w_1 (3c_{pAl} + c_{pBl} - c_{pCl}) T_{ref} \tilde{R} \\ & - w_1 \Delta_r H \tilde{R} - (3c_{pAl} + c_{pBl} - c_{pCl}) \tilde{R} \ln\left(\frac{\bar{T}}{T}\right) \end{aligned} \quad (V. 33)$$

Avec $\Delta_r H$ l'enthalpie de la réaction à une référence donnée :

$$\Delta_r H = -3h_{Aref} - h_{Bref} + h_{Cref} \quad (V. 34)$$

Après avoir calculé la dérivée temporelle de la disponibilité thermique, le but est de construire une loi de commande utilisant la température de la double enveloppe, T_j , comme variable à manipuler afin que la dérivée temporelle de la fonction A_T soit négative.

Proposition V. 2 le système décrit par l'équation (V.30) est uniformément asymptotiquement stable avec le retour de sortie suivant :

$$T_j = T + \frac{1}{\lambda_j} \left(\begin{aligned} & -Kw_1 + (3c_{pAl} + c_{pBl} - c_{pCl}) T_{ref} \tilde{R} + \Delta_r H \tilde{R} - c_{pAg} F_{Ae} T_{Ae} \\ & - \frac{1}{w_1} \left(c_{pAg} F_{Ae} \ln\left(\frac{\bar{T}}{T}\right) - (3c_{pAl} + c_{pBl} - c_{pCl}) \tilde{R} \ln\left(\frac{\bar{T}}{T}\right) \right) \end{aligned} \right) \quad (V. 35)$$

Avec K_c paramètre de réglage, constante strictement positive.

Preuve.

En utilisant l'équation (V.35), nous pouvons réécrire l'équation (V.33) comme suit :

$$\frac{dA_T(t, T)}{dt} = -K_c w_1^2 = -K \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right)^2 \quad (\text{V. 36})$$

Soit $\kappa(T)$ une fonction continue positive définie sur R_+^* :

$$\begin{cases} \kappa(T) : R_+^* \rightarrow R_+^* \\ \kappa(T) = K_c \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{\alpha}{T} \right)^2, \forall T \in R_+^* \text{ et } \forall \alpha > 1 \end{cases} \quad (\text{V. 37})$$

L'équation (V.36) peut être réécrite comme suit:

$$\frac{dA_T(t, T)}{dt} = -K_c \left(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T} \right)^2 \leq -\kappa(T)$$

Par conséquent, $\forall t \geq 0$ et $\forall T \in R_+^*$, dès lors que K_c est strictement positif, le système décrit par (V.30) est uniformément asymptotiquement stable.

Remarques :

- La loi de commande donnée par l'équation (V.34) est bien définie pour $T = \bar{T}$. En

$$\text{effet, } \lim_{T \rightarrow \bar{T}} \left(\frac{1}{w_1} \left(c_{pAg} F_{Ae} \ln \left(\frac{\bar{T}}{T} \right) - (3c_{pAl} + c_{pBl} - c_{pCl}) \tilde{R} \ln \left(\frac{\bar{T}}{T} \right) \right) \right) = \\ -\bar{T} \left(F_{Ae} c_{pAg} - (3c_{pAl} + c_{pBl} - c_{pCl}) \tilde{R} \right)$$

- Le nombre de moles du solvant N_{slv} est constant ; de plus le volume V du milieu réactionnel est considéré constant, ceci assure que l'entropie du système étudié est strictement concave. La convergence vers l'état désiré décrit par \bar{T} est donc unique.

2.2. Simulation

2.2.1. Principe

Comme nous l'avons mentionné au début de cette section, nous cherchons à résoudre un problème d'asservissement de la température du réacteur semi fermé modélisé par l'équation (V.30), i.e. maintenir la température du réacteur T dans un voisinage d'une trajectoire de température $\bar{T}(t)$ en agissant sur la température du fluide caloporteur T_j . Pour ce faire, nous utilisons la loi de commande donnée par l'équation (V.35).

Considérons maintenant une subdivision $t_0 = t_0 < t_1 < \dots < t_k < t_{k+1} < \dots < t_n = t_f$ de l'intervalle $[t_0, t_f]$. Nous considérons que la consigne de référence est constante par morceaux. Ainsi, durant chaque période d'échantillonnage $k : [t_k, t_{k+1}]$, une consigne fixe \bar{T}_k est donnée au contrôleur qui calcule par la suite la valeur de T_j à appliquer durant la période d'échantillonnage suivante. Nous considérons aussi un contrôle T_j constant par morceaux selon la subdivision de temps considérée.

Nous considérons trois phases à simuler :

- Phase de démarrage : la température du milieu réactionnel T est augmentée suivant une rampe de température donnée $\bar{T}(t)$, sans ajout de réactif A . Cette phase dure 2 heures ;
- Phase de maintien : le réacteur est alimenté en réactif A et la température du milieu réactionnel T est maintenue à une valeur donnée. Cette phase dure 2 heures et demi ;
- Phase de refroidissement : refroidissement du milieu réactionnel en suivant une rampe de température donnée par $\bar{T}(t)$. Cette phase dure 2 heures.

2.2.2. Résultats et discussion

Nous simulons le réacteur durant les trois phases décrites précédemment. Les paramètres de simulations sont donnés dans l'annexe II.

La figure V-1 présente le comportement entrée sortie du réacteur, i.e. la température du fluide caloporteur T_j et la température du réacteur T . La séquence de référence de température \bar{T} est aussi présentée. Nous pouvons remarquer que le contrôleur permet à la température du milieu réactionnel de bien suivre la consigne de référence donnée. Nous pouvons aussi remarquer que le contrôleur mis en place calcule pour chaque période d'échantillonnage k la valeur de T_{jk} à appliquer au réacteur pour que la température du milieu réactionnel T , atteigne la consigne \bar{T}_k .

Intéressons nous maintenant au comportement de la fonction de disponibilité thermique A_T pendant les trois phases de simulation, figure V-3. Nous pouvons remarquer que pendant chaque période d'échantillonnage k , la fonction de disponibilité A_T reste positive et décroît. Elle prend une nouvelle valeur pour chaque nouvelle période d'échantillonnage, pour ensuite décroître et s'annuler lorsque le système atteint la référence \bar{T} . Ainsi, la dérivée temporelle de la fonction A_T durant chaque phase reste négative. Ceci confirme que A_T joue bien le rôle d'une fonction de Lyapunov.

La figure V-2 montre que durant la phase de démarrage et la phase de refroidissement, le système admet une petite erreur sur l'asservissement de température et par conséquent la fonction de disponibilité reste positive non nulle (un intégrateur pourra être ajouté afin d'annuler l'erreur de trainage). Durant la phase de maintien, le système a réussi à atteindre la consigne donnée et par conséquent la fonction A_T devient nulle.

La loi de commande que nous avons développée se base sur la connaissance de la mesure de la vitesse de réaction. Cette mesure est très difficile à obtenir en temps réel en milieu industriel. Pour cela il est indispensable d'utiliser un observateur permettant d'estimer la vitesse de réaction.

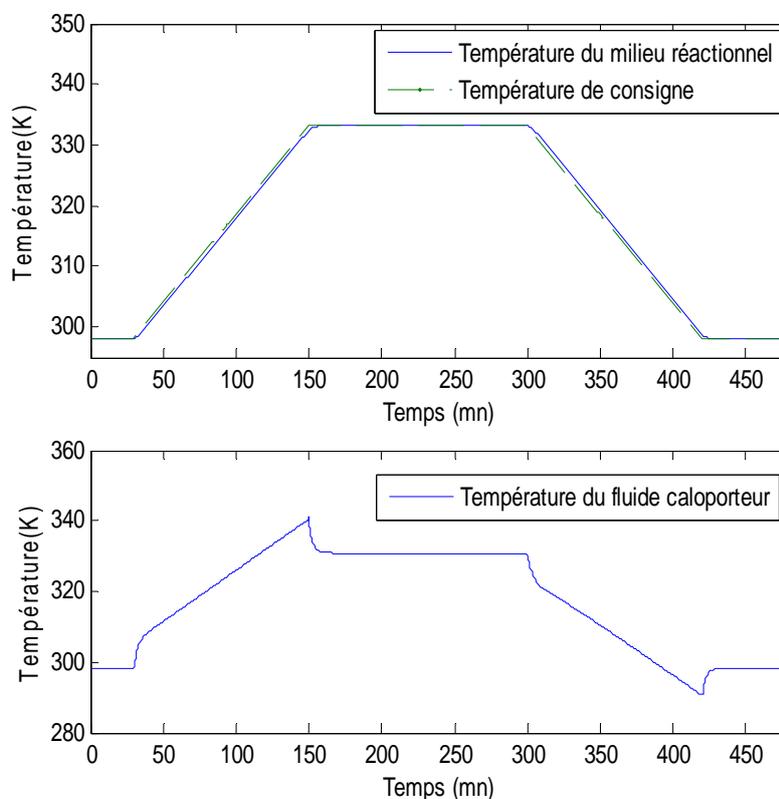


Figure V-1 : Séquence de référence et performance entrée sortie du réacteur.

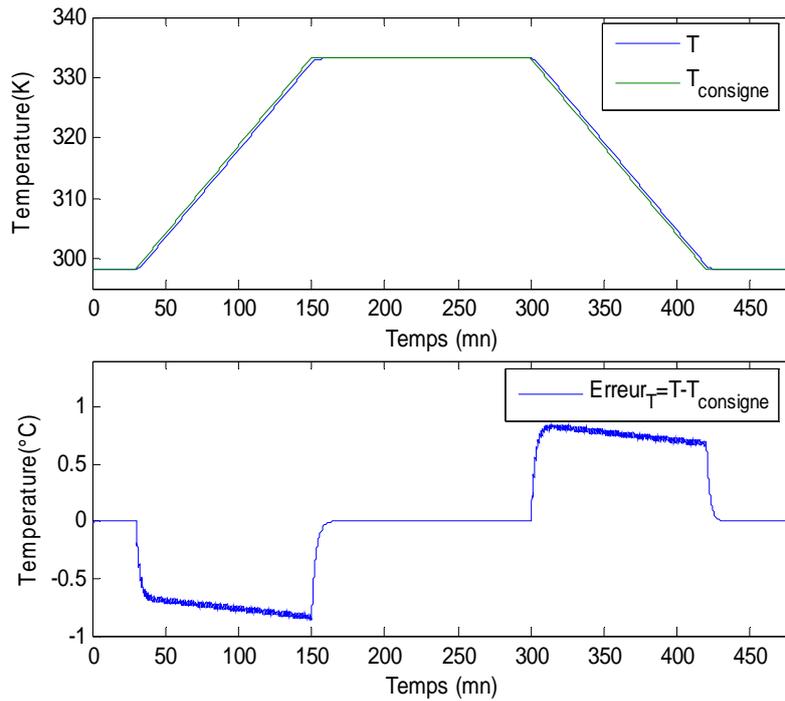


Figure V-2 : Ecart de la température du milieu réactionnel par rapport à la consigne.

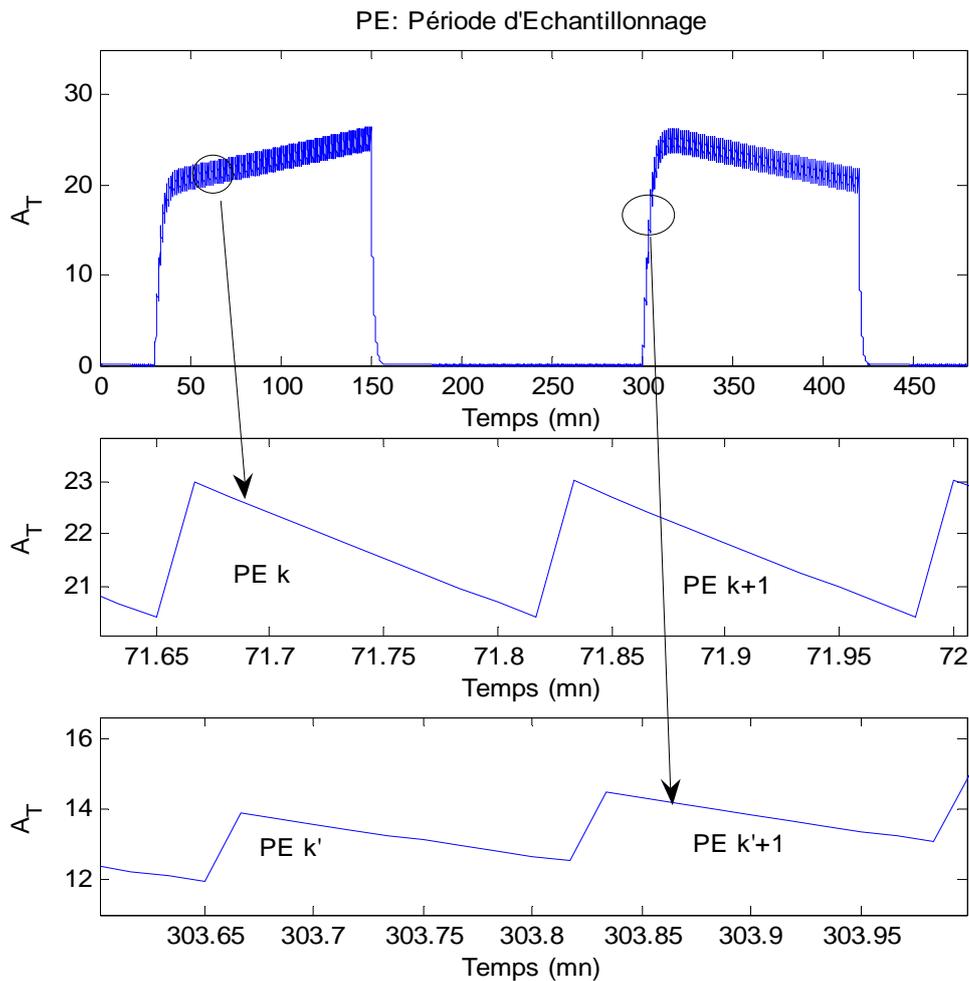


Figure V-3 : Séquence de référence et performance entrée sortie du réacteur.

2.3. Estimation de la vitesse de réaction en utilisant un observateur grand gain

Nous nous proposons dans cette partie d'utiliser un observateur grand gain [Farza-1999], qui permet d'estimer la vitesse de réaction à partir de la mesure de température du milieu réactionnel T .

L'observateur grand gain proposé par Farza et ses collaborateurs est basé sur un modèle réduit du système étudié et ne prend en compte que la dynamique des états mesurés. Cet observateur est simple puisqu'il est constitué d'une copie du système réduit (états mesurés) et l'expression du terme de correction est explicitement donnée.

Nous considérons alors le système S_1 suivant :

$$S_1 \begin{cases} \frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta_r H}{C_p} \tilde{R} - \left(\frac{\lambda + F_{Ae} c_{pAg}}{C_p} \right) T + \frac{\lambda}{C_p} T_j + \frac{F_{Ae} c_{pAg}}{C_p} T_{Ae} \\ \frac{d\tilde{R}}{dt} = \varepsilon(t) \\ y = T \end{cases} \quad (\text{V. 38})$$

Avec $\varepsilon(t)$ une fonction bornée qui peut dépendre de la température, des entrées, du bruit...

L'observateur permettant l'estimation de \tilde{R} est donné par le système S_2 :

$$S_2 \begin{cases} \frac{d\hat{T}}{dt} = -\frac{\Delta_r H}{C_p} \hat{R} - \left(\frac{\lambda + F_{Ae} c_{pAg}}{C_p} \right) \hat{T} + \frac{hS}{C_p} T_j + \frac{\lambda + F_{Ae} c_{pAg}}{C_p} T_{Ae} - 2\theta(\hat{T} - T) \\ \frac{d\hat{R}}{dt} = \frac{C_p}{\Delta_r H} \theta^2 (\hat{T} - T) \end{cases} \quad (\text{V. 39})$$

Avec θ est un paramètre de réglage de l'observateur.

L'une des principales caractéristiques de cet observateur est que son réglage est réduit à la calibration du paramètre de réglage θ . Cet observateur a aussi les caractéristiques suivantes [Farza-1999]:

- Quand la vitesse de réaction \tilde{R} est constante, l'erreur d'estimation converge exponentiellement ;
- Si la dynamique de la vitesse de réaction est bornée, une erreur asymptotique peut être obtenue en imposant une grande valeur à θ . Cependant, de grandes valeurs de θ peuvent rendre l'estimateur sensible aux bruits de mesures. Un compromis alors doit être trouvé entre convergence et sensibilité au bruit pour le choix de θ .

Nous allons établir par la suite des simulations en boucle ouverte afin d'abord de montrer comment cet observateur va nous permettre d'estimer la vitesse de réaction et pour ensuite tester sa robustesse. Le tableau V.1 donne les conditions de simulations.

Cas 1	- $T_0 = 298$ K - $R_0 = 0$ - Pas de bruit de mesure sur T
Cas 2	- $T_0 = T_0 * 0.98$ - $R_0 = 0$ - Pas de bruit de mesure sur T
Cas 3	- $T_0 = 298$ K - $R_0 = 0$ - Un bruit de mesure sur T

Tableau V. 1 : Paramètres de simulation de l'observateur

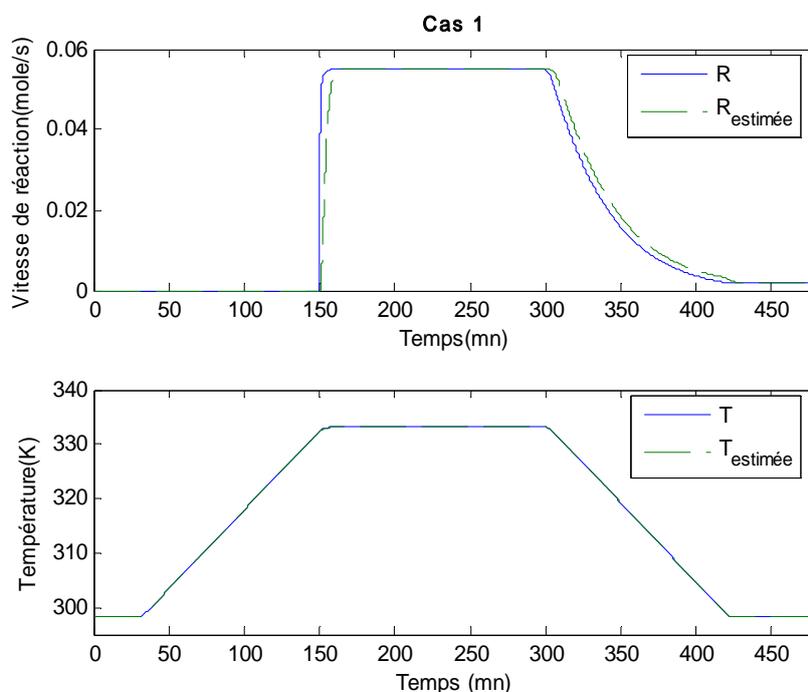


Figure V-4 : Evolution de la vitesse de réaction et de la température du milieu réactionnel et leurs estimations respectives (cas 1).

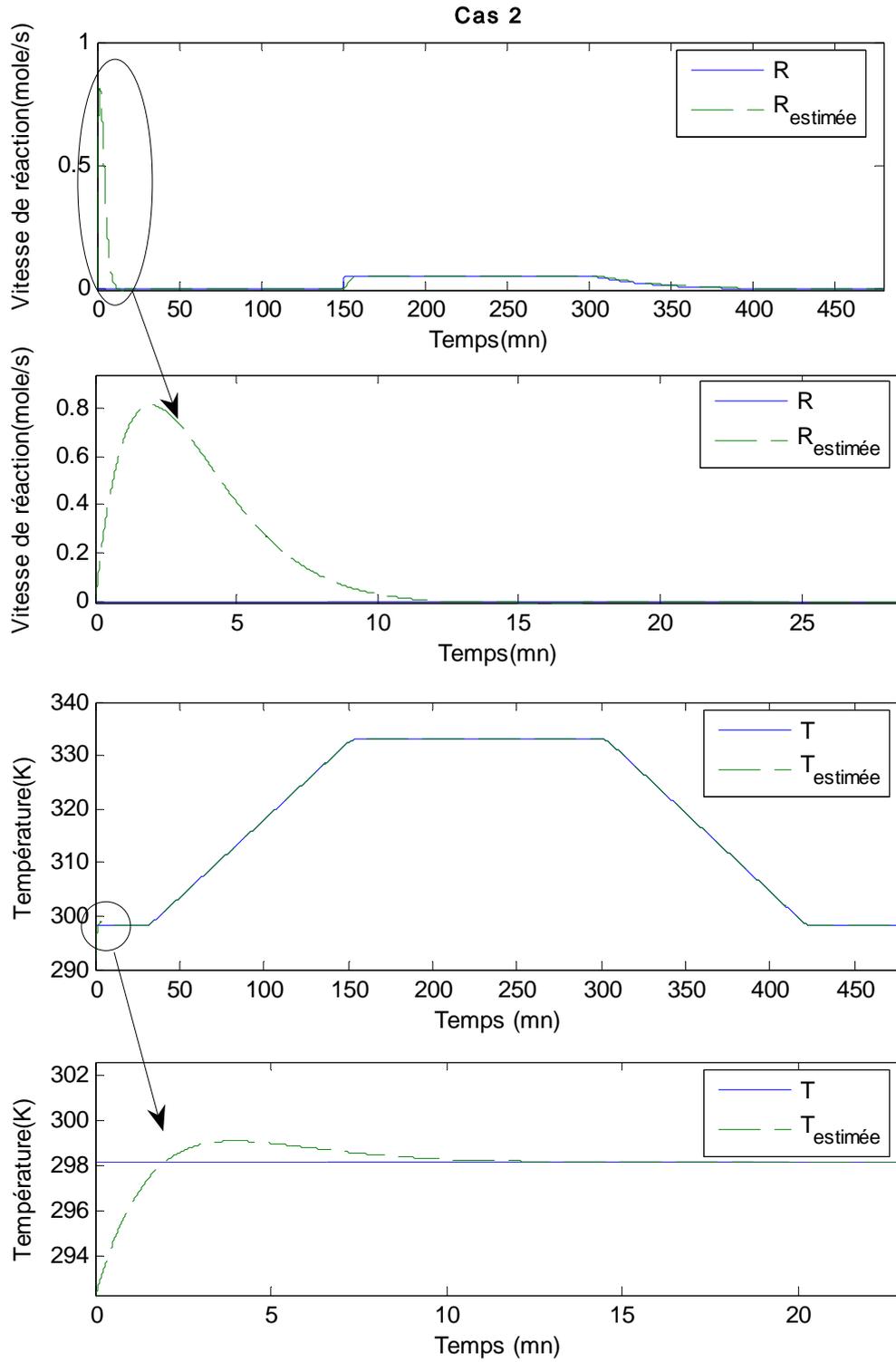


Figure V-5 : Evolution de la vitesse de réaction et de la température du milieu réactionnel et leurs estimations respectives (cas 2).

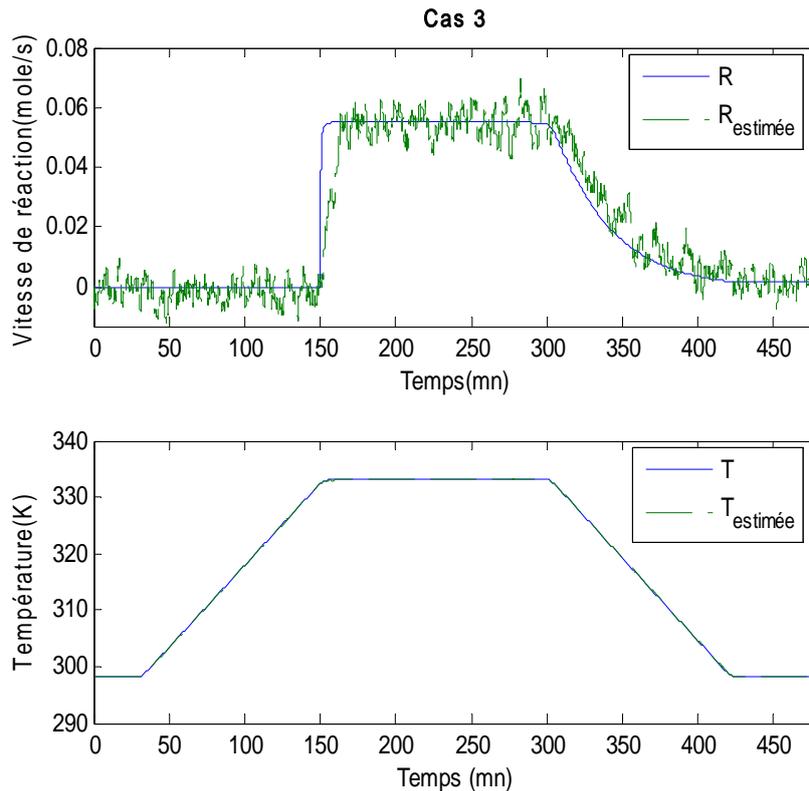


Figure V-6 : Evolution de la vitesse de réaction et de la température du milieu réactionnel et leurs estimations respectives (cas 3).

La figure V-4 présente l'évolution de la vitesse de réaction \tilde{R} et de la température du milieu réactionnel T ainsi que leurs estimations respectives dans le cas 1. Nous pouvons remarquer que lorsque la vitesse de réaction est constante, nous obtenons une convergence exponentielle de l'estimation \hat{R} vers la vitesse de réaction \tilde{R} (phase de démarrage et phase de maintien). Nous pouvons remarquer aussi que pendant la phase de refroidissement, l'estimation \hat{R} tend à converger vers \tilde{R} .

La figure V-5 et la figure V-6 présentent l'étude de robustesse de l'observateur pour l'estimation de la vitesse de réaction ainsi que la température du milieu réactionnel dans le cas 2 (erreur sur la condition initiale) et le cas 3 (bruit de mesure sur T : le bruit est issue d'une séquence aléatoire uniformément distribuée de moyenne -0.0031 et de variance 0.3331). Nous pouvons constater que dans chacun des deux cas l'observateur arrive à bien estimer ces deux variables.

D'après les constatations faites sur les figures V-4, V-5 et V-6, le choix de la valeur de θ ($\theta = 0.005$) représente bien un compromis entre la vitesse de convergence et la sensibilité aux bruits de mesures sur T .

Après avoir mis en place un observateur pour l'estimation de la vitesse de réaction, nous proposons par la suite de l'inclure dans le schéma de commande.

3. Commande d'un réacteur catalytique triphasique semi fermé en utilisant la disponibilité thermique et un observateur grand gain

Nous présentons dans cette section une amélioration du schéma de commande développé dans la section 2. En effet la loi de commande (V.35) mise en place se base sur la connaissance de la valeur de la vitesse de réaction R . Pour cela, nous proposons d'utiliser un observateur grand gain permettant d'estimer la vitesse de réaction et d'injecter par la suite cette estimation dans la loi de commande.

Nous allons d'abord présenter le nouveau schéma de commande. Nous présentons ensuite quelques simulations évaluant les performances du contrôleur mis en place face à des incertitudes de modélisation et des perturbations de type échelon puis face à des bruits de mesures.

3.1. Commande du réacteur en utilisant l'estimation de la cinétique de réaction

Nous utilisons dans cette partie l'estimation de la cinétique de réaction \hat{R} dans le calcul de la loi de commande T_j . La loi de commande donnée par l'équation (V. 35) devient alors :

$$T_j = T + \frac{1}{\lambda_j} \left(\begin{array}{l} -Kw_1 + (3c_{pAl} + c_{pBl} - c_{pCl})T_{ref}\tilde{R} + \Delta_r H\tilde{R} - c_{pAg}F_{Ae}T_{Ae} \\ -\frac{1}{w_1} \left(c_{pAg}F_{Ae} \ln\left(\frac{\bar{T}}{T}\right) - (3c_{pAl} + c_{pBl} - c_{pCl})\tilde{R} \ln\left(\frac{\bar{T}}{T}\right) \right) \end{array} \right) \quad (\text{V. 40})$$

Avec \tilde{R} représente l'estimation de la vitesse de réaction \tilde{R} donnée par l'observateur grand gain (V.39).

Nous simulons le comportement du réacteur semi fermé suivant les mêmes conditions opératoires que dans la partie 2.2. L'objectif de commande est donc le même, contrôler la température du milieu réactionnel T en suivant une séquence de température de référence \bar{T} .

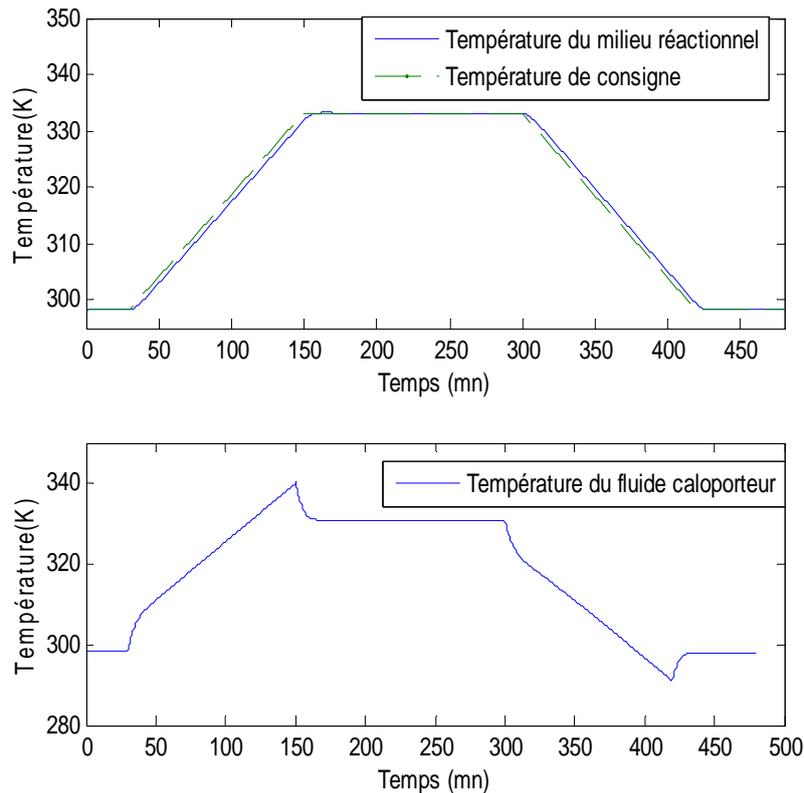


Figure V-7 : Séquence de référence et performance entrée sortie du réacteur.

La figure V-7 présente le comportement entrée sortie du réacteur, i.e. la température du fluide caloporteur T_j et la température du réacteur T . La séquence de référence de température \bar{T} est aussi présentée. Nous pouvons remarquer que les bonnes performances du contrôleur, utilisant l'estimation de \tilde{R} , permettent au réacteur de bien suivre la consigne de température \bar{T} . Nous pouvons aussi constater que la température du fluide caloporteur T_j admet un comportement réalisable en milieu industriel.

La figure V-8 présente l'évolution de la fonction de disponibilité A_T . Nous pouvons remarquer que pendant chaque période d'échantillonnage k , la fonction de disponibilité A_T reste positive et décroît. Elle prend une nouvelle valeur pour chaque nouvelle période d'échantillonnage, pour ensuite décroître et s'annuler lorsque le système atteint la référence \bar{T} . Ainsi, la dérivée temporelle de la fonction A_T durant chaque phase reste négative.

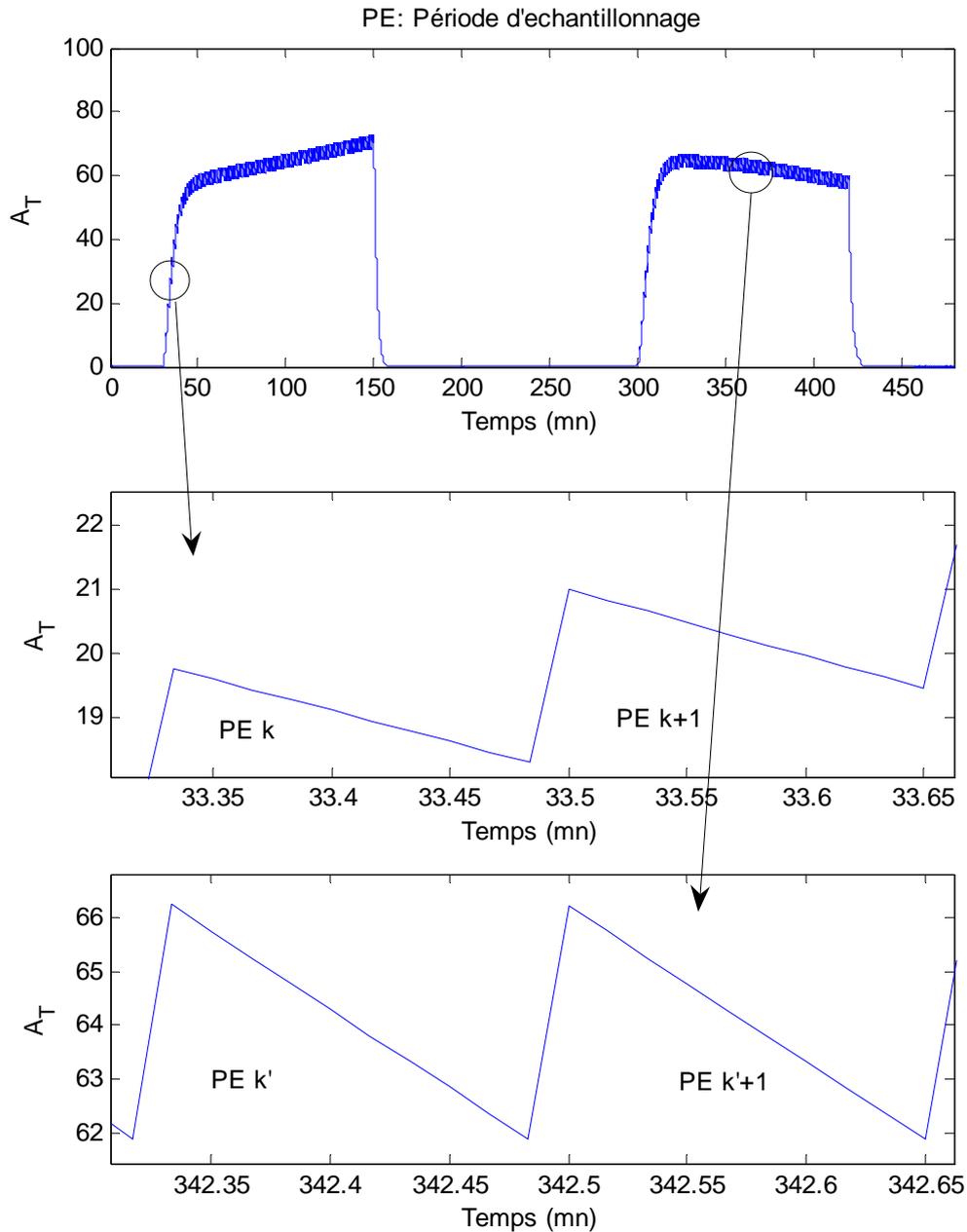


Figure V-8 : Séquence de référence et performance entrée sortie du réacteur.

3.2. Robustesse face aux incertitudes de modélisation et face aux bruits de mesures et rejet de perturbation de type échelon

La loi de commande définie par l'équation (V.37) ainsi que l'observateur défini par le système $S2$ (V.39), utilisent le coefficient d'échange λ , l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ ainsi que la température du réactif A (hydrogène) en entrée T_{Ae} .

Nous étudions en simulation la robustesse du schéma de commande mis en place face à ces incertitudes sur λ de type échelon. Nous traitons aussi le cas d'un rejet de perturbation de type échelon sur la température du réactif A en entrée du réacteur, T_{Ae} .

Nous considérons les cas suivants :

Cas 5	Echelon de perturbation sur λ à $t = 60 \text{ mn}$ ($\lambda * 0.8$)
Cas 6	Echelon de perturbation sur T_{g0} à $t = 60 \text{ mn}$ ($T_{g0} * 1.05$)

Tableau V-2: Paramètres de simulation de l'observateur.

Nous simulons tout d'abord une erreur sur le coefficient d'échange λ de type échelon.

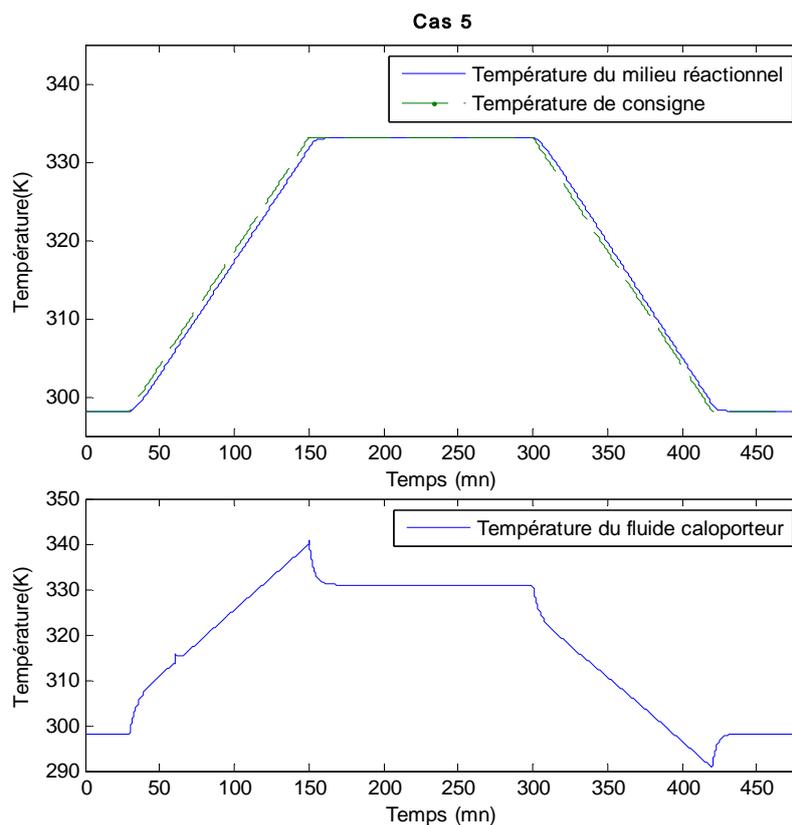


Figure V-9 : performance entrée sortie du réacteur suite à un échelon sur λ .

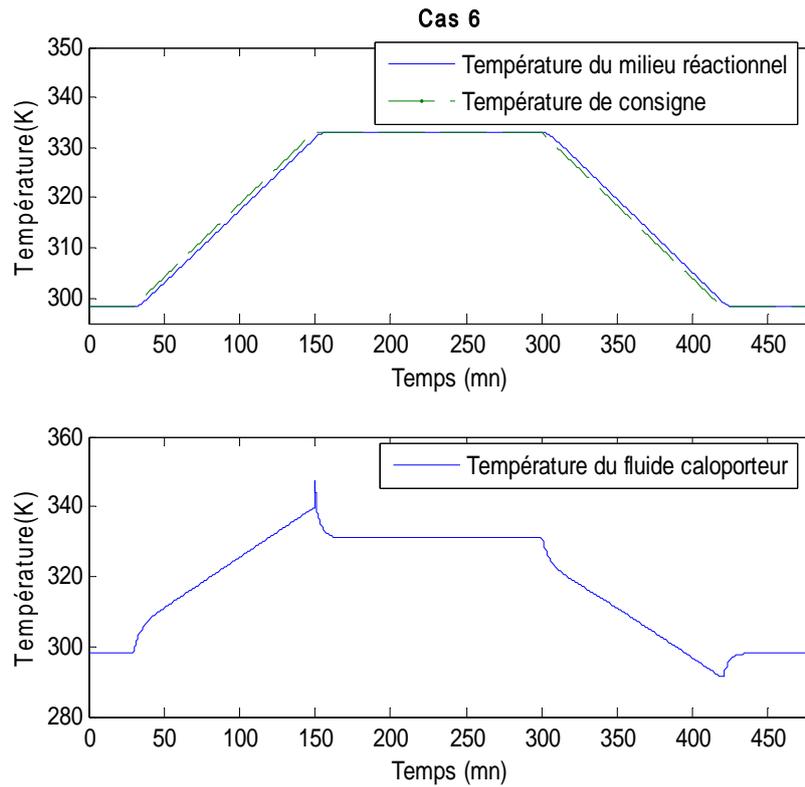


Figure V-10 : séquence de référence et performance entrée sortie du réacteur suite à un échelon sur T_{Ac} .

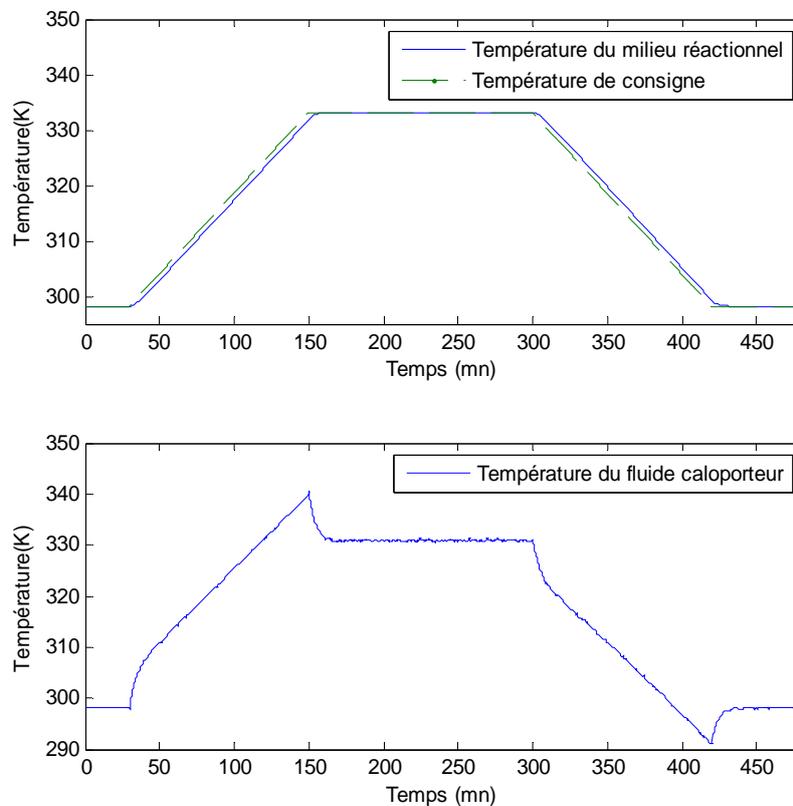


Figure V-11 : performance entrée/sortie du réacteur en présence de bruits de mesures sur T .

D'après les constatations de la figure V-9 le contrôleur mis en place est robuste face à ces incertitudes de modèle.

Nous simulons maintenant une perturbation de type échelon sur la température du réactif A en entrée (T_{Ae}). La figure V-10 présente le comportement du réacteur dans le cas d'une augmentation de 5% de T_{Ae} . Nous pouvons constater que le schéma de commande permet au réacteur de suivre la consigne malgré ce problème de régulation de température de T_{Ae} .

Nous étudions maintenant la robustesse du schéma de commande en présence de bruit de mesure sur la température du milieu réactionnel. Pour cela nous simulons un bruit issu d'une séquence aléatoire uniformément distribuée de moyenne $3.5917 \cdot 10^{-4}$ et de variance 0.3325.

La figure V-11 présente le comportement entrée-sortie du réacteur en présence de bruit de mesure sur T . Nous pouvons encore une fois remarquer les bonnes performances du contrôleur mis en place.

D'après les constatations issues de cette partie nous pouvons conclure que le contrôleur mis en place est robuste en présence d'incertitude de modélisation, de perturbation et de bruit de mesure.

4. Conclusion

Lors de ce chapitre nous avons développé une étude sur la disponibilité thermodynamique qui nous a permis de déduire une fonction de Lyapunov issue de cette fonction : la disponibilité thermique A_T . En effet, en utilisant les équations des potentiels chimiques, nous avons décomposé la disponibilité thermodynamique A en deux contributions : une contribution molaire A_M et une contribution thermique A_T . Nous avons montré par la suite que la fonction A_T est une fonction positive et qu'elle joue le rôle d'une fonction de Lyapunov.

Nous avons développé ensuite une loi de commande qui permet l'asservissement en température d'un réacteur semi fermé siège d'une réaction catalytique triphasique. Les simulations effectuées ont montré l'efficacité de la loi de commande à contrôler la température du réacteur semi-fermé suivant une trajectoire de température désirée donnée. La loi de commande proposée dépend de la vitesse de réaction R qui est une mesure très difficile à obtenir en ligne. Afin de rendre le contrôleur mis en place plus réaliste, nous avons utilisé un observateur grand gain dans le but d'estimer la cinétique de réaction à partir de la mesure de la température du milieu réactionnel. Cette estimation est injectée par la suite dans la loi de commande. Nous avons testé en simulation la robustesse du schéma de commande d'abord en présence d'incertitude de modélisation et de perturbation de type échelon, puis en

présence de bruit de mesure sur la température du milieu réactionnel. Ces simulations ont montré l'efficacité de la loi de commande mise en place.

Conclusion générale

Durant cette thèse nous avons traité plusieurs thématiques : la synthèse de lois de commande stabilisantes pour les systèmes réactionnels, la modélisation dynamique des procédés et la thermodynamique.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la modélisation et à la commande par approche entropique d'un système de dimension infinie, à savoir un réacteur catalytique triphasique continu de type slurry. Par la suite, nous avons appliqué cette approche entropique pour la commande d'un système de dimension finie, en traitant le cas d'un réacteur catalytique triphasique semi-continu.

Les réacteurs catalytiques triphasiques sont utilisés dans différentes applications, notamment dans les procédés d'hydrogénation et d'oxydation. Ce sont des systèmes fortement non linéaires, multivariables et siège de réactions exothermiques [De Toledo-2001]. Le développement de modèles efficaces et fiables pour ce type de réacteur est toujours une tâche difficile car cela implique la modélisation de nombreux aspects à savoir le transfert de matière gaz-liquide-solide, le transfert de chaleur et la cinétique de réaction.

L'étude bibliographique effectuée dans le chapitre 1, nous a montré qu'il existe très peu de travaux concernant la commande des réacteurs catalytiques triphasiques en mode continu et qu'il n'existe pas de travaux concernant la commande de ce type de réacteur en mode discontinu. En effet, le contrôle de ce type de réacteur, que ce soit en mode continu ou en mode semi-continu, est une tâche difficile. La plupart des techniques de commande proposées pour les réacteurs chimiques se basent sur des outils mathématiques et de commande qui ne prennent pas en considération les aspects thermodynamiques et énergétiques, car, contrairement aux systèmes électriques et mécaniques où il est assez facile de trouver une

fonction de Lyapunov qui représente l'énergie, la recherche d'une fonction de Lyapunov pour l'analyse de stabilité et la synthèse de lois de commande des systèmes réactionnels n'est pas évidente car l'énergie de ces systèmes est conservée selon le premier principe de la thermodynamique.

Nous avons effectué par la suite une étude de la stabilité thermodynamique des systèmes thermodynamiques simples de dimension finie. A partir de cette étude et en se basant sur l'hypothèse de l'équilibre local, nous avons déduit une fonction associée à l'entropie qui sert à l'étude de stabilité des systèmes thermodynamiques simples ouverts hors de l'équilibre : la fonction de disponibilité thermodynamique. Nous avons montré enfin comment cette fonction peut être utilisée comme fonction de Lyapunov pour la stabilisation des systèmes thermodynamiques simples hors équilibre.

Nous avons utilisé cette fonction par la suite pour la synthèse de lois de commande stabilisantes non linéaires pour le contrôle d'un mini-réacteur intensifié continu (chapitre 4) et pour le contrôle d'un réacteur semi-continu (chapitre 5).

Pour le contrôle du mini-réacteur catalytique triphasique intensifié continu, nous avons proposé un schéma de contrôle présentant une structure hiérarchique à deux couches. Une couche d'optimisation utilisant les algorithmes SQP permet de calculer une consigne optimale pour la couche de contrôle. Cette dernière est basée sur la concavité de la fonction d'entropie et l'utilisation de la disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ce schéma de contrôle pour le rejet de perturbations mesurables en entrée du réacteur. Ce travail a donné lieu à un article publié [Bahroun¹-2010].

D'une manière générale, le contrôle d'un réacteur discontinu est plus difficile que celui d'un réacteur continu [Corriou-2003]. De plus lorsque ce type de réacteur est siège d'une réaction catalytique triphasique, son contrôle devient alors une tâche très difficile.

Dans certains cas, l'utilisation de la fonction de disponibilité thermodynamique comme fonction de Lyapunov s'avère problématique (commandes oscillantes avec des dynamiques rapides) [Hoang-2009]. A partir d'une étude de cette fonction de disponibilité thermodynamique, nous avons déduit une nouvelle fonction de Lyapunov : la fonction de disponibilité thermique. Nous avons utilisé cette fonction de Lyapunov pour la mise en place d'un schéma de contrôle du réacteur semi-fermé siège d'une réaction catalytique triphasique. Nous avons utilisé une loi de commande avec retour de sortie incorporant une loi d'adaptation paramétrique pour l'estimation de la vitesse de réaction. La loi de commande développée a permis de réaliser la poursuite d'un modèle de référence de température. La loi d'adaptation

paramétrique est basée sur un observateur de type grand gain [Farza-1999], qui a permis une estimation de la vitesse de réaction.

Nous avons testé en simulation la robustesse du schéma de commande, d'abord en présence d'incertitudes de modélisation et de perturbations de type échelon, puis en présence de bruits de mesures sur la température du milieu réactionnel. Ces simulations ont montré l'efficacité de la loi de commande mise en place.

En perspective à court terme, il nous semble pertinent d'ajouter une phase d'identification pour le schéma de contrôle du mini-réacteur continu afin d'améliorer sa robustesse face aux perturbations non mesurables et aux incertitudes de modélisation. Ensuite nous proposons d'ajouter une phase d'optimisation pour le schéma de contrôle du réacteur semi-fermé pour calculer un profil optimal de température selon des critères donnés (maximiser la conversion, minimiser le temps de réaction...).

A long terme, il serait intéressant d'abord de reformuler la fonction de disponibilité en tenant compte d'un état de référence variant continument au cours du temps $\bar{Z}(t)$. Il serait aussi intéressant de formuler la fonction de disponibilité pour les systèmes multiphasiques et enfin d'étendre la commande entropique à des systèmes de dimension infinie en formulant ainsi la fonction de disponibilité thermodynamique pour ce type de système.

BIBLIOGRAPHIE

- Alonso-1996 A.A. Alonso, B.E. Ydstie, Process systems, passivity and the second law of thermodynamics, *Computers and Chemical Engineering*, 20(2) (1996) 1119-1124.
- Alonso-2001 A.A. Alonso, B.E. Ydstie, *Stabilization using irreversible thermodynamics*, *Automatica*, 37 (2001) 1739-1755.
- Alonzo-2002 A.A. Alonso, B.E. Ydstie, J.R. Banga, From irreversible thermodynamics to a robust control theory for distributed process systems, *Journal of Process Control*, 12 (2002) 507-517.
- Altinten-2008 A. Altinten, F. Ketevanlioglu, S. Erdogan, H. Hapoglu, Self-tuning PID control of jacketed batch polystyrene reactor using genetic algorithm, *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008) 490-497.
- Alvarez-Gallegos-1988 J. Alvarez-Gallegos, Application of Nonlinear System Transformations to Control Design for a Chemical Reactor, *IEE Proceeding*, Part D, 136 (1988) 90-94.
- Alvarez-1990 J. Alvarez, R. Suarez, A. Sanchez, Nonlinear decoupling control free radical polymerization continuous stirred tank reactors, *AICHE*, 45 (11) (1990) 3341-3357.
- Alvarez-Ramirez-1999 J. Alvarez-Ramirez, R. Femat, Robust PI stabilization of a class of chemical reactor, *System & Control Letters*, 38(1999) 219-225.
- Alvarez-Ramirez-2000 J. Alvarez-Ramirez, A. Morales, PI control of continuously stirred tank reactor: stability and performance, *Chemical Engineering Science*, 5 (2000) 5497-5507.
- Alvarez-Ramirez-2001 J. Alvarez-Ramirez, A. Morales, On classical PI control of chemical reactors, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 2111-2121.
- Antonelli-2003 R. Antonelli, A. Astolfi, Continuous stirred reactors: easy to stabilise?, *Automatica*, 39 (2003) 1817-1827.

- Aris-1958 R. Aris, N. Amundson, An analysis of chemical reactor stability and control, *Chemical Engineering Science*, 7(8) (1958) 121–131.
- Arpornwichanop-2005 A. Arpornwichanopa, P. Kittisupakorna and I. M. Mujtaba, On-line dynamic optimization and control strategy for improving the performance of batch reactors, *Chemical Engineering and Processing*, 44 (1) (2005) 101-114.
- Aziz-2000 N. Aziz, M.A. Hussain, I.M. Mujtaba, Performance of different types of controllers in tracking optimal temperature profiles in batch reactors, *Computer Chemical Engineering*, 24 (2000) 1069–1075.
- Bahroun¹-2009 S. Bahroun, C. Jallut, C. Valentin, F. De Panthou, Dynamic modelling of a three-phase catalytic slurry intensified chemical reactor, *Proceedings of the IFAC ADCHEM 2009*, International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes, Istanbul, Turkey, July 12-15, 2009, 862-867.
- Bahroun²-2009 S. Bahroun, M. Cabassud, F. De Panthou, N. Dimiceli, N. Gabas, C. Gourdon, C. Jallut, J. Jenck, S. Machefer, C. Valentin, L. Falk, *Procédés propres et sûrs, vers l'atelier chimique du futur. XIIème congrès de la Société Française de Génie des Procédés, SFGP09*, MARSEILLE Octobre 2009 – Numéro 98 – 2009 ISBN 2-910239-72-1, Ed. SFGP, Paris, France.
- Bahroun¹-2010 S. Bahroun, S. Li, C. Jallut, C. Valentin, F. De Panthou, Control and Optimization of a three-phase catalytic slurry intensified continuous chemical reactor, *Journal of Process Control*, 4 (2010) 664-675.
- Bahroun²-2010 S. Bahroun, C. Jallut, C. Valentin, S. Li, F. De Panthou, Entropy Based Control and Optimization of a Three-Phase Catalytic Slurry Intensified Continuous Chemical Reactor. *In the proceeding of 2010 American Control Conference*, June 30-July 02, 2010, Baltimore, MD, ISBN: 978-1-4244-7426-4.
- Bahroun³-2010 S. Bahroun, C. Jallut, C. Valentin, S. Li, F. De Panthou, Modelling and Control of a three-phase catalytic slurry intensified continuous chemical reactor. *In the proceeding of 20th European*

- Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20*, Italy, 2010, 445-450.
- Bandyopadhyay-2009 B. Bandyopadhyay, F. Deepak, K. Kim, Sliding mode control using novel surface, *Springer-Verlag*, ISBN: 978-3-642-03447-3.
- Barraud-2009 J. Barraud, Y. Creff, N. Petit, pH control of a fed batch reactor with precipitation, *Journal of Process Control*, 19 (2009) 888–895.
- Bastin-1990 G. Bastin, D. Dochain, On-line Estimation and Adaptive Control of Bioreactors, *Elsevier*, Amsterdam 1990, ISBN 0-444-88430-0.
- Bequette-1991 B.W. Bequette, Nonlinear Control of Chemical Processes: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1391-1413.
- Benaissa-2008 W. Benaissa, N. Gabas, M. Cabassud, D. Carson, S. Elgue, M. Demissy, Dynamic behaviour of a continuous heat exchanger/reactor after flow failure, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 21 (2008) 528-536.
- Bennett-2001 S. Bennett, The past of PID controllers, *Annual Reviews in Control*, 25 (2001) 43-53.
- Bergault-1997 I. Bergault, M. V. Rajashekharam, R. V. Chaudhari, D. Schweich and H. Delmas, Modeling and comparison of acetophenone hydrogenation in trickle-bed and slurry airlift reactors, *Chemical Engineering Science*, 52 (1997) 4033–4043.
- Betts-2001 J. T. Betts, Practical methods for optimal control using nonlinear programming, *SIAM's Advances in Design and Control series*, 2001. ISBN: 0-89871-488-5.
- Bhat-1991 J. Bhat, K.P. Madhavan, M. Chidambaram, Multivariable Global Input/Output Linearized Internal Model Control of Semi Batch Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1541-1547.
- Biardi-1999 G. Biardi, G. Baldi, Three-phase catalytic reactor, *Catalysis Today*, 52 (1999) 223-234.

- Bird-2002 R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, 2th edition, *John Wiley & Sons*, 2002. ISBN : 0-471-41077-2.
- Biegler-2004 L. Biegler, I. E. Grossmann, Retrospective on optimization, *Computers & Chemical Engineering*, 28 (2004) 1169–1192.
- Bonvin-2006 D. Bonvin, B. Srinivasan, D. Hunkeler, Performance improvement in batch processes: control and optimization challenges in the production of specialty chemicals, *IEEE Control Systems Magazine*, 26(6) (2006) 34-45.
- Bonvin-1989 B. Bonvin, P. De Vallière, D. W. T. Rippin, Application of Estimation Techniques to Batch Reactors I: Modelling Thermal Effects, *Comput. Chem. Eng.*, 13 (1) (1989) 1-9.
- Borne-1993 P. Borne, Analyse et régulation des processus industriels : Tome 1, régulation continue, *Edition Technip*, 1993. ISBN-10: 2710806436
- Boucher-2006 P. Boucher, D. Dumur, La commande prédictive: avancées et perspectives, *Hermès Science Publications*, 2006. ISBN : 2-7462-1361-3.
- Bouhenchir-2006 H. Bouhenchir, M. Cabassud, M.V. Le Lann, Predictive functional control for the temperature control of a chemical batch reactor, *Computer and Chemical Engineering*, 30 (2006) 1141-1154.
- Camacho-2000 O. Camacho, R., Rojas, General Sliding Mode Controller for Nonlinear Chemical Processes, *Journal of Dynamic Systems Measurement and Control*, 122 (4) (2000) 650-655.
- Callen-1985 H.B. Callen, Thermodynamics and an introduction to thermostatics, *JohnWiley & Sons Inc*, New York, 2nd edition, 1985. ISBN : 0-471-86256-8.
- Chachuat-2008 B. Chachuat, A. Marchetti, D. Bonvin, Process optimization via constraints adaptation, *Journal of Process Control*, 18 (2008) 244–257.

- Chang-1995 J. S.Chang, W. Y. Hseih, Optimization and Control of Semibatch Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 545-556.
- Chen-2005 C. Chen, S. Peng, Design of a sliding mode control system for chemical processes, *Journal of Process Control*, 15 (2005) 515–530.
- Chern-1984 S. H. Chern, I. S. Fan, K. Muroyama, Hydrodynamics of cocurrent gas-liquid-solid semifluidization with a liquid as the continuous phase, *AIChE Journal*, 30 (2) (1984) 288 – 294.
- Choulak-2004 S. Choulak, F. Couenne, Y. Le Gorrec, C. Jallut, P. Cassagnau, A. Michel, A generic dynamic model for simulation and control of reactive extrusion, *IEC Research*, 43 (23) (2004) 7373–7382.
- Clarke-1987 D. W. Clarke, C. Mohtadi, P. S. Tuffs, Generalized predictive control-part I: the basic algorithm, *Automatica*, 23 (2) (1987) 137–148.
- Colantonio-1995 M. Colantonio, C. Desages, A. Romagnoli, A. Palazoglu, Nonlinear Control of a CSTR Disturbance Rejection Using Sliding Mode Control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (7) (1995) 2383–2392.
- Corriou-2003 J.P. Corriou, *Commande des procédés, 2^{ème} édition*, Lavoisier, Tec & Doc, Paris, 2003. ISBN : 2-7430-0642-0
- Cutler-1979 C. Cutler, B. Ramaker, Dynamic matrix control - a computer control algorithm, *In AIChE national meeting*, Houston, TX, 1979.
- Cutler-1980 C. Cutler, B.L. Ramaker, Dynamic matrix control - a computer control algorithm, *Proceeding of American Control Conference*, WP5-B (1980).
- Dammer-1974 W.R. Dammer, M. Tells, Thermodynamic stability and entropy production in adiabatic stirred flow reactor, *Chemical Engineering Science*, 29 (1974) 83-90.
- Dantzig-1963 G.B Dantzig, *Linear Programming and Extensions*, Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1963. ISBN13: 978-0-691-

05913-6

- De Buruaga-1997 I. S. De Buruaga, A. Echevarria, P. D. Armitage, J. C. De la Cal, J. R. Leiza, J. M. Asua, On-Line Control of a Semi-Batch Emulsion Polymerization Reactor Based on Calorimetry, *AICHE*, 43 (1997) 1069-1081.
- De Groot-1984 S.R. De Groot, P. Mazur, Non-equilibrium thermodynamics, *Dover Publication*, 1984. ISBN : 0-486-64741-2.
- De Groot-1962 S. R. de Groot, P. Mazur, Non-equilibrium thermodynamics, first ed., *Dover Publications Inc.*, Amsterdam, 1962, pp. 457.
- Denbigh-1956 K. G. Denbigh, The second law analysis of chemical processes, *Chem. Eng. Sci.*, 1(6) (1956) 1-9.
- De Toledo-2001 E. C. V. De Toledo, P. L. De Santana, M. R. Wolf Maciel, R. M. Filho, Dynamic modelling of a three-phase catalytic slurry reactor, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 6055–6061.
- Ding-2009 L. Ding, A. Johanson, T. Gustafson, Application of reduced models for robust control and state estimation of a distributed parameter system, *Journal of Process Control*, 19 (2009) 539-549.
- Diwekar-1995 U. Diwekar, Batch Distillation: Simulation, *Optimal Design and Control*, Taylor and Francis, Washington, 1995. ISBN-13 : 978-1560323242
- Dochain-2003 D. Dochain, M. Perrier, Adaptive backstepping nonlinear control of bioprocesses, *Proceedings of ADCHEM*, 2003, Hong-Kong, 77–82.
- Dochain-1992 D. Dochain, M. Perrier, B. E. Ydstie, Asymptotic Observers for Stirred Tank Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 47 (1992) 4167-4177.
- Doyle-1988 F. J. Doyle, M. A. Morari, Conic Sector-Based Methodology for Nonlinear Control Design, *In Proceedings of the 1990 American Control Conference*, San Diego, CA, (1990) 2746-2751.

- Edgar-1998 T. Edgar, D. Himmelblau, Optimization of Chemical Processes, *McGraw-Hill*, New-York, 1998. ISBN : 978-0071189774
- Etchells-2005 J. C. Etchells, Process intensification - safety pros and cons, *Process Safety and Environmental Protection*, 83 (B2) (2005) 85-89.
- Fan-1984 L. S. Fan, A. Matsuura, S. H. Chern, Hydrodynamic characteristics of a gas – liquid – solid fluidized bed containing a binary mixture of particles, *AIChE Journal*, 31 (11) (1985) 1801 – 1810.
- Farschman-1998 C.A. Farschman, K.P. Viswanath, B.E. Ydstie, Process systems and inventory control, *AIChE Journal*, 44(8) (1998)1841-1857.
- Farza-1999 M. Farza, H. Hammouri, C. Jallut, J. Lieto, State Observation of a Nonlinear System: Application to(Bio) chemical Processes, *AICHE*, (45) (1999) 93-106.
- Farza-1994 M. Farza, A. Chérury, BIOESTIM: Software for Automatic Design of Estimators in Bioprocess Engineering, *Comput. Appl. Biosci*, 10 (1994) 477-488.
- Favache-2009 A. Favache, D. Dochain, Thermodynamics and Chemical system stability: the CSTR case study revisited, *Journal of Process Control*, 19 (2009) 371-379.
- Foss-1973 A.S. Foss, Critique of chemical process control theory, *AIChE Journal*, (19) (2) (1973) 209-214.
- Froment-1990 G.F. Froment, K.B. Bischoff, Chemical reactor analysis and design, *Wiley*, 2^{ème} edition, 1990. ISBN : 978-0470565414
- Garcia-1986 C. Garcia, A. Morshedi, Quadratic programming solution of dynamic matrix control (QDMC), *Chemical Engineering Communications*, (46) (1986) 73-87.
- Gauthier-1992 J. P. Gauthier, H. Hammouri, S. Othman, A Simple Observer for

- Nonlinear Systems: Application to Bioreactors, *IEEE Trans. Automatic Control*, 37 (1992) 875-880.
- Georgakis-1986 C. Georgakis, on the use of extensive variables in process dynamics and control, *Chemical Engineering Science*, 41 (1986) 1471-1486.
- Glansdorff-1971 P. Glansdorff, Prigogine I., Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations, *John Wiley & Sons Ltd*, 1971. ISBN : 978-0471302803.
- Gros-2007 S. Gros, B. Srinivasan, D. Bonvin, Optimizing control based on output feedback, *Computers and Chemical Engineering*, 33 (2007) 191–198.
- Gopaluni-2003 R.B. Gopaluni, I. Mizumoto, S.L. Shah, A robust nonlinear adaptive backstepping controller for a CSTR, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 24 (2003) 4628–4644.
- Hangos-1999 K. M. Hangos, A. A. Alonso, J. D. Perkins, B. E. Ydstie, Thermodynamic approach to the structural stability of process plants, *AIChE Journal*, 45(4) (1999) 802-816.
- Hichri-1990 H. Hichri, A. Armand, J. Andrieu , Kinetics and slurry-type reactor modelling during catalytic hydrogenation of o-cresol on Ni/SiO₂, *Chemical Engineering Process*, 30 (1990) 133–140.
- Hichri-1991 H. Hichri, Modélisation de l'hydrogénation catalytique de l'o-crésol sur Ni/SiO₂ en réacteur triphasique de type suspension agitée, *Thèse de doctorat université Lyon1*, 1990.
- Higbie-1935 R. Higbie, The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, *Transaction of the American Institute of Chemical Engineers*, 31 (1935) 365-389.
- Henson-1990 M. A. Henson, D. E. Seborg, Nonlinear Control strategies for Continuous Fermentors, *In Proceedings of the 1990 American Control Conference*, San Diego, 1990, 2723-2728.

- Herman-1977 R. Herman, A. Krener, Nonlinear controllability and observability, *IEEE trans. on automatic control*, AC-22, 5, 1997.
- Hoang-2009 H. Hoang, F. Couenne, C. Jallut, Y. Le Gorrec, Thermodynamic approach for Lyapunov based control, *In the proceeding of ADCHEM 09*, International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes, Istanbul, Turkey, 2009, 367-372.
- Hoang-2008 H. Hoang, F. Couenne, C. Jallut, Y. Le Gorrec, Lyapunov based control for non isothermal continuous stirred tank reactor, *In Proceedings of the 17th World Congress of the IFAC*, July 6-11, 2008, Seoul, Korea.
- Hoo-1985 Hoo, K. A.; Kantor, J. C. An Exothermic Continuous Stirred Tank Reactor is Feedback Equivalent to a Linear System, *Chemical. Engineering Communication*, 37 (1985) 1-10.
- Hunt-1983 L. R. Hunt, R. Su, G. Meyer, Design for Multi-input Nonlinear Systems, *In Differential Geometric Control Theory*; Brockett, R. W., Millman, R. S., Sussman, H. J., Eds., Birkhauser : Boston; 268-298 (1983).
- Isidori-1989 A. Isidori, *Nonlinear control systems: An introduction*. Springer-Verlag, 1989. ISBN : 978-0387506012.
- Iwasa-1997 T. Iwasa, N. Morizumi, S. Omatu, Temperature control in a batch process by neural networks, *IEEE conference on neural network*, 4 (1997) 2430-2433.
- Jana-2007 A. K. Jana, Nonlinear State Estimation And Generic Model Control of A Continuous Stirred Tank Reactor, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5 (2007) A42.
- Jana-2005 A. K. Jana, A. N. Samanta, G. Saibal, Globally linearized control on diabatic continuous stirred tank reactor : A case study, *ISA transactions*, 44 (3) (2005) 423-444.
- Jutan-1984 A. Jutan, A. Uppal, Combined Feedforward-Feedback Servo Control Scheme for an Exothermic Batch Reactor, *Ind. Eng.*

- Chem. Process*, 23 (1984) 597-602.
- Kadam-2004 J. Kadam, W. Marquardt, Sensitivity-based solution updates in closed-loop dynamic optimization. *In the proceeding of IFAC DYCOPS-7*, Boston, Massachusetts, 2004.
- Kalman-1963 R.E. Kalman, R.S. Bucy, New results in linear filtering and prediction theory. *Basic Eng., Trans. ASME*, 83 (3) (1961) 95–108.
- Karmarkar-1984 N. Karmarkar, A new polynomial time algorithm for linear programming, *Combinatorica*, 4 (1984) 373–395.
- Keenan-1951 J.H. Keenan, Availability and irreversibility in thermodynamics, *British Journal of Applied Physics*, 2 (2) (1951) 183-192.
- Kittisupakorn-2000 P. Kittisupakorn, A. Hussain, Model Predictive Control for the Reactant Concentration Control of a Reactor, *Korean J. Chem. Eng.*, 17 (3) (2000) 368-372.
- Khalil-1996 H.K. Khalil, *Nonlinear Systems*, Prentice-Hall, 1996. ISBN : 978-0130673893.
- Kirk-1970 D. Kirk, *Optimal Control Theory: An Introduction*, Prentice-Hall, London, 1970. ISBN : 978-0486434841.
- Kondepudi-1998 D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structure*, Wiley and Sons, 1998. ISBN-13 : 978-0471973942
- Kravaris-1987 C. Kravaris, C. Chung, Nonlinear State Feedback Synthesis by Global Input/Output Linearization, *AIChE J.*, 33 (1987) 592-603.
- Kravaris-1990¹ C. Kravaria, J. C. Kantor, Geometric Methods for Nonlinear Process Control. I. Background, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 2295-2310.
- Kravaris-1990² C. Kravaris, J. C. Kantor, Geometric Methods for Nonlinear Process Control. 11. Controller synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*,

- 29 (1990) 2310-2324.
- Kravaris-1989 C. Kravaris, R.A. Wright J.F. Carrier, Nonlinear controllers for trajectory tracking in batch processes, *Computers & Chemical Engineering*, 13 (1989) 73-82.
- Krener-1984 A. J. Krener, Approximate Linearization by State Feedback and Coordinate Change, *System Control Letters*, 5 (1984) 181-185.
- Kristic-2000 M. Kristic, H-H. Wang, Stability of extremum seeking feedback for general nonlinear dynamic systems, *Automatica*, 36 (2000) 595–601.
- Lewis-1924 W.K. Lewis, W.G. Whitman Principles of gas absorption, *Ind. Eng. Chem.*, 16 (12) (1924) 1215-1220.
- Li-2010 S. Li, S. Bahroun, C. Jallut, C. Valentin, F. De Panthou, Dynamic model based safety analysis of a three-phase catalytic slurry intensified continuous reactor, *Journal of Loss Prevention in The Process Industries*, 23 (3) (2010) 437-445.
- Ljung-1979 L. Ljung, Asymptotic behavior of the extended kalman filter as a parameter estimator for linear systems, *IEEE Transaction on Automatic Control*, 24 (1) (1979) 36–50.
- Luyben-1990 W. L. Luyben, Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers, *McGraw-Hill*, 1990. ISBN : 978-0070391598.
- Luenberger-1971 D.G Luenberger, An introduction to observers, *IEEE Transaction on Automatic Control*, 16 (6) (1971) 596–602.
- Madon-1978 R.J. Madon, J.P. O'connell, M. Boudart, Catalytic hydrogenation of cyclohexene, *AICHE*, 25 (1978) 904-911.
- Marlin-1996 T. Marlin, A. N. Hrymak, Real-time operations optimization of continuous processes, *Chemical Process Control Conference*, Tahoe City, Nevada, 1996.

- Melo-2005 D. N. C. Melo, E. C. V. De Toledo, M. M. Santos, S. D.M. Hasan, M. R. Wolf Maciel, M. Regina, R. M. Filho, Off-line optimization and control for real time integration of a three-phase hydrogenation catalytic reactor, *Computers and Chemical Engineering*, 29 (2005) 2485–2493.
- Melo-2009 D.N.C. Melo, A. P. Mariano, E. C. V De Toledo, C. B.B. Costa and R. M. Filho, An Evaluation of a Multi-method Tool for Real-Time Implementation of Two-layer Optimization, *Computer Aided Chemical Engineering*, 29 (2009) 537-541.
- Mihoub-2009 M. Mihoub, A. S. Nouri, R. Ben Abdennour, Real-time application of discrete second order sliding mode control to a chemical reactor, *Control Engineering Practice*, 17 (9) (2009) 1089-1095.
- Nagrath-2002 D. Nagrath, V. Prasad, W. Bequette, A model predictive formulation for control of open-loop unstable cascade systems, *Chemical Engineering science*, 57 (2002) 365-378.
- Nienow-1975 A.W. Nienow, Agitated vessel particle-liquid mass transfer: A comparison between theories and data, *The Chemical Engineering Journal*, 9 (2) (1975) 153-160.
- Ortega-2002 R. Ortega, A. van der Schaft, B. Maschke, G. Escobar, Interconnection and damping assignment passivity based control of port-controlled Hamiltonian systems, *Automatica*, 38 (2002) 585–596.
- Özkan-1998 G. Özkan, H. Hapoglu, M. Albaz, Generalized predictive control of optimal temperature profiles in a polystyrene polymerization reactor, *Chemical Engineering and Processing*, 37 (2) (1998) 125-139.
- Pannocchia-2004 G. Pannocchia, Robust model predictive control with guaranteed setpoint tracking, *Journal of Process Control*, 14 (8) (2004) 927-937.
- Patwardhan-1990 A. Patwardhan, J. Rawlings, T. Edgar, Nonlinear Model

- Predictive Control, *Chemical Engineering Communication*, 87 (1990) 123-141.
- Peterson-1992 T. Peterson, E. Hernandez, Y. Arkun, F. J. Schork, A Nonlinear DMC Algorithm and its Application to a Semibatch Polymerization Reactor, *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 137-753.
- Pinheiro-1999 C. Pinheiro, L. S. Kershenbaum, Model predictive control of reactor temperature in a CSTR pilot plant operating at an unstable steady-state, *Computers and Chemical Engineering Supplement*, 23 (1999) 5859-5862.
- Pinto Mariano-2005 A. Pinto Mariano, E. C. V. De Toledo, J. M. F. Da Silva, M. R. Wolf Maciel and R. M. Filho, Development of a software for simulation analysis of the phenomenon of phase change of three-phase catalytic slurry reactor, *Computers and Chemical Engineering*, 29 (2005) 1369–1378.
- Queinnec-1992 I. Queinnec, B. Dahhou, M. M'Saad, On adaptative control of fedbatch fermentation processes, *International Journal of adaptive control and signal processing*, 6 (1992) 521-536.
- Qin-2003 S. Qin, T. Badgwell, A survey of industrial model predictive control technology, *Control Engineering Practice*, 11 (2003) 733-764.
- Rezende-2004 M. C. Rezende, A. C. Costa, M. Filho, Control and optimization of a Three Phase Industrial Hydrogenation Reactor, *International Journal of Chemical Engineering*, 2 (2004) A21.
- Rezende-2006 M. C. Rezende, M. Filho, A. C. Costa, Rezende R. A., Algorithm for real-time integrated optimization and control: one layer approach, *In the proceeding of the International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes*, Brazil – April 2-5, 833-838, 2006.
- Ramachandran-1983 C.P. Ramachandran, R.V. Chaudhari, Three-phase catalytic reactors, *Gordon and Breach*, New York, 1983. ISBN : 978-

2881245435

- Ramachandran-1977 P. A. Ramachandran, J. M. Smith, Dynamics of three-phase slurry reactors, *Chemical Engineering Science*, 32 (1977) 873–880.
- Ramirez-2009 H. Ramírez, D. Sbarbaro, R. Ortega, On the control of non-linear processes: An IDA–PBC approach, *Journal of Process Control*, 19 (2009) 405–414.
- Ray-1981 W. Ray, Advanced Process Control, *McGraw-Hill*, New-York, 1981. ISBN : 978-0070512504.
- Richalet-1977 J. Richalet, A. Rault, J. Testud, J. Papon, Algorithmic control of industrial processes, *In 4th IFAC symposium on identification and system parameter estimation*, (1976) 119-1167.
- Richalet-1978 J. Richalet, A. Rault, J. Testud, J. Papon, Model predictive heuristic control: Applications to industrial processes, *Automatica*, 14 (1978) 413-428.
- Richalet-2004 J. Richalet, G. Lavielle, G. Dreyfus, J. Mallet, La commande prédictive, *Eyrolles*, Paris, 2004. ISBN : 978-2212115536.
- Royer-2009 M. Royer, HAZOP: une méthode d'analyse des risques, *Techniques de l'ingénieur*, (2009) SE4030.
- Roux-1996 G. Roux, B. Dahhou, I. Queinnec, Modelling and estimation aspects of adaptive predictive control in fermentation process, *Control Engineering Practice*, 4 (1) (1996) 55-66.
- Roux-1994 G. Roux, B. Dahhou, I. Queinnec, Adaptive non-linear control of a continuous stirred tank bioreactor, *Journal of Process Control*, 4 (3) (1994) 121-126.
- Ruszkowski-2005 M. Ruszkowski, V. Garcia-Osorio, B. E. Ydstie, Passivity based control of transport reaction systems, *AIChE Journal*, 51 (12) (2005) 3147-3166.

- Sacchi-1996 G. Sacchi, M. Bouchy, JF. Foucaut, O. Zahraa, Cinétique et catalyse, *Tec& doc- lavoisier*, 1996. ISBN : 978-2743001445.
- Salehi-2009 S. Salehi, M. Shahrokhi, Adaptive fuzzy backstepping approach for temperature control of continuous stirred tank reactors, *Fuzzy Sets and Systems*, 160 (2009) 1804–1818.
- Salmi-2000 T. Salmi, J. Wärnå, S. Toppinen, M. Rönholm, J. P. Mikkola, Dynamic Modelling Of Catalytic Three-Phase Reactors For Hydrogenation And Oxidation Processes, *Braz. J. Chem. Eng.*, 17 (2000) 1023-1035.
- Sandler-1999 S.I. Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics, third edition, *Wiley and Sons*, 1999. ISBN : 978-0471182108
- Santana-2001 P. L. Santana, E. C. V. De Toledo, L. A. C. Meleiro, R. Scheffer, N. B. Freitas Jr., M. R. Wolf Maciel, R. M. Filho, A Hybrid mathematical model for a three-phase industrial hydrogenation reactor, *European symposium on computer aided process engineering*, 11 (2001) 279–284.
- Seborg-2004 D.E. Seborg, T.F. Edgar, D.A. Mellichamp, Process Dynamics and Control, second ed., *John Wiley*, 2004. ISBN : 978-0470128671.
- Sistu-1992 P.B. Sistu, B. W. Bequette, A Comparison of Nonlinear Control Techniques for Continuous Stirred Tank Reactors, *Chemical Engineering Science*, 47 (9) (1992) 2553-2558.
- Skogestad-2000 S. Skogestad, Plantwide control: the search for the self-optimizing control Structure, *Journal of Process Control*, 10 (2000) 487-507.
- Smaoui-2006 M. Smaoui, X. Brun, D. Thomasset, A study on tracking position control of an electropneumatic system using backstepping design, *Control Engineering Practice*, 14 (2006) 923–933.

- Smaoui-2004 M. Smaoui, Commande non linéaire robuste mono et multi dimensionnelles de dispositifs électropneumatiques : synthèse et application, *thèse de doctorat INSA Lyon*, 2004.
- Soroush-1992 M. Soroush, C. Kravaris, Nonlinear control of a batch polymerization reactor: An experimental study, *AIChE Journal*, 38 (1992) 1429–1448.
- Srinivasan-2003 B. Srinivasan, D. Bonvin, E. Visser, S. Palanki, Dynamic optimization of batch processes: II. Role of measurements in handling uncertainty, *Comp. Chem. Eng.*, 44 (2003) 27–44.
- Srinivasan-2003 B. Srinivasan, D. Bonvin, E. Visser, S. Palanki, Dynamic optimization of batch processes: I. Characterization of the Nominal Solution, *Comp. Chem. Eng.*, 27 (2003) 1-26.
- Stephanopoulos-1984 G. Stephanopoulos, Chemical process control : an introduction to theory and practice, *Prentice-Hall INC*, PTR Prentice Hall, 1984. ISBN : 978-0131286290.
- Svandová-2008 Z. Svandová, J. Markos, L. Jelemenský, Impact of Mass Transfer Coefficient Correlations on Prediction of Reactive Distillation Column Behaviour, *Chemical Engineering Journal*, 140 (2008) 381-390.
- Thornhill-2003 N.F. Thornhill, B. Huang, S. L. Shah, Controller performance assessment in set point tracking and regulatory control, *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing*, 17 (2003) 709-727.
- Uppal-1976 W. H. Uppal, Ray, A. B. Poore, On the dynamic behaviour of continuous stirred tank reactors, *Chemical Engineering Science*, 29 (1976) 967–985.
- Van de Wal-2001 M. Van de Wal, B. De Jager, A review of methods for input/output selection, *Automatica*, 37 (2001) 487-510.
- Vidal-2003 J. Vidal, Thermodynamics Applications in chemical Engineering and the Petroleum Industry, *Editions TECHNIP*, Paris, 2003. ISBN : 2-7108-0800-5.

- Viel-1997 Viel, F., Jadot, F. and Bastin, G., 1997. Global stabilization of exothermic chemical reactors under input constraints, *Automatica*, 33 (1997) 1437–1448.
- Villiermaux-1994 J. Villiermaux, Réacteurs chimiques, *Techniques de l'ingénieur*, 1994, J4010.
- Villiermaux-1996 J. Villiermaux, Génie de la réaction chimique, *Tec& doc-lavoisier*, 1995. ISBN : 978-2852061323.
- Warden-1964 R.B. Warden, A. Arus, N.R. Amundson, An analysis of chemical reactor stability and control-VIII, the direct method of Lyapunov, Introduction and application to simple reactions in stirred vessels, *Chemical Engineering Science*, 19 (1964) 149-172.
- Wärnä-1996 J. Wärnä, T. Salmi, Dynamic modelling of catalytic three phase reactors, *Computers in Chemical Engineering*, 20(1) (1996) 39-47.
- Wu-2000 W. Wu , Nonlinear Bounded Control of a Nonisothermal CSTR, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 3789-3798.
- Wolfe-1959 P. Wolfe, The simplex method for quadratic programming, *Econometrics*, 27 (1959) 382–398.
- Ydstie-1997 B.E. Ydstie, A. A. Alonzo, Process systems and passivity via the Clausius-Plank inequality, *System and Control Letters*, 30 (1997) 253-264.
- Ydstie-2002 B.E. Ydstie, Passivity based control via the second law, *Computer and Chemical Engineering*, 26 (2002) 1037-1048.
- Young-2006 R.E. Young, Petroleum refining process control and real-time optimization, *IEEE Contr. Syst. Mag*, 26 (6) (2006) 73–83.
- Zhang-2001 T. Zhang, M. Guay, Adaptive nonlinear control of continuously stirred tank reactor system, *Proceeding of American Control Conference*, (2001) 1274–1277.

- Zhang-2005 T. Zhang, M. Guay, Adaptive control of uncertain continuously stirred tank reactor with unknown actuator non linearities. *ISA transactions*, 44 (2005) 55-68.
- Zwicky-1978 J.J. Zwicky, G. Gut, Kinetics, poisoning and mass transfer effects in liquid-phase hydrogenations of phenolic compounds over a palladium catalyst, *Chemical Engineering Science*, 33 (1978) 1363-1369.

Annexe I : Paramètres et conditions opérateurs du RAPTOR

1.1. Données cinétiques [Hichri-1991,1990]

Paramètres

k : Constante de vitesse	5.46^{e8} (mole/kgcat/s)
k_A : Constante d'adsorption du réactif A	10.55^{e-3} (m ³ /mole)
k_B : Constante d'adsorption du réactif B	7.54^{e-6} (m ³ /mole)
E_{ar} : Energie d'activation de la réaction	-82220 (j/mole)
Δ_{HadsA} : Enthalpie d'adsorption du réactif A	5003 (j/mole)
Δ_{HadsB} : Enthalpie d'adsorption du réactif B	16325 (j/mole)

1.2. Coefficients de transfert de matière [De Toledo-2001]

Paramètres

$(K_s a)_A$: Coefficient de transfert de matière liquide-solide	5.6 (s ⁻¹)
$(K_s a)_B$: Coefficient de transfert de matière liquide-solide	3 (s ⁻¹)

1.3. Solubilité [Hichri-1991]

Paramètres

Δ_{HabsA} : Enthalpie d'absorption du réactif A	4990 (J/mole)
h_0 : Constante d'Henry	11538 (mole/Pa/m ³)
p : Pression [AET]	200^{e5} Pa

1.4. Coefficients d'échange de chaleur

Paramètres

h : coefficient d'échange de chaleur coté milieu réactionnel	800 (W/K/m ²)
h_j : coefficient d'échange de chaleur coté double enveloppe	800 (W/K/m ²)
$h_{s a_{ls}}$: coefficient d'échange de chaleur fluide catalyseur	20^{e5} (W/K/m ³)

1.5. Données thermodynamiques

Paramètres

C_{pA} : capacité calorifique massique du réactif A	14266 (J/kg/K)
C_{pB} : capacité calorifique massique du réactif B	2093.4 (J /kg/K)
C_{ps} : capacité calorifique massique du catalyseur (Ni/SiO ₂)	150 (J /kg/K)
C_{pm} : capacité calorifique massique du corps du réacteur	500 (J /kg/K)
ρ_g : masse volumique du réactif A	11 (kg/m ³)
ρ_l : masse volumique du réactif B	1050 (kg/m ³)
ρ_s : masse volumique du catalyseur [Hichri-1991]	1547 (kg/m ³)
ρ_m : masse volumique du réactif A	8000 (kg/m ³)
$\Delta_r H$: enthalpie de réaction [AET]	-200°3 (J/mole)

1.6. Conditions opératoires et dimensions du réacteur [AET]

Pour des raisons de confidentialité, nous nous limitons à ces données.

Paramètres

T_{f0}^k : Température initiale du fluide dans le réacteur	438.15 (K)
T_{s0}^k : Température initiale du catalyseur dans le réacteur	438.15 (K)
T_m^k : Température initiale du corps du réacteur	423.15 (K)
T_{j0}^k : Température initiale du fluide caloporteur	438.15 (K)
C_{B10}^k : Concentration initiale du réactif B	9700 (mole/m ³)
q_g^0 : débit d'hydrogène d'entrée	1.1 ^{e-5} (m ³ /s)
q_l : débit du milieu réactionnel en entrée	4.167 ^{e-7} (m ³ /s)
q_j : débit du fluide caloporteur en entrée	1.22 ^{e-4} (m ³ /s)
T_f^0 : Température du milieu réactionnel en entrée	438.15 (K)
T_s^0 : Température du milieu catalyseur en entrée	438.15 (K)
T_j^0 : Température du fluide caloporteur en entrée (en BO)	438.15 (K)
V : volume du réacteur	2.4 ^{e-3} (m ³)

Annexe II : Paramètres et conditions opératoires du réacteur semi fermé

1.1. Données cinétiques [Hichri-1991,1990]

Paramètres

k : Constante de vitesse	5.46^{e8} (mole/kgcat/s)
k_A : Constante d'adsorption du réactif A	10.55^{e-3} (m ³ /mole)
k_B : Constante d'adsorption du réactif B	7.54^{e-6} (m ³ /mole)
E_{ar} : Energie d'activation de la réaction	-82220 (J/mole)
Δ_{HadsA} : Enthalpie d'adsorption du réactif A	5003 (J/mole)
Δ_{HadsB} : Enthalpie d'adsorption du réactif B	16325 (J/mole)

1.2. Coefficient de transfert de matière [De Toledo-2001]

Paramètres

$(K_{la})_A$: Coefficient de transfert de matière gaz-liquide	0.025 (s ⁻¹)
$(K_{sa})_A$: Coefficient de transfert de matière liquide-solide	5.6 (s ⁻¹)
$(K_{sa})_B$: Coefficient de transfert de matière liquide-solide	3 (s ⁻¹)

1.3. Solubilité [Hichri-1991]

Paramètres

Δ_{HabsA} : Enthalpie d'absorption du réactif A	4078 (J/mole)
h_0 : Constante d'henry	8302.3 (mole/Pa/m ³)
P : Pression	15^{e5} (Pa)

1.4. Coefficients d'échange de chaleur

Paramètres

h : coefficient d'échange de chaleur	400 (W/K/m ²)
$h_{sa_{ls}}$: coefficient d'échange de chaleur fluide catalyseur	30 ^{e4} (W/K/m ³)

1.5. Données thermodynamiques

Paramètres

C_{pA} : capacité calorifique massique du réactif A	14266 (J/kg/K)
C_{pB} : capacité calorifique massique du réactif B	2093.4 (J /kg/K)
C_{ps} : capacité calorifique massique du catalyseur (Ni/SiO ₂)	150 (J/kg/K)
C_{pslv} : capacité calorifique massique du solvant	2562 (J/kg/K)
ρ_g : masse volumique du réactif A	0.9747 (kg/m ³)
ρ_l : masse volumique du réactif B	1050 (kg/m ³)
ρ_s : masse volumique du catalyseur [Hichri-1991]	1547 (kg/m ³)
ρ_{slv} : masse volumique du solvant	786 (kg/m ³)

1.6. Conditions opératoires et dimensions du réacteur

Paramètres

T_{f0} : température initiale du fluide dans le réacteur	298.15 (K)
T_{s0} : température initiale du catalyseur dans le réacteur	298.15 (K)
C_{B10} : Concentration initiale du réactif B	2910 (mole/m ³)
T_g^0 : Température d'hydrogène d'entrée	298.15 (K)
V : volume du réacteur	6 (m ³)
S : surface d'échange	12 (m ²)
h_{Aref} : enthalpie molaire partielle de référence du réactif A	0 (J/mole)
h_{Bref} : enthalpie molaire partielle de référence du réactif B	0 (J/mole)
h_{Cref} : enthalpie molaire partielle de référence du produit C	-200 ^{e3} (J/mole)
T_{ref} : température de référence	298.15 (K)
$\Delta_r H$: enthalpie de réaction [AET]	-200 ^{e3} (J/mole)

Titre :

Modélisation et approche thermodynamique pour la commande des réacteurs chimiques catalytiques triphasiques continus et discontinus.

Résumé :

L'objet de cette thèse est la modélisation et la commande par approche thermodynamique des réacteurs catalytiques triphasiques en mode continu et en mode discontinu. Ce type de réacteur consiste en un système fortement non linéaire, multivariable et siège de réactions exothermiques. Nous utilisons les concepts de la thermodynamique irréversible pour la synthèse de lois de commande stabilisante pour ces deux types de réacteurs chimiques. En effet, la stricte concavité de la fonction d'entropie nous a permis de définir une fonction de stockage qui sert de fonction de Lyapunov candidate : la disponibilité thermodynamique. Nous utilisons cette fonction de disponibilité thermodynamique pour la synthèse de lois de commande stabilisante d'un mini-réacteur catalytique triphasique intensifié continu. Une stratégie de contrôle à deux couches (optimisation et contrôle) est utilisée pour contrôler la température et la concentration du produit à la sortie du réacteur en présence de perturbations à l'entrée du réacteur. Les performances du contrôleur mis en place sont comparées en simulation à celles d'un régulateur PI. Dans certains cas, l'utilisation de la fonction de disponibilité thermodynamique s'avère problématique. Une autre étude effectuée sur cette fonction nous permet de déterminer une nouvelle fonction de Lyapunov : la disponibilité thermique. Nous utilisons par la suite la fonction de disponibilité thermique pour la synthèse de lois de commande stabilisante d'un réacteur catalytique triphasique semi-fermé. Un observateur grand gain est utilisé pour estimer la vitesse de réaction à partir des mesures de la température du milieu réactionnel. Cette estimation est injectée ensuite dans le calcul de la loi de commande mise en place. La robustesse du schéma de contrôle est testée en simulation face à des incertitudes de modélisation, des perturbations et des bruits de mesure.

Mots clés :

Commande non linéaire, fonction de Lyapunov, modélisation dynamique, thermodynamique des systèmes irréversibles, réacteur catalytique triphasique.

Title:

Thermodynamic control approach and modeling of three phase catalytic continuous and discontinuous reactors.

Abstract:

The goal of this thesis is the modeling and thermodynamic based control of three-phase catalytic reactor working in continuous or discontinuous modes. These types of reactors are highly nonlinear, multivariable and exothermal processes. We use the concepts of irreversible thermodynamics for the synthesis of stabilizing control laws for these two types of chemical reactors. Indeed, the strict concavity of the entropy function has allowed us to define a storage function used as a candidate Lyapunov function: the availability function. We use this availability function for the synthesis of control laws for stabilizing a three-phase catalytic continuous intensified mini-reactor. A control strategy with two layers (optimization and control) is used to control the temperature and concentration of the product at the outlet of the reactor in the presence of disturbances. The performances of the controller are compared by simulation to those of a PI controller. In some cases, the use of the availability function may cause some problems. A new Lyapunov candidate function is then derived from the original availability function: the thermal availability. We use this thermal availability for the synthesis of stabilizing control laws for a three-phase catalytic fed-batch reactor. A high gain observer is used to estimate the chemical reaction rate from the measurements of the temperature. This estimate is then used for the control law implementation. The robustness of the control scheme is tested in simulation against modelling uncertainties, disturbances and noise measurements.

Keywords :

Non-linear control, Lyapunov function, dynamic modelling, irreversible thermodynamics, three phase catalytic reactor.