



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Optimisation dynamique en temps-réel d'un procédé de polymérisation par greffage

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 17 décembre 2018

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des procédés, des produits et des molécules

par

Ryad BOUSBIA-SALAH

Composition du jury

Président : Cécile VALLIÈRES, Professeur des Universités, Université de Lorraine

Rapporteurs : Brahim BENYAHIA, Professeur des Universités, Loughborough University
Grégory FRANÇOIS, Professeur des Universités, University of Edinburgh

Examineurs : Nida OTHMAN, Directrice de Recherche CNRS, Université Claude Bernard
François LESAGE, Maître de Conférences, Université de Lorraine
Abderrazak LATIFI, Professeur des Universités, Université de Lorraine

Invité : Dimitrios MEIMAROGLOU, Maître de Conférences, Université de Lorraine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, dans l'axe de recherche « Intensification et Architecture des Procédés » au sein de l'équipe « Optimisation Dynamique et Commande Avancée », sous la direction du professeur M. A. Latifi et de monsieur F. Lesage.

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse qui ont su m'encourager, me guider et me soutenir tant du point de vue scientifique que humain et cela même dans les situations difficiles. Je les remercie d'avoir pris la patience de m'intégrer dans leur équipe, de m'avoir initiés au domaine de la recherche et d'avoir admirablement dirigés ce travail. Ce dernier a été possible grâce à leurs rigueurs dont j'espère m'inspirer dans le futur.

Je voudrais remercier le professeur Cécile Vallières de notre laboratoire pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse mais aussi de le présider. J'adresse ma gratitude au professeur Grégory François de l'université d'Edinburgh en Écosse et au professeur Brahim Benyahia de l'université de Loughborough en Angleterre qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. J'adresse également toute ma gratitude à Madame Nida Othman, directrice de recherche au CNRS, pour les remarques judicieuses qu'elle a portées à ce travail. À cet égard, je les remercie vivement pour leurs conseils précieux qui m'ont permis de fortement enrichir ce manuscrit.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration avec l'équipe « Génie des Procédés de Polymérisation » de l'axe « Procédés, Produits et Matériaux ». Ainsi, je tiens à remercier le professeur Guo-Hua Hu et monsieur Dimitrios Meimaroglou pour leurs explications sur les enjeux environnementaux de ce sujet ainsi que les remarques pertinentes qu'ils ont adressées tout au long de ces années. De plus, les résultats expérimentaux de ce travail ont été possible grâce au dispositif expérimental mis au point par leur doctorante, madame Daniela Carolina Florez Parra. Qu'elle en soit, par ces quelques mots, remerciée.

Enfin, je tiens à remercier mes parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont toujours donné le meilleur. Merci à ma sœur, Dr. Hana Bousbia-Salah, pour m'avoir encouragé à aller

plus loin dans mes études notamment en me forçant à constituer le dossier pour campus France à la fin de mes études d'ingénieur. Je sais que le souvenir de ta voix restera gravé à jamais dans ma mémoire.

Je tiens à remercier Sarah pour m'avoir supporté le temps de la rédaction et d'avoir été ma première lectrice. Un grand merci aussi à tous ceux avec qui j'ai partagé un moment, un café ou un repas.

Table des matières

	Page
Remerciements	1
Table des figures	9
Nomenclature	13
Introduction générale	19
1 Optimisation basée sur les mesures	21
1.1 Introduction	21
1.2 Formulation d'un problème d'optimisation en temps-réel	22
1.3 Méthodes d'estimation du gradient	24
1.3.1 Méthodes indépendantes du modèle	25
1.3.2 Méthodes basées sur le modèle	26
1.4 Approche en deux étapes	27
1.4.1 Algorithme de l'approche en deux étapes	28
1.4.2 Problème d'adéquation du modèle	29
1.5 Adaptation des modificateurs	31
1.6 Optimisation dynamique en temps-réel	33
1.6.1 Développement de la D-RTO	34

1.7	Conclusions	39
-----	-----------------------	----

2	Concepts fondamentaux	41
----------	------------------------------	-----------

2.1	Méthodes de résolution d'un problème d'optimisation statique	41
-----	--	----

2.1.1	Conditions d'optimalité de Karush-Kuhn-Tucker	41
-------	---	----

2.1.2	Méthodes de gradient	43
-------	--------------------------------	----

2.1.3	Méthodes quasi-newtoniennes	44
-------	---------------------------------------	----

2.1.4	Méthode d'optimisation quadratique successive	46
-------	---	----

2.2	Méthode de résolution d'un problème d'optimisation dynamique	46
-----	--	----

2.2.1	Description du système	46
-------	----------------------------------	----

2.2.2	Paramétrisation du vecteur de commande	47
-------	--	----

2.2.3	Définition des sensibilités	48
-------	---------------------------------------	----

2.2.4	Discontinuité des sensibilités	49
-------	--	----

2.2.5	Gradients de la fonction objectif et des contraintes	50
-------	--	----

2.2.6	Description de l'algorithme de résolution	50
-------	---	----

2.3	Observateurs d'état	51
-----	-------------------------------	----

2.3.1	Modèles considérés	51
-------	------------------------------	----

2.3.2	Filtre de Kalman linéaire discret-discret	52
-------	---	----

2.3.3	Filtre de Kalman étendu discret-discret	54
-------	---	----

2.3.4	Estimateur d'état à horizon glissant	55
-------	--	----

2.3.5	Estimateur avec retard de mesures	61
-------	---	----

2.4	Conclusions	62
-----	-----------------------	----

Applications aux réacteurs de polymérisation	64
3 Greffage des polymères	67
3.1 Description du procédé de polymérisation	67
3.1.1 Généralités	67
3.1.2 Cas du greffage du styrène sur des granulats de pneus	68
3.2 Dispositif expérimental et techniques de mesures	70
3.2.1 Réactifs chimiques	72
3.2.2 Extracteur de Soxhlet et mesure de l'efficacité de greffage	72
3.2.3 Mesure du taux de conversion	73
3.3 Modélisation du greffage du styrène sur des granulats de pneus	73
3.3.1 Mécanisme réactionnel	74
3.3.2 Équations du modèle	77
3.3.2.1 Générations des chaînes polymères	78
3.3.2.2 Modèle de diffusion	81
3.3.2.3 Propriétés physico-chimiques	84
3.3.2.4 Description des paramètres du modèle	84
3.4 Analyse d'estimabilité paramétrique	88
3.4.1 Méthode d'orthogonalisation	89
3.4.2 Méthode de sélection basée sur le modèle	92
3.4.3 Données expérimentales	93
3.4.4 Résultats de l'analyse d'estimabilité	94
3.5 Identification des paramètres	96
3.6 Conclusions	101

4	Optimisation dynamique du réacteur de greffage des polymères	103
4.1	Optimisation en boucle ouverte du réacteur batch de greffage des polymères .	103
4.1.1	Maximisation de l'efficacité de greffage	103
4.1.2	Minimisation du temps opératoire	109
4.1.3	Mise en œuvre expérimentale de l'optimisation en boucle ouverte . . .	112
4.2	Optimisation en boucle ouverte d'un réacteur semi-continu de greffage des polymères	114
4.3	Optimisation en boucle fermée du réacteur batch de greffage des polymères . .	118
4.3.1	Simulation de la D-RTO	118
4.3.2	Introduction de l'incertitude paramétrique	121
4.3.3	Simulation de la D-RTO sans commande prédictive	122
4.3.4	Simulation de la D-RTO avec une couche de commande prédictive . . .	125
4.3.5	Mise en œuvre expérimentale de la D-RTO	126
4.4	Conclusion	129
5	Application à la conception d'expériences optimales	131
5.1	Introduction	131
5.2	Approche de la conception d'expériences optimales	132
5.2.1	Modèle du procédé	133
5.2.2	Estimation de l'état et des paramètres du modèle	136
5.2.3	Problème d'optimisation dynamique	136
5.2.4	Équations de sensibilité	137
5.3	Cas d'un seul paramètre inconnu	139
5.4	Cas de deux paramètres inconnus	143

5.5 Conclusions	146
Conclusion générale et perspectives	147
Bibliographie	151

Table des figures

1.1	Pyramide de décision pour l'optimisation de procédés	22
1.2	Principe de l'optimisation basée sur les mesures	23
1.3	Principe de l'approche en deux étapes	28
1.4	Schéma de mise en œuvre de la D-RTO.	34
1.5	Schéma de mise en œuvre de la D-RTO avec une sous couche de commande prédictive.	35
1.6	Illustration des problèmes d'optimisation lors de la mise en œuvre de la D-RTO avec une couche de commande prédictive	38
2.1	Classification des méthodes de résolution de problème d'optimisation	42
2.2	Illustration de l'estimation totale de l'état	57
2.3	Illustration de l'estimateur à horizon glissant	60
2.4	Algorithme de l'estimateur à horizon glissant	61
3.1	Molécule résultante du greffage des polymères	68
3.2	Polymérisation du styrène en présence de granulats de pneus	70
3.3	Photographie du montage expérimental pour le greffage des polymères	71
3.4	Hélice pour agitateur de type pale ancre	71
3.5	Extracteur de Soxhlet	72
3.6	Greffage de chaînes sur des sites actifs	82

3.7	Algorithme d'orthogonalisation (Yao et al., 2003)	91
3.8	Comparaison entre les prédictions et les mesures. (-) modèle identifié. (+) points expérimentaux	99
3.9	Profil de prédiction de la concentration en amorceurs	99
3.10	Profil de concentration du styrène	100
3.11	Profil de concentration de radicaux primaires	100
3.12	Profil de température	100
4.1	Schéma de mise en œuvre en boucle ouverte.	106
4.2	Profils de température obtenus pour différents problèmes d'optimisation	107
4.3	Efficacité de greffage terminale en fonction des différentes contraintes considérées pour les mêmes conditions initiales.	108
4.4	Profil du taux de conversion pour les différentes contraintes considérées	108
4.5	Profil d'efficacité de greffage pour les différentes contraintes considérées	108
4.6	Problème de minimisation du temps final	111
	(a) Profil de température	111
	(b) Profil du taux de conversion	111
	(c) Profil de l'efficacité de greffage	111
4.7	Mise en œuvre expérimentale en boucle ouverte.	113
	(a) Profil de température	113
	(b) Profil du taux de conversion	113
	(c) Profil de l'efficacité de greffage	113
4.8	Problème d'optimisation du réacteur semi-continu	116
	(a) Profil de température	116
	(b) Profil du débit volumique	116

(c) Profil de taux de conversion	116
(d) Profil de l'efficacité de greffage	116
4.9 Profil des variables d'état du réacteur semi-continu	117
(a) Profil de concentration du BPO	117
(b) Profil de concentration du DCP	117
(c) Profil de concentration du styrène	117
(d) Profil du volume réactionnel	117
4.10 Discrétisation du profil de température pour la D-RTO.	120
4.11 Algorithme descriptif des simulations de D-RTO	121
4.12 Schéma de mise en œuvre de la D-RTO sur le procédé de greffage	122
4.13 Simulation de la boucle fermée (sans commande prédictive)	123
(a) Profil de température	123
(b) Profil du taux de conversion	123
(c) Profil de l'efficacité de greffage	123
4.14 Simulation de la boucle fermée (avec commande prédictive)	125
(a) Profil de température	125
(b) Profil du taux de conversion	125
(c) Profil de l'efficacité de greffage	125
4.15 Mise en œuvre expérimentale de la boucle fermée	128
(a) Profil de température	128
(b) Profil du taux de conversion	128
(c) Profil de l'efficacité de greffage	128
5.1 Schéma de l'identification optimale des paramètres	133

5.2	Conception d'expériences optimales : cas d'un seul paramètre inconnu	141
	(a) Profil de concentration en monomère	141
	(b) Profil du nombre total de particules	141
5.3	Conception d'expériences optimales : cas d'un seul paramètre inconnu	142
	(a) Profil de température	142
	(b) Profil du paramètre θ	142
5.4	Conception d'expériences optimales : cas de deux paramètres inconnus	144
	(a) Profil de température	144
	(b) Profil du paramètre θ_1	144
	(c) Profil du paramètre θ_2	144
	(d) Profil de concentration en monomère	144
	(e) Profil du nombre total de particules	144
5.5	Conception d'expériences optimales : cas de deux paramètres inconnus	145
	(a) Profil de $\frac{\partial x_1}{\partial \theta_1}$	145
	(b) Profil de $\frac{\partial x_2}{\partial \theta_1}$	145
	(c) Profil de $\frac{\partial x_1}{\partial \theta_2}$	145
	(d) Profil de $\frac{\partial x_2}{\partial \theta_2}$	145

Nomenclature

Symboles latins

a	distance moyenne quadratique par molécule de monomère	$\text{m.num}^{-0.5}$
a_p	aire d'une particule	dm^2
a_s	aire occupée par masse d'émulsifiant	$\text{dm}^2.\text{g}^{-1}$
A	paramètre ajustable pour la deuxième phase du modèle de diffusion	-
A_{cr}	paramètre ajustable pour la 2 ^e phase	$\text{g}^{0.5}.\text{mol}^{-0.5}$
$\mathbf{A}$	matrice jacobienne du modèle par rapport à l'état	-
$\mathbb{A}$	ensemble des indices des contraintes actives à l'optimum	-
AH	produit de Diels-Alder : 1-phényl-1,2,3,9-tétrahydronaphtalène	-
AR	1-phényltérétralyle	-
B	paramètre ajustable pour la 3 ^e phase	-
$\mathbf{B}$	matrice jacobienne du modèle par rapport à l'entrée	-
$\mathcal{B}$	approximation de l'inverse de la matrice hessienne	-
c_1	scalaires strictement positif pour la recherche linéaire	-
c_2	scalaires strictement positif pour la recherche linéaire	-
C	paramètre ajustable pour la 4 ^e phase	-
C_{rRatio}	paramètre ajustable pour la 4 ^e phase	-
C_p	concentration de polystyrène libre	mol.l^{-1}
$\mathbf{C}$	matrice jacobienne de $\mathbf{h}$ par rapport à l'état	-
d	densité	-
$\mathbf{d}$	vecteur de la direction de descente	-
$\underline{\mathbf{d}}$	vecteur des perturbations extérieures	-
D_n	chaîne polymère libre morte de taille n	-
e	contraintes intérieures du problème d'optimisation dynamique	-
E_{cr}	paramètre ajustable pour la deuxième phase du modèle de diffusion	kcal.mol^{-1}
E_{crm}	paramètre ajustable pour la 3 ^e phase	kcal.mol^{-1}
$\mathbf{f}$	fonction des équations du modèle	-
f	efficacité de l'amorceur	-
$\mathbf{F}$	fonction des équations du modèle discret	-

$\mathbf{g}$	estimation du gradient de la fonction objectif	-
G	molécule active du GDP	-
GPR	molécule active du GDP attaqué par un radical libre	-
GD_n	chaîne polymère greffée morte de taille n	-
GR_n	chaîne polymère greffée vivante de taille n	-
$\mathbf{G}$	contraintes d'inégalité du problème d'optimisation	-
GE	efficacité de greffage	-
$\mathbf{h}$	relation entre les variables d'état et les sorties mesurées	-
$\mathbf{h}^*$	relation entre les variables d'état et les sorties mesurées avec délais	-
H	longueur de l'intervalle de temps pour l'estimateur à horizon glissant	-
$\mathcal{H}$	hamiltonien	-
I	amorceur	-
$\mathbf{I}$	matrice identité	-
j_c	nombre d'unités monomères entre les enchevêtrements d'une chaîne polymère	-
J	critère de performance ou fonction objectif	-
$\tilde{J}_p$	fonction objectif filtrée	-
k	indice relatif au temps	-
K	variable critique pour le passage de la première à la deuxième phase du modèle de diffusion	$\text{g}^{0.5}.\text{mol}^{-0.5}$
K_{cr}	constante critique pour le passage de la première à la deuxième phase du modèle de diffusion	$\text{g}^{0.5}.\text{mol}^{-0.5}$
$\mathbf{K}_f$	matrice de gain de filtre exponentiel d'ordre un	-
$\mathbf{K}$	matrice de gain du filtre de Kalman	-
k_p	constante de vitesse de propagation	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_d	constante de vitesse de décomposition de l'amorceur	s^{-1}
k_1	constante de vitesse de la dimérisation du styrène	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{-1}	constante de vitesse de la décomposition de Diels-Alder	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{i1}	constante de vitesse de l'initiation radicalaire du monomère	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_2	constante de vitesse de la combinaison de M avec le AH (initiation thermique)	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_A	constante de vitesse de l'initiation thermique	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_B	constante de vitesse de l'initiation thermique	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_C	constante de vitesse de l'initiation thermique	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

k_{i1}	constante de vitesse de l'initiation radicalaire du GDP	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{i2}	constante de vitesse du greffage du monomère GPR	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{fm}	constante de vitesse de transfert de chaîne au monomère	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{fg}	constante de vitesse de transfert de chaîne au GDP	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{fa}	constante de vitesse de transfert de chaîne au AH	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{fp}	constante de vitesse de transfert vers le polymère libre	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_s	constante de vitesse de la réaction de scission	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{tc}	constante de vitesse de terminaison par recombinaison	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{tcG}	constante de vitesse de terminaison par recombinaison	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{td}	constante de vitesse de terminaison par dismutation	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{tdG}	constante de vitesse de terminaison par dismutation	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{tpr}	constante de vitesse de terminaison par radicaux libres	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
L	fonction de la forme de Lagrange	-
$\mathcal{L}$	le Lagrangien	-
m_M	masse de styrène	g
$\mathbf{m}$	vecteur des masses manipulables	-
M	monomère (styrène)	-
M_m	masse molaire du monomère (styrène)	g.mol^{-1}
MR	styryle	-
$\overline{M}_n$	masse molaire moyenne en nombre du polymère libre	g.mol^{-1}
$\overline{M}_w$	masse molaire moyenne en poids du polymère libre	g.mol^{-1}
$\overline{M}_{gn}$	masse molaire moyenne en nombre du polymère greffé	g.mol^{-1}
$\overline{M}_{gw}$	masse molaire moyenne en poids du polymère greffé	g.mol^{-1}
$\overline{M}_{w,cr}$	masse molaire moyenne en poids du polymère libre lors du point critique entre la première et la deuxième phase du modèle de diffusion	g.mol^{-1}
$\mathbf{M}_{\text{FIM}}$	matrice d'information de Fisher	-
M_{GDP}	correspond à la concentration de liaisons actives dans le GDP	g.mol^{-1}
n	coefficient relatif à la cinétique de terminaison	-
n_u	dimension du vecteur des variables de décision	-
n_x	dimension du vecteur des variables d'état	-
n_y	dimension du vecteur des variables de sortie	-
n_z	dimension du vecteur des variables de décision augmenté	-
n_θ	dimension du vecteur des paramètres	-
N	nombre d'intervalle de temps	-

N_A	nombre d'Avogadro	part.mol ⁻¹
$\mathbb{N}$	ensemble des entiers naturels	-
$\mathbf{p}$	vecteur de variables (scalaires) de décision pour le problème d'optimisation dynamique	-
$\mathbf{p}_i$	correspond à $\mathbf{u}_{i+1} - \mathbf{u}_i$ pour la mise à jour de $\mathcal{B}$	-
$\mathbf{P}$	matrice de covariance des erreurs d'estimation	-
$\mathcal{P}$	problème d'optimisation de l'estimation totale de l'état	-
$\overline{\mathcal{P}}$	problème d'optimisation de l'estimation mobile de l'état	-
PR	radical primaire	-
$\mathbf{q}_i$	correspond à $\nabla\Phi(\mathbf{u}_{i+1}) - \nabla\Phi(\mathbf{u}_i)$ pour la mise à jour de $\mathcal{B}$	-
Q_v	débit volumique d'alimentation	l.s ⁻¹
$\mathbf{Q}$	matrice de covariance du bruit sur le procédé	-
R	constante des gaz parfaits	cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$\mathbf{R}$	matrice de covariance du bruit de mesure	-
R_n	chaîne polymère radicalaire de taille n	-
$\mathbb{R}$	ensemble des nombres réels	-
r_M	vitesse de consommation de monomère	mol.l ⁻¹ .s ⁻¹
$\mathbf{s}$	vecteur des variables de sensibilité	-
t	temps	s
Δt	durée	s
T	température du milieu réactionnel	K
T_{gm}	température de transition vitreuse du styrène	K
T_{gp}	température de transition vitreuse du polystyrène	K
$\mathbf{u}$	vecteur de variables de décision	-
V	volume du milieu réactionnel	l
V_{fcrmo}	paramètre ajustable pour la 3 ^e phase	-
$\mathbf{W}$	matrice de pondération du problème de commande prédictive basée sur le modèle	-
$\mathbf{x}$	vecteur des variables d'état	-
$\hat{\mathbf{x}}$	estimation du vecteur des variables d'état	-
X	taux de conversion	-
y	sortie mesurée	-
$\mathbf{y}$	vecteur des sorties du procédé	-
$\mathbf{z}$	vecteur des variables de décision augmenté	-
$\mathbf{Z}$	matrice des coefficients de sensibilité	-

Symboles grecs

α_m	coefficient de dilatation thermique du styrène	K^{-1}
α_m	coefficient de dilatation thermique du polystyrène	K^{-1}
δ_c	paramètre de diffusion segmental pour le styrène	$l.g^{-1}$
ϵ	scalaire strictement positif servant de critère d'arrêt	-
ϵ^Φ	modificateur d'ordre zéro relatif à la fonction objectif	-
ϵ^G	modificateur d'ordre zéro relatif aux contraintes	-
λ^Φ	modificateur d'ordre un relatif à la fonction objectif	-
λ^G	modificateur d'ordre un relatif aux contraintes	-
λ	vecteur des multiplicateurs de Lagrange	-
λ_k	moment d'ordre k pour R_n	$mol.l^{-1}$
μ_k	moment d'ordre k pour D_n	$mol.l^{-1}$
ν_k	moment d'ordre k pour GR_n	$mol.l^{-1}$
ξ_k	moment d'ordre k pour GD_n	$mol.l^{-1}$
η	pas de mise à jour	-
Φ	fonction objectif à minimiser	-
ω	vecteur des bruits du procédé	-
ν	vecteur des bruits de la mesure	-
Π	matrice de covariance des erreurs d'estimation	-
ϕ_p	correspond au rapport $\frac{k_{pG}}{k_p}$	-
ϕ_t	correspond aux rapports $\frac{k_{tcG}}{k_{tc}}$ et $\frac{k_{tdG}}{k_{td}}$	-
ψ	gain	-
σ	diamètre de Lennard-Jones du styrène	m
θ	vecteur des paramètres du modèle	-
Θ	ensemble admissible des vecteurs des paramètres du modèle	-

Indice

k	numéro de l'itération courante
f	final
m	monomère ou adaptation des modificateurs
p	polymère ou procédé réel

Introduction générale

D'une manière schématique, l'optimisation dynamique de procédés consiste en trois étapes de base :

- la modélisation, dans laquelle un modèle (phénoménologique) du procédé est construit,
- la formulation du problème, dans laquelle le critère de performance, les contraintes et les variables de décision sont définis,
- et la résolution, dans laquelle les profils optimaux des variables de décision sont déterminés.

Il est important de souligner que ces profils optimaux garantissent l'optimalité pour le modèle mathématique utilisé. Lorsqu'ils sont appliqués au procédé, ces profils ne sont optimaux que lorsque le modèle décrit parfaitement le comportement du procédé, ce qui est très rarement le cas dans la pratique. En effet, les incertitudes sur les paramètres du modèle, les perturbations du procédé, et les erreurs structurelles du modèle font que les profils optimaux des variables de décision basés sur le modèle ne seront probablement pas optimaux pour le procédé. L'application de ces profils au procédé conduit généralement à la violation de certaines contraintes et/ou à des performances sous-optimales.

Pour faire face à ces problèmes, l'optimisation dynamique en temps-réel (ou D-RTO) constitue une approche tout à fait intéressante. L'idée générale de cette approche est d'utiliser les mesures expérimentales sur le procédé pour améliorer les profils des variables de décision de sorte que les conditions d'optimalité soient vérifiées sur le procédé (maximisation des performances et satisfaction des contraintes) et non sur son modèle. En effet, pour un problème d'optimisation sous contraintes, les conditions d'optimalité possèdent deux parties : la faisabilité et la sensibilité. Ces deux parties nécessitent différents types de mesures expérimentales, à savoir les valeurs du critère et des contraintes, et les gradients du critère et des contraintes par rapport aux variables de décision.

L'objectif de ce travail de thèse est de développer une stratégie conceptuelle d'utilisation de ces mesures expérimentales en ligne de sorte que le procédé vérifie les conditions nécessaires d'optimalité.

La mise en œuvre expérimentale de cette stratégie concerne un problème environnemental très important et non moins intéressant qui a pour but de produire des matériaux polymères en réseaux interpénétrés (Polymer Interpenetrating Network - IPN) et de recycler les poudrettes de pneus usagés par polymérisation in-situ. Plus spécifiquement, il s'agit d'une polymérisation radicalaire dont l'objectif est de produire des matériaux dont les propriétés d'usage recherchées

sont intimement liées à leurs propriétés rhéologiques et mécaniques.

Ce travail de thèse s'articule ainsi autour de cinq chapitres et une conclusion générale avec quelques perspectives.

Le premier chapitre présente une introduction sur l'optimisation de procédés basée sur les mesures. Il s'agit des méthodes qui permettent l'utilisation de mesures directement effectuées sur un procédé pour forcer son fonctionnement optimal.

Quant au deuxième chapitre, il décrit les méthodes numériques utilisées dans l'étude. Elles permettent la résolution de problèmes d'optimisation statique et dynamique et l'estimation de l'état d'un système.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation du procédé de polymérisation par greffage et au développement du modèle. Il s'agit d'un modèle phénoménologique décrivant le mécanisme réactionnel et qui rend possible la détermination de profils optimaux et la résolution de problèmes d'optimisation dynamique.

Dans le chapitre quatre, qui constitue le cœur de ce travail, des simulations de la D-RTO sont présentées et sa mise en œuvre expérimentale est décrite.

Le cinquième chapitre présente une application intéressante de la D-RTO pour la conception d'expériences optimales et l'identification de paramètres inconnus du modèle d'une manière simultanée.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale sur le travail et quelques propositions pour les études futures.

Optimisation basée sur les mesures

1.1 Introduction

L'optimisation d'une installation industrielle est classiquement traitée par une hiérarchie d'automatisation à plusieurs niveaux. Ces niveaux ont une fréquence d'exécution très différente. Dans ce contexte, l'Optimisation en Temps-Réel (RTO) est une méthode d'optimisation qui s'insère dans la hiérarchie de l'automatisation des procédés. Elle a comme but premier le calcul des meilleures conditions opératoires à une fréquence de temps plus lente que les contrôleurs de niveau inférieur (Jamaludin et Swartz, 2015).

La RTO interagit avec le système de contrôle en fournissant les consignes optimales, comme montré sur le schéma de la figure (1.1) (Müller et al., 2017). Tout en haut de la hiérarchie, la planification peut consister en l'ordonnancement temporel de la production. L'optimisation de l'usine passe par l'optimisation des flux et de l'agencement des différentes opérations unitaires par exemple. Quant à la RTO et la commande prédictive basée sur le modèle (MPC), l'optimum de fonctionnement est recalculé sur une fréquence régulière. Ce résultat constitue la consigne à respecter pour le système de contrôle de niveau inférieur. Ce dernier assure le suivi de cette consigne ainsi que le rejet des perturbations qui peuvent affecter les performances de l'installation.

De façon conceptuelle, la différence entre la MPC et la RTO réside uniquement dans la façon dont est formulée la fonction objectif à minimiser : la première n'étant formulée que comme un problème de suivi de variables pouvant également inclure un objectif final, comme dans les procédés batch ; la seconde est formulée comme un problème économique.

Pour cette raison, dans la littérature, la RTO est parfois désignée par *economic Model Predictive Control* (eMPC) (Ellis et al., 2013, 2014; Rawlings et al., 2012).

L'une des caractéristiques les plus intéressantes donc de la RTO est qu'elle utilise une fonction objectif plus générale qui représente le coût économique du procédé plutôt que l'erreur de suivi de consignes. Nous reviendrons plus en détail par la suite sur leurs différences à la section (1.6.1).

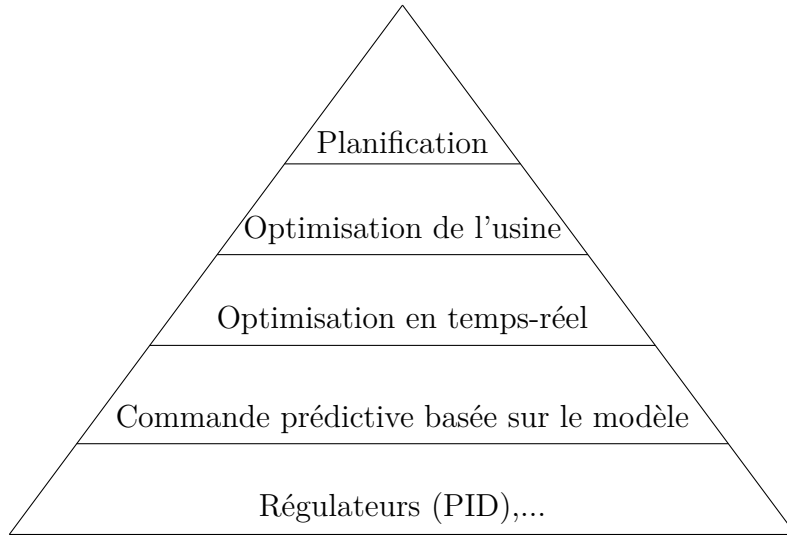


FIGURE 1.1 – Pyramide de décision pour l'optimisation de procédés

Enfin, nous précisons que l'objectif de cette étude est l'Optimisation Dynamique en Temps-Réel (D-RTO), mais d'abord, nous allons rappeler des notions essentielles de la RTO afin d'introduire la D-RTO.

1.2 Formulation d'un problème d'optimisation en temps-réel

Dans sa formulation générale, la RTO vise la minimisation (ou la maximisation) d'une fonction objectif à un état stationnaire de fonctionnement du procédé. Ce problème peut s'écrire sous la forme générale suivante :

$$\min_{\mathbf{u}} J_p(\mathbf{u}) = \Phi_p(\mathbf{u}, \mathbf{y}_p) \quad (1.1)$$

où l'indice « p » représente le procédé réel, J_p une fonction scalaire à minimiser liée au procédé, $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^{n_u}$ sont les entrées manipulables ou variables de décision, $\mathbf{y}_p \in \mathbb{R}^{n_y}$ les variables de sorties du procédé et $\Phi_p : \mathbb{R}^{n_u} \times \mathbb{R}^{n_y} \rightarrow \mathbb{R}$ est la fonction objectif à minimiser.

Ce problème peut être résolu en utilisant un modèle du procédé. Cependant, les valeurs prédites par ce modèle sont souvent inexactes et les sorties $\mathbf{y}_p(\mathbf{u})$ ne peuvent être parfaitement prédites.

Un problème d'optimisation basé sur un modèle du procédé peut s'écrire sous la même

forme que (1.1) :

$$\min_{\mathbf{u}} J(\mathbf{u}) = \Phi(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) \quad (1.2)$$

où J est un indice de performance lié au modèle et $\boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}^{n_\theta}$ les paramètres de ce modèle.

Nous supposons que les sorties du modèle peuvent être exprimées explicitement comme des fonctions des entrées $\mathbf{u}$ et des paramètres $\boldsymbol{\theta}$ du modèle :

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) \quad (1.3)$$

La résolution du problème (1.2) conduit à un optimum qui ne correspond pas nécessairement à l'optimum du problème (1.1). Ceci est notamment dû à l'imprécision du modèle, à l'incertitude sur ses paramètres et aux perturbations affectant le procédé. Une conséquence directe est que les prédictions du gradient $\frac{\partial \Phi_p}{\partial \mathbf{u}}$ seront erronées. Sans ces incertitudes, il serait possible d'utiliser un modèle, d'optimiser le procédé et enfin d'appliquer les entrées optimales en boucle ouverte. Pour pallier cette difficulté, les méthodes de RTO utilisent des mesures effectuées directement sur le procédé pour piloter le procédé vers son optimum. La classe de méthodes fondées sur ce principe propose d'utiliser les mesures disponibles sur le procédé pour corriger, directement ou indirectement, les entrées optimales déterminées sur la base ou non d'un modèle du procédé.

Les méthodes diffèrent entre elles dans la façon dont elles utilisent les mesures et dont les corrections sont apportées comme montré sur la figure (1.2). Notons que le modèle est lié au problème d'optimisation.

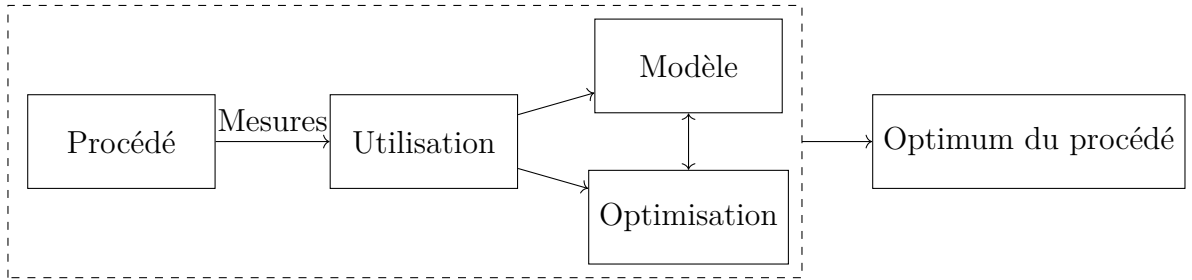


FIGURE 1.2 – Principe de l'optimisation basée sur les mesures

Les méthodes directes ou implicites sont les méthodes pour lesquelles une correction ou une adaptation directe des entrées est proposée sans répétition de la résolution d'un problème d'optimisation. Cela peut être abordé de trois façons différentes.

- Les techniques d'ordre zéro pour lesquelles un algorithme basé sur la méthode du simplexe est utilisé pour converger vers l'optimum, la fonction objectif étant mesurée à chaque itération.
- Les techniques d'ordre un, où le gradient est estimé expérimentalement en utilisant la réponse à des excitations (par exemple sinusoïdales) des entrées du procédé.

- La troisième classe se réfère aux techniques comme NCO (Conditions nécessaires d’optimalité) tracking (François et al., 2005) et de self-optimizing control (Skogestad, 2000).

Dans le cas des méthodes indirectes ou explicites, l’adaptation des entrées passe par une étape de ré-optimisation. Le problème d’optimisation est résolu explicitement, généralement de manière itérative.

Pour des problèmes d’optimisation non contraints, la Condition Nécessaire d’Optimalité (ou NCO) impose que le gradient du critère J_p par rapport aux entrées manipulables soit nul à l’optimum. Soit :

$$\frac{dJ_p}{d\mathbf{u}} = 0 \quad (1.4)$$

Les schémas de RTO d’ordre un consiste généralement à mesurer directement ces gradients et à ajuster les entrées manipulables pour que $\frac{dJ_p}{d\mathbf{u}}$ converge vers zéro. Le problème (1.1) est par conséquent reformulé comme étant un problème de commande.

Une équation de mise à jour des entrées peut s’écrire sous forme discrète, dans le cas où seules des mesures à l’état stationnaire sont utilisées, de la manière suivante :

$$\mathbf{u}_{k+1} = \mathbf{u}_k - \psi \mathbf{B} \mathbf{g}_k \quad (1.5)$$

où $\mathbf{u}$ est l’entrée optimale, $\mathbf{g}$ est une estimation du gradient correspondant au gradient dans l’équation (1.4), ψ est un gain, $\mathbf{B}$ est une approximation de $\left(\frac{d^2 J_p}{d\mathbf{u}^2}\right)^{-1}$, l’inverse de la matrice hessienne de la fonction objectif et k est le numéro de l’itération. Le contrôle est effectué de manière à forcer la convergence vers l’optimum du procédé.

1.3 Méthodes d’estimation du gradient

Le calcul du gradient des fonctions objectifs relatives aux problèmes d’optimisation par rapport aux variables de décision est une étape clé et ce pour n’importe quelle méthode d’optimisation déterministe. En effet, les conditions nécessaires d’optimalité d’un procédé (conditions de Karush-Kuhn-Tucker) sont des conditions de premier ordre, et l’évaluation du gradient est par conséquent fondamentale.

Dans la référence François et al. (2012), les auteurs décrivent six méthodes d’estimation du gradient et comparent leurs résultats pour un réacteur continu. Les méthodes basées ou non sur le modèle sont présentées ci-dessous.

1.3.1 Méthodes indépendantes du modèle

Pour ces méthodes, nous supposons que la fonction objectif constitue une sortie du procédé $y_p = J_p$ et peut être mesurée directement. Le gradient est déterminé à partir des sorties du système dont on aura excité les entrées.

Estimation par différences finies

Pour chaque durée Δt , deux entrées constantes et différentes sont choisies et appliquées au procédé. La période Δt est choisie de façon assez grande pour pouvoir assurer un état stationnaire du système. Ainsi, le gradient est calculé grâce à une approximation par différences finies de la manière suivante :

$$\mathbf{u}_p(t) = \begin{cases} \mathbf{u}_k^p & ; \quad 2k\Delta t \leq t < (2k+1)\Delta t \\ \mathbf{u}_k^p + \Delta \mathbf{u}_p & ; \quad (2k+1)\Delta t \leq t < (2k+2)\Delta t \end{cases} \quad (1.6a)$$

$$\mathbf{g}_k = \frac{J_p((2k+2)\Delta t) - J_p((2k+1)\Delta t)}{\Delta \mathbf{u}_p} \quad (1.6b)$$

Extremum-Seeking Control

Un signal sinusoïdal est ajouté à une entrée, et le gradient est calculé par corrélation. L'approche inclut un filtre passe-haut pour exclure les termes constants dans la fonction objectif et un filtre passe-bas pour aider le calcul du gradient (Krstić et Wang, 2000) :

$$\mathbf{u}_p(t) = \mathbf{u}_c^p(t) + \Delta \mathbf{u}_p \sin(wt) \quad (1.7a)$$

$$\frac{d\tilde{J}_p(t)}{dt} = \alpha (J_p(t) - \tilde{J}_p(t)) \quad (1.7b)$$

$$\frac{d\mathbf{g}(t)}{dt} = \beta \left(\frac{2(J_p(t) - \tilde{J}_p(t)) \sin(wt)}{\Delta \mathbf{u}_p} - \mathbf{g}(t) \right) \quad (1.7c)$$

où $\tilde{J}_p$ est fonction objectif filtrée et α et β les coefficients du filtre passe-haut et du filtre passe-bas, respectivement.

Le gradient est ensuite obtenu grâce à l'intégration de l'équation (1.7c). Une période longue sera utilisée sur l'entrée afin d'éviter les interférences dues à la dynamique du système et ainsi permettre une bonne estimation du gradient. La méthode est décrite brièvement et nous invitons les intéressés à se référer à (DeHaan et Guay, 2005; François et al., 2012; Guay et Dochain, 2015).

Opérations unitaires multiples

Cette méthode suppose la présence de plusieurs unités identiques. Les entrées vont différer d'une constante $\Delta \mathbf{u}_p$ et le gradient est estimé à partir de la différence entre les mesures de la fonction objectif. Soit avec les indices a, b et c qui font référence aux différentes unités :

$$\mathbf{u}_a^p(t) = \mathbf{u}_c^p(t) + \frac{\Delta \mathbf{u}_p}{2} \quad (1.8a)$$

$$\mathbf{u}_b^p(t) = \mathbf{u}_c^p(t) - \frac{\Delta \mathbf{u}_p}{2} \quad (1.8b)$$

$$\mathbf{g}(t) = \frac{J_a^p(t) - J_b^p(t)}{\Delta \mathbf{u}_p} \quad (1.8c)$$

Les unités a,b et c étant identiques, le calcul de $\mathbf{g}$ est possible.

1.3.2 Méthodes basées sur le modèle

Les méthodes basées sur le modèle supposent généralement que le modèle utilisé est structurellement vrai. Ses équations sont donc de forme mathématique exacte et il existe un jeu de paramètres qui peut décrire parfaitement le comportement du procédé.

De plus, elles supposent qu'il n'existe aucune perturbation sur le système. En conséquence, seule une incertitude sur les paramètres est considérée. Ces méthodes supposent aussi un nombre de mesures supérieur au nombre de paramètres ($n_y \geq n_\theta$) et que nous disposons d'assez d'informations sur le comportement du système.

Le modèle sera utilisé pour calculer le gradient directement ou indirectement toujours dans le but de déterminer les nouvelles entrées $\mathbf{u}$ optimales.

Adaptation du modèle

Plus couramment appelée « approche en deux étapes », la méthode sera expliquée dans la suite du chapitre. Les paramètres du modèle sont estimés de manière itérative en utilisant les mesures, et le modèle mis à jour est utilisé à nouveau pour l'optimisation.

L'écart calculé entre la mesure et la prédiction sera utilisé pour une ré-estimation des paramètres et une adaptation du modèle. Le gradient est calculé grâce au nouveau modèle et utilisé comme précédemment (équation (1.5)). La méthode peut se résumer en une succession d'identification et de ré-optimisation.

Neighboring-extremal control (NEC)

L'écart entre les prédictions du modèle et la réalité du procédé font dévier les valeurs des variables d'entrée et de sortie et celles du gradient de leurs valeurs nominales. La méthode propose d'estimer le gradient grâce à une analyse variationnelle autour de ce point nominal pour lequel le gradient $\mathbf{g}_0 = 0$.

Ainsi, la variation des sorties (1.3) à l'état stationnaire peut s'écrire (Gros et al., 2009; Würth et al., 2009) :

$$\delta \mathbf{y} = \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{u}} \delta \mathbf{u} + \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \delta \boldsymbol{\theta} \quad (1.9)$$

où $\delta \mathbf{y} = \mathbf{y} - \mathbf{y}_0$, $\delta \mathbf{u} = \mathbf{u} - \mathbf{u}_0$ et $\delta \boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}_0$.

Les variations des paramètres peuvent être calculées en utilisant les mesures sur les entrées et les sorties comme suit :

$$\delta \boldsymbol{\theta} = \left(\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)^+ \left[\delta \mathbf{y} - \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{u}} \delta \mathbf{u} \right] \quad (1.10)$$

où $\left(\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)^+$ indique la matrice pseudo-inverse de $\left(\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)$.

De plus, le gradient peut s'écrire à partir de la fonction objectif donnée par le modèle :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{u}} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}^T \partial \mathbf{u}} \delta \mathbf{u} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}^T \partial \boldsymbol{\theta}} \delta \boldsymbol{\theta} \quad (1.11)$$

Avec l'expression de $\delta \boldsymbol{\theta}$, nous pouvons écrire l'expression du gradient en fonction de $\delta \mathbf{y}$ et $\delta \mathbf{u}$. Pour résumer, les mesures de $\delta \mathbf{y}(t)$ et de $\delta \mathbf{u}(t)$ permettent de calculer le gradient de la manière suivante :

$$\mathbf{g}(t) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}^T \partial \boldsymbol{\theta}} \left(\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)^+ \delta \mathbf{y}(t) + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}^T \partial \mathbf{u}} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}^T \partial \boldsymbol{\theta}} \left(\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)^+ \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{u}} \right) \delta \mathbf{u}(t) \quad (1.12)$$

Dans la section suivante, l'approche d'optimisation en deux étapes est détaillée.

1.4 Approche en deux étapes

L'approche en deux étapes est une méthode de RTO basée sur un modèle du procédé. Généralement, elle consiste en une étape d'estimation des paramètres du modèle supposé imprécis suivie d'une étape d'optimisation. Le modèle devient ainsi suffisamment précis pour prédire les

sorties du procédé.

La méthode utilise (généralement directement) la différence ou la norme euclidienne entre les sorties prédites et mesurées pour corriger, en ligne, le modèle. Le problème d'identification, indépendamment du problème d'optimisation, a pour degrés de liberté les paramètres inconnus du modèle.

Cette approche est utilisée pour des problèmes opérant en régime permanent ou, plus rarement, pour des systèmes dynamiques. Elle est largement utilisée dans le domaine de l'industrie de par son caractère intuitif et sa simplicité de mise en œuvre comme montré sur la figure (1.3). De plus, elle présente l'avantage d'améliorer simultanément les performances du procédé et la prédiction du modèle (Bonvin et Srinivasan, 2012; Chachuat et al., 2009).

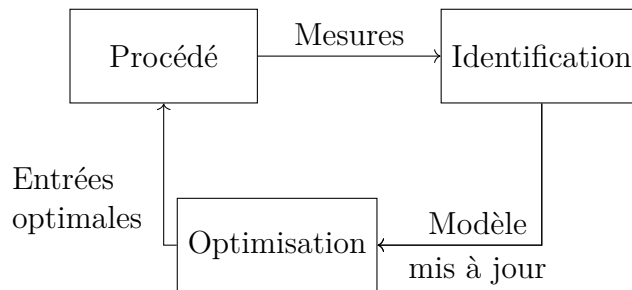


FIGURE 1.3 – Principe de l'approche en deux étapes

1.4.1 Algorithme de l'approche en deux étapes

Les étapes principales de l'algorithme de l'approche en deux étapes est décrit ci-dessous. Les étapes 2, 3 et 4 ont lieu à chaque période d'échantillonnage et sont décrites pour un procédé opérant en régime permanent :

1. Appliquer les entrées nominales sur le procédé.
2. Atteindre le régime permanent et calculer l'écart entre les sorties prédites et mesurées.
3. Résoudre un problème d'identification et déterminer les paramètres incertains.
4. Résoudre le problème d'optimisation en utilisant le modèle mis-à-jour afin de déterminer les nouvelles entrées. $k := k + 1$ et revenir à l'étape (1).

Un critère d'arrêt de l'algorithme peut être une valeur faible de l'écart entre les mesures et les prédictions inférieure à une tolérance ϵ spécifiée.

Mathématiquement, le problème d'identification peut être exprimé sous la forme d'un problème d'optimisation qui vise à minimiser l'écart entre les sorties du procédé et du modèle. Ce

double problème peut être exprimé sous la forme suivante :

$$\text{Identification des paramètres :} \quad \boldsymbol{\theta}_{k+1}^{\text{id}} = \underset{\boldsymbol{\theta}}{\operatorname{argmin}} \left\| \mathbf{y}_p(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) - \mathbf{y}(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}) \right\| \quad (1.13a)$$

$$\text{s.à.} \quad \boldsymbol{\theta} \in \Theta \quad (1.13b)$$

$$\text{Résolution du problème d'optimisation :} \quad \mathbf{u}_{k+1}^{\text{opt}} = \underset{\mathbf{u}}{\operatorname{argmin}} \quad \Phi(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}_{k+1}^{\text{id}}) \quad (1.13c)$$

$$\text{s.à.} \quad \mathbf{G}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}_{k+1}^{\text{id}}) \leq \mathbf{0} \quad (1.13d)$$

où $\boldsymbol{\theta}$ est le vecteur des paramètres du modèle, $\mathbf{y}$ le vecteur des sorties calculées par le modèle, $\mathbf{y}_p$ les sorties mesurées, $\mathbf{u}$ les variables d'entrée ou de décision, Θ l'ensemble des valeurs admissibles des paramètres, $\mathbf{G}$ les contraintes et k le numéro de l'itération.

L'utilisation d'un filtre exponentiel d'ordre un pour les entrées obtenues sert à éviter des changements brusques d'une itération à l'autre. Par exemple, un filtre exponentiel d'ordre 1 appliqué aux entrées optimales est obtenu de la manière suivante :

$$\mathbf{u}_{k+1}^{\text{opt}} := (\mathbf{I} - \mathbf{K}_f) \mathbf{u}_k^{\text{opt}} + \mathbf{K}_f \mathbf{u}_{k+1}^{\text{opt}} \quad (1.14)$$

où $\mathbf{K}_f$ représente une matrice de gain diagonale avec ses éléments diagonaux compris dans l'intervalle $]0, 1]$ et $\mathbf{I}$ la matrice identité dont la dimension correspond au problème.

1.4.2 Problème d'adéquation du modèle

Pour l'approche en deux étapes, la convergence vers l'optimum du procédé n'est pas garantie. Par exemple, la minimisation de l'écart entre les mesures et les prédictions ne conduit pas forcément à l'optimum du procédé si le modèle présente des incertitudes structurelles. L'adéquation du modèle dépend des conditions d'optimalité qui correspondent aux conditions de KKT. L'approche consiste à déterminer s'il est possible ou non pour la méthode d'optimisation de satisfaire ces conditions à convergence.

Soit $\mathbf{u}_p^{\text{opt}}$ la variable d'entrée qui représente l'unique optimum du procédé. Alors, il existe des valeurs de $\boldsymbol{\theta}$ tels que l'optimisation possède un optimum en $\mathbf{u}_p^{\text{opt}}$. Si de telles valeurs existent, l'optimum du procédé $\mathbf{u}_p^{\text{opt}}$ est un point stationnaire pour l'approche en deux étapes.

Il est important de noter que les valeurs de $\boldsymbol{\theta}$ ne représentent pas forcément les vraies valeurs des paramètres du procédé. En effet, pour des erreurs structurelles du modèle, le concept même de valeurs « vraies » n'existe pas. L'approche en deux étapes conduit aux entrées optimales $\mathbf{u}_p^{\text{opt}}$ si les conditions de KKT pour les deux problèmes d'identification et d'optimisation sont

satisfaites à convergence.

En notant $\Phi^{\text{id}} = \|\mathbf{y}_p - \mathbf{y}\|$ le critère du problème d'identification et $\mathbb{A}(\mathbf{u}_p^{\text{opt}})$ l'ensemble des indices des contraintes actives à l'optimum, les conditions peuvent être écrites sous la forme suivante (François, 2014) :

$$\frac{\partial \Phi^{\text{id}}}{\partial \boldsymbol{\theta}}(\mathbf{y}_p(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}), \mathbf{y}(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}})) = 0 \quad (1.15a)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi^{\text{id}}}{\partial \boldsymbol{\theta}^2}(\mathbf{y}_p(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}), \mathbf{y}(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}})) \geq 0 \quad (1.15b)$$

$$G_l(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}^{\text{opt}}) = 0 \quad ; \quad l \in \mathbb{A}(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}) \quad (1.15c)$$

$$G_l(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}^{\text{opt}}) < 0 \quad ; \quad l \notin \mathbb{A}(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}) \quad (1.15d)$$

$$\nabla_r \Phi(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}}) = 0 \quad (1.15e)$$

$$\nabla_r^2 \Phi(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}}) > 0 \quad (1.15f)$$

où $\nabla_r \Phi(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}})$ représente le gradient réduit, $\nabla_r^2 \Phi(\mathbf{u}_p^{\text{opt}}, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}})$ la matrice hessienne réduite (Bazaraa et al., 2006).

Un modèle est dit adéquat si la satisfaction des conditions du problème d'identification en $\boldsymbol{\theta}^{\text{id}}$ implique la satisfaction des conditions du problème d'optimisation. Le nombre d'équations de la première condition (équation (1.15a)) est n_θ et cette dernière occupe à elle seule tous les degrés de liberté du système ($\mathbf{u}_p^{\text{opt}}$ étant fixé).

Puisque les paramètres ajustables peuvent apparaître dans l'expression du gradient et du hessien réduits, Forbes et al. (1994) ont proposé que les critères d'adéquation du modèle de premier et second ordre devaient être vérifiés lorsque des valeurs sont attribuées à $\boldsymbol{\theta}$. Les auteurs dans Biegler et al. (1985) et Forbes et al. (1994) proposent de réconcilier les conditions de KKT du modèle du procédé plutôt que de se concentrer sur la diminution de l'écart entre les sorties prédites et mesurées.

Dans cette optique et pour des systèmes dynamiques, les auteurs dans Bonvin et Srinivasan (2012) proposent une identification des paramètres basée sur le critère de performance défini comme suit :

$$\boldsymbol{\theta}^{\text{id}} = \arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \left\| \frac{\partial \mathcal{H}_p}{\partial \mathbf{u}} - \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta})}{\partial \mathbf{u}} \right\| \quad (1.16)$$

où $\mathcal{H}$ représente le hamiltonien du problème d'optimisation associé au modèle et $\mathcal{H}_p$ le hamiltonien du problème d'optimisation associé au procédé réel.

L'optimalité du procédé implique $\frac{\partial \mathcal{H}_p}{\partial \mathbf{u}} \rightarrow 0$. Donc, si l'étape d'identification diminue la norme notée $\left\| \frac{\partial \mathcal{H}_p}{\partial \mathbf{u}} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{u}} \right\|$ au point que le terme devienne négligeable, alors le modèle convient à la procédure d'optimisation.

Cette variante permet une estimation des paramètres du modèle sur la base des conditions d'optimalité du problème d'optimisation au détriment de la précision des prédictions du modèle. Les paramètres du modèle varient de manière à approcher les conditions d'optimalité du procédé. L'identification sera plus ciblée et rapide car aucune excitation ne sera effectuée pour identifier les quantités qui ne sont pas pertinentes pour le problème d'optimisation.

Remarque

Grâce à sa simplicité de mise en œuvre, la méthode est très répandue dans l'industrie. De plus, les gradients du procédé n'étant pas évalués expérimentalement, la méthode évite une excitation des entrées qui est souvent coûteuse. La mise à jour du modèle au fur et à mesure des itérations augmente la qualité de ses prédictions. Néanmoins, à convergence, il est nécessaire de vérifier les conditions de KKT qui ne sont pas forcément satisfaites ou faciles à déterminer et aucune garantie de convergence n'existe à priori, particulièrement en présence d'incertitudes structurelles du modèle.

1.5 Adaptation des modificateurs

La méthode, de l'anglais *modify-adaptation* et de Marchetti (2009), s'appuie sur une mise à jour du problème d'optimisation pour forcer la convergence vers l'optimum du procédé. Son principe est l'utilisation des mesures pour corriger la fonction objectif et les contraintes du problème d'optimisation.

À l'inverse de l'approche en deux étapes, le modèle reste inchangé et c'est le problème d'optimisation qui est modifié. Des corrections affines par rapport à $\mathbf{u}$, appelées modificateurs, sont ajoutées au problème d'optimisation. L'approximation de l'erreur est d'ordre 1 et est suffisante pour satisfaire les conditions nécessaires d'optimalité à convergence. Le but est de réconcilier les conditions de KKT du modèle et du procédé.

Plus précisément, des modificateurs sont introduits à chaque itération et correspondent aux différences entre les valeurs prédites et mesurées de la fonction objectif et des contraintes ainsi que de leurs gradients. Mathématiquement, cela se traduit par la résolution du problème itératif suivant :

$$\mathbf{u}_{k+1}^{\text{opt}} = \arg \min_{\mathbf{u}} \Phi_m(\mathbf{u}) = \Phi(\mathbf{u}) + \epsilon_k^\Phi + \lambda_k^\Phi(\mathbf{u} - \mathbf{u}_k^{\text{opt}}) \quad (1.17a)$$

$$\text{s.à. } \mathbf{G}_m(\mathbf{u}) = \mathbf{G}(\mathbf{u}) + \epsilon_k^G + \lambda_k^G(\mathbf{u} - \mathbf{u}_k^{\text{opt}}) \leq 0 \quad (1.17b)$$

où les expressions des modificateurs sont données par :

$$\epsilon_k^\Phi = \Phi_p(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) - \Phi(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) \quad (1.18a)$$

$$\epsilon_k^G = \mathbf{G}_p(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) - \mathbf{G}(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) \quad (1.18b)$$

$$\lambda_k^\Phi = \nabla \Phi_p(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) - \nabla \Phi(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) \quad (1.18c)$$

$$\lambda_k^G = \nabla \mathbf{G}_p(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) - \nabla \mathbf{G}(\mathbf{u}_k^{\text{opt}}) \quad (1.18d)$$

où ϵ_k^Φ et ϵ_k^G sont les modificateurs d'ordre 0 et correspondent à l'écart entre le procédé et les valeurs calculées de la fonction objectif et des contraintes et du coût respectivement, et λ_k^Φ et λ_k^G sont les modificateurs d'ordre 1 et correspondent à la différence des gradients.

Les écarts ϵ_k^Φ et ϵ_k^G ne sont pas difficiles à déterminer. À l'inverse, le calcul de λ_k^Φ et λ_k^G nécessite la connaissance des gradients de la fonction objectif et des contraintes du procédé pour chaque itération de la méthode (Cao et al., 2017). Ces gradients peuvent être obtenus par des méthodes d'estimation du gradient ou encore à partir des mesures des sorties et de l'estimation des gradients des $\mathbf{y}_p$. La méthode la plus simple consiste en une approximation par différences finies (Mansour et Ellis, 2003), ou une estimation du premier ordre en utilisant des mesures précédentes (Gao et al., 2016).

L'estimation du gradient est un problème à part. Le calcul des modificateurs, dans sa forme directe, peut mener à des corrections excessives lorsqu'on opère loin de l'optimum (Navia et al., 2016). Une meilleure stratégie consiste à ajouter un filtre exponentiel d'ordre 1 par exemple directement sur les modificateurs. La convergence de la méthode est un critère qui peut être utilisé pour déterminer la matrice de gain du filtre (Marchetti, 2009).

Remarque

L'un des avantages de la méthode par rapport à l'approche en deux étapes est le temps de calcul. La méthode n'a pas besoin d'une étape d'identification à chaque itération et son temps de calcul dépend exclusivement de la recherche de la solution du problème de programmation non-linéaire qui découle du problème d'optimisation. De plus, la propriété la plus intéressante de la méthode est sa capacité à converger vers un point KKT c.à.d. qu'à convergence, $\mathbf{u}_\infty^{\text{opt}}$ pour le problème d'optimisation est aussi un point KKT du procédé.

Néanmoins, la mise en œuvre de la méthode requiert la connaissance du gradient de la fonction objectif et des contraintes (Gao et al., 2016). Ceci peut être effectué par excitation des entrées du procédé. La méthode sera fastidieuse dans le cas où le nombre de variables de décision est élevé. Dans l'approche adaptation des modificateurs, la méthode converge vers l'optimum malgré les incertitudes sur la structure du modèle. En effet, l'estimation des modificateurs $\epsilon^\Phi, \epsilon^G$ et λ^Φ, λ^G incluent les informations sur les gradients du procédé.

1.6 Optimisation dynamique en temps-réel

Dans l'industrie chimique, de nombreux procédés (en particulier ceux qui ne sont jamais en régime permanent) subissent des changements pouvant détériorer les performances économiques de l'installation. Cela est dû à différents facteurs tels que les changements des prix du marché, une concurrence rude, des normes environnementales restrictives, de nouvelles spécifications de produits, etc. Il faut ajouter à cela des perturbations au sens du contrôle telles que la fluctuation de la qualité des matières premières, des profils de température non maîtrisés, une utilisation plus ou moins prolongée de l'installation, etc. Un fonctionnement optimal est donc non seulement un besoin mais une nécessité et l'optimisation dynamique en temps-réel (D-RTO) est la technologie la plus adaptée pour y parvenir (Ellis et al., 2013, 2014; Rawlings et al., 2012).

Elle utilise les mesures disponibles en ligne pour minimiser une fonction objectif d'un procédé dynamique tout en respectant des contraintes de sécurité et d'exploitation (par exemple des contraintes terminales, des limites opératoires, etc.).

Les résultats du problème d'optimisation peuvent être envoyés directement à un système de commande (Cao et al., 2017). La différence entre la D-RTO et la RTO classique est que la D-RTO traite des systèmes dynamiques (Biegler, 2014).

La maîtrise du pilotage des procédés batch est un gage de qualité et de productivité pour les acteurs de l'industrie. Néanmoins, ces procédés doivent répondre à des contraintes strictes en matière de sécurité ainsi qu'à des contrôles qualité et de maîtrise du pilotage. Leur caractéristique première implique qu'une étape doit être complètement terminée avant que la suivante ne soit mise en route.

Les avancées récentes en optimisation des procédés ont transformé la RTO, qui opère en régime permanent, en la D-RTO basée sur un modèle prédictif dynamique, augmentant ainsi considérablement la fréquence à laquelle l'optimisation économique peut être effectuée et en éliminant l'exigence d'un régime permanent pour la majorité des méthodes de RTO (Jamaludin et Swartz, 2017). Ces développements profitent principalement aux procédés qui connaissent des régimes transitoires fréquents ou qui opèrent exclusivement en batch, aussi bien à l'échelle pilote qu'à l'échelle industrielle. Plusieurs domaines sont concernés par la conduite optimale des procédés industrielles. Nous pouvons notamment citer : l'agroalimentaire, l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique et du médicament, les cosmétiques, les biotechnologies...etc.

Traditionnellement, la RTO traite de modèles continus de procédés et les problèmes d'optimisation sont formulés de manière à obtenir des problèmes de programmation non-linéaire (NLP). Les auteurs dans Serralunga et al. (2014) s'intéressent à la RTO pour des problèmes d'optimisation qui mélangent variables continues et variables entières. Les formulations intégrant des nombres entiers n'ont pas été utilisées dans la RTO en raison du besoin de solutions rapides (de l'ordre de quelques secondes ou quelques minutes).

Nous nous intéresserons, dans ce qui suit, strictement aux systèmes dynamiques dont les variables d'état et d'entrées sont continues.

1.6.1 Développement de la D-RTO

Les stratégies les plus simples proposées par la D-RTO consistent typiquement en une optimisation économique en boucle ouverte. Dans cette approche, les trajectoires optimales sont envoyées au système de contrôle dans l'espoir que la dynamique de réponse en boucle fermée au niveau de l'usine suivra les trajectoires obtenues par la D-RTO. Les auteurs dans (Tosukhowong et al., 2004) ont proposé d'utiliser plusieurs MPC et suggèrent que la fréquence d'exécution de la D-RTO devrait être inférieure à celle du MPC. Leur idée est de prendre en compte la dynamique lente de l'ensemble sans que le procédé ne soit affecté par des perturbations locales. La prise en compte de la dynamique du système lors des transitions entre les différents états stationnaires permet d'améliorer les performances et de minimiser les coûts.

Kadam et al. (2002) ont proposé une approche basée sur une architecture à deux niveaux, dans laquelle le niveau supérieur consiste en la D-RTO qui fournit des trajectoires de contrôle de référence au contrôleur du niveau inférieur. Leur technique est d'effectuer une optimisation à une fréquence non fixée ; le calcul de la D-RTO n'est exécuté que lorsque des perturbations affectent le système au delà d'un certain seuil prédéterminé.

Dans la même optique, une comparaison entre une architecture à deux niveau (avec un MPC) et à un niveau (sans MPC) a été effectuée sur un cas de procédé de production de bioéthanol par Ochoa et al. (2010). Ces deux architectures sont illustrées sur les figures (1.4) et (1.5) respectivement. Bien que simple, les deux schémas ont montré une grande capacité à absorber les perturbations et à augmenter la rentabilité du procédé.

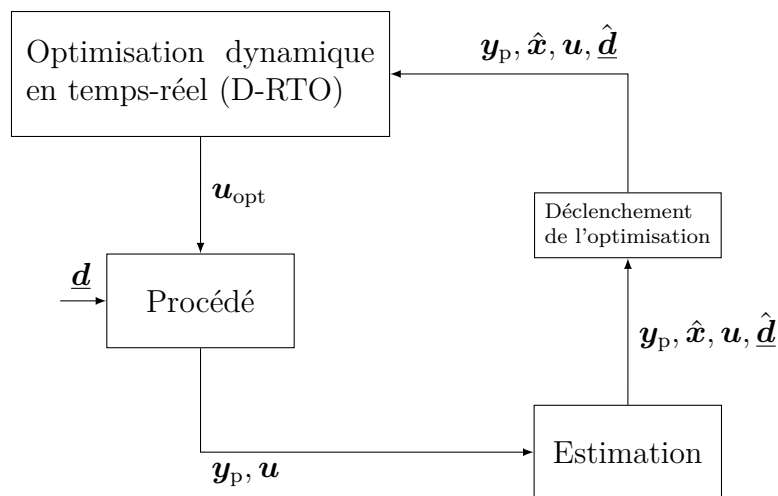


FIGURE 1.4 – Schéma de mise en œuvre de la D-RTO.

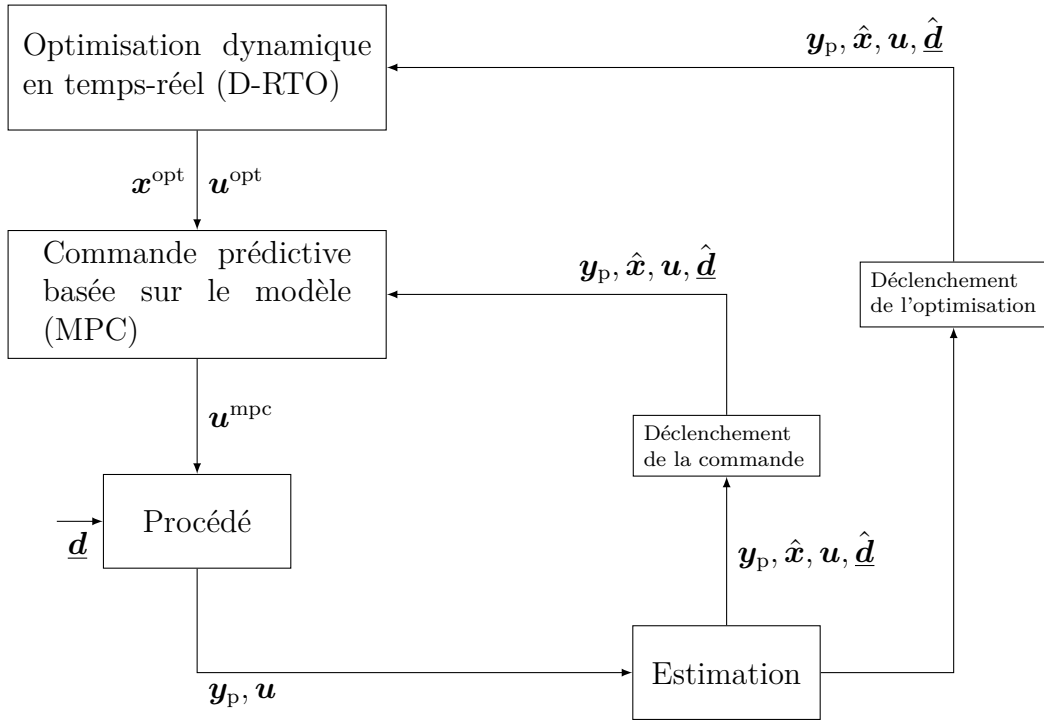


FIGURE 1.5 – Schéma de mise en œuvre de la D-RTO avec une sous couche de commande prédictive.

Sur ces figures, chacun des blocs est détaillé ci-dessous.

Le procédé

Le bloc « Procédé » consiste en un procédé dynamique (un réacteur batch par exemple) soumis à des perturbations $\underline{\mathbf{d}}$ extérieures qui ne peuvent être ni contrôlées ni mesurées. Ces perturbations peuvent affecter plus ou moins les performances du procédé et cela dépendra principalement du cas étudié.

Les mesures directement effectuées sur le procédé sont notées par le vecteur $\mathbf{y}_p$ et représentent les sorties du procédé. Elles sont envoyées à un estimateur d'état.

Estimation

Le bloc « Estimation » est un observateur d'état nécessaire pour le calcul d'une estimation de l'état actuel $\mathbf{x}$ qui ne peut être mesuré directement sur le procédé ; et éventuellement une estimation des perturbations (Ochoa et al., 2010). Ses concepts ainsi que son principe sont présentés d'une manière non-exhaustive dans la section (2.3).

Les résultats de l'estimateur sont envoyés à un optimiseur et à un contrôleur.

Blocs de déclenchement

Les blocs de déclenchement de l'optimisation et de déclenchement de la commande traduisent la fréquence à laquelle le bloc de D-RTO et MPC sont exécutés, respectivement.

Le déclenchement peut se faire sur la base d'un critère temporel (c.à.d. que l'optimisation ou la commande sont appelées périodiquement à une fréquence prédéterminée) ou sur la base de l'amplitude des perturbations. L'optimisation peut se faire lorsque les perturbations deviennent importantes par exemple et cela se traduit mathématiquement par le choix d'un seuil à partir duquel $\hat{\underline{d}}$ n'est plus considéré comme négligeable.

Optimisation dynamique en temps-réel

Le bloc « Optimisation dynamique en temps-réel » consiste en un problème d'optimisation où la fonction objectif est minimisée (ou maximisée) tout en tenant compte des différentes contraintes. Il utilise généralement un modèle qui prédit la dynamique du procédé.

À l'inverse des problèmes en boucle ouverte, l'intégration de ce modèle se fait à partir de différents instants correspondants aux instants de déclenchement du bloc. Lorsque le critère de type Bolza est considéré, un problème d'optimisation dynamique peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\mathbf{u}^{\text{opt}} = \arg \min_{\mathbf{u}} J_{\text{DRT0}} = \left[\Phi_{\text{m}}(\mathbf{x}(t_{\text{opt}})) + \int_{t_{0,\text{opt}}}^{t_{\text{opt}}} L(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t)) dt \right] \quad (1.19)$$

Le passage de cette forme du critère à la forme de Meyer (terme uniquement algébrique Φ_{m}) ou de Lagrange (terme uniquement intégrale L) est aisé. Les fonctions Φ_{m} et L représentent des fonctions économiques liées au comportement dynamique du procédé. Le terme de Lagrange est intégré du temps d'optimisation initial $t_{0,\text{opt}}$ au temps d'optimisation final t_{opt} .

Ce critère est soumis aux contraintes suivantes :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \hat{\underline{d}}); \mathbf{x}(t_{0,\text{opt}}) = \hat{\mathbf{x}}_{0,\text{opt}} \quad (1.20a)$$

$$\mathbf{e}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \hat{\underline{d}}) \leq 0 \quad (1.20b)$$

$$t \in [t_{0,\text{opt}}; t_{\text{opt}}] \quad (1.20c)$$

où $\mathbf{e}$ représente les contraintes, à respecter tout au long de $t \in [t_{0,\text{opt}}; t_{\text{opt}}]$.

Le résultat est ensuite envoyé à une sous-couche de contrôle ou directement au procédé.

Commande prédictive basée sur le modèle

Le bloc « Commande prédictive basée sur le modèle » consiste en un MPC (qui peut être linéaire ou non linéaire) dans lequel les valeurs optimales $\mathbf{u}^{\text{opt}}$ sont utilisées comme points de consigne pour la commande (Biegler et al., 2015).

Cette couche de commande résout un problème d'optimisation dans lequel la fonction objectif est généralement composée de trois termes :

$$\mathbf{u}^{\text{mpc}} = \arg \min_{\mathbf{u}} J_{\text{mpc}} = \int_{t_{0,\text{mpc}}}^{t_{\text{mpc}}} \left[\underbrace{(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\text{opt}})^T \mathbf{W}_1 (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\text{opt}})}_{\text{terme 1}} + \underbrace{(\mathbf{u} - \mathbf{u}^{\text{opt}})^T \mathbf{W}_2 (\mathbf{u} - \mathbf{u}^{\text{opt}})}_{\text{terme 2}} + \underbrace{\Delta \mathbf{u}^T \mathbf{W}_3 \Delta \mathbf{u}}_{\text{terme 3}} \right] dt \quad (1.21a)$$

$$\text{s.à.} \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \hat{\mathbf{d}}); \quad \mathbf{x}(t_{0,\text{mpc}}) = \hat{\mathbf{x}}_{0,\text{mpc}} \quad (1.21b)$$

$$\mathbf{e}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \hat{\mathbf{d}}) \leq 0 \quad (1.21c)$$

$$t \in [t_{0,\text{mpc}} ; t_{\text{mpc}}] \quad (1.21d)$$

- Le terme 1 pénalise l'écart entre les variables d'état par rapport à leurs points de consigne $\mathbf{x}^{\text{opt}}$;
- Le terme 2 qui contraint les variables de décision à une petite déviation autour des trajectoires de référence $\mathbf{u}^{\text{opt}}$ (valeurs optimales donnée par la D-RTO) ;
- Le terme 3 empêche de grandes modifications entre les variables de décision.

Les matrices $\mathbf{W}_1$, $\mathbf{W}_2$ et $\mathbf{W}_3$ sont des matrices de pondération de dimensions appropriées, qui peuvent être considérées comme des paramètres de réglage pour le MPC.

Fondamentalement, les blocs d'optimisation et de contrôle consistent en un problème d'optimisation non linéaire contraint, qui diffère principalement par la nature de la fonction objectif.

Les contraintes (1.21c) ne sont pas forcément incluses dans la formulation du MPC car elles pourraient conduire à l'infaisabilité et/ou à l'instabilité du système ; elles sont imposées au niveau de la D-RTO.

La figure (1.6) résume le fonctionnement en détail d'une telle mise en œuvre.

La difficulté à effectuer des mesures en ligne pour la D-RTO lors des opérations batch a conduit à de nombreuses mises en œuvre dites batch-to-batch ou *run-to-run* (R2R) (Kwon

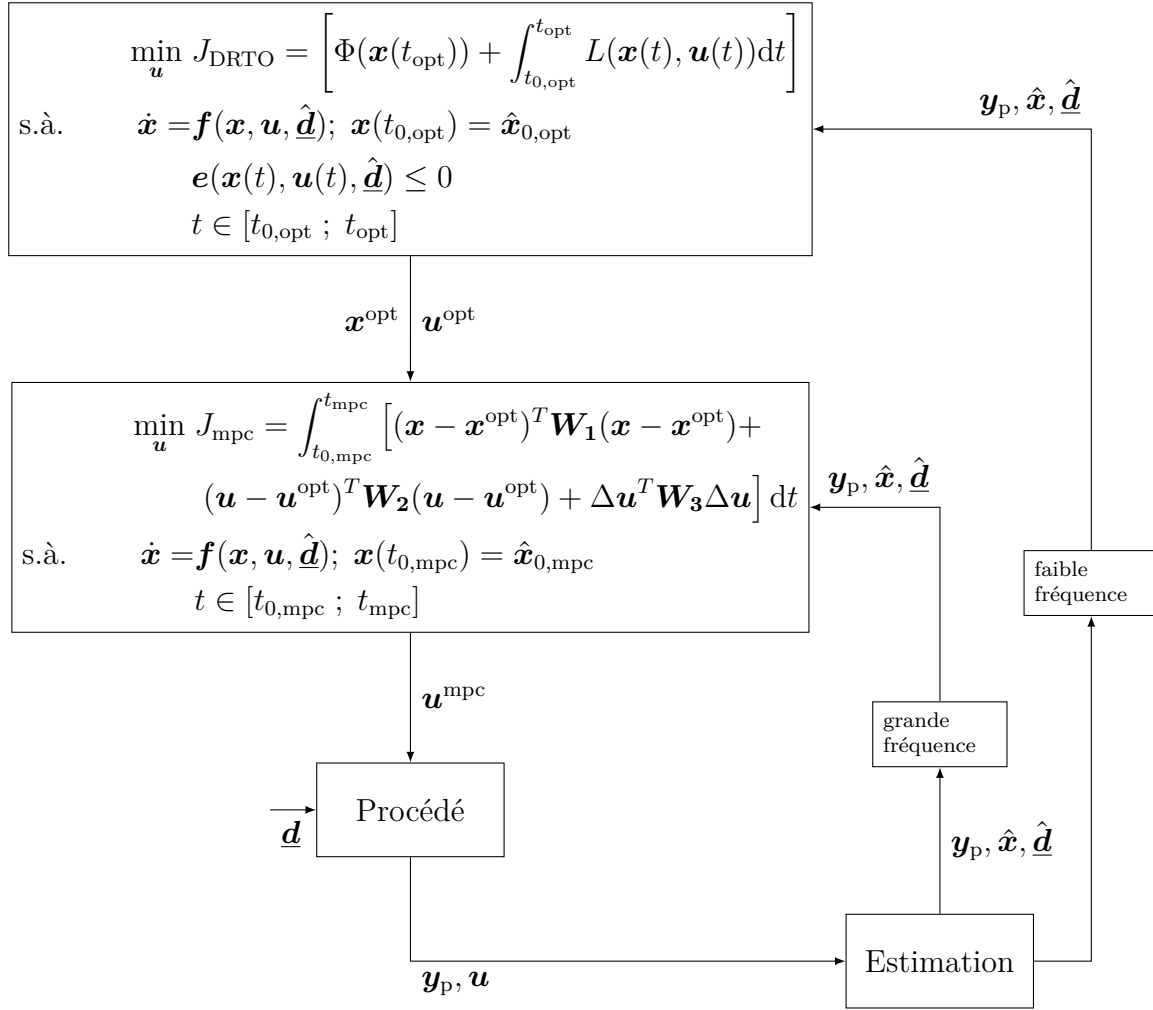


FIGURE 1.6 – Illustration des problèmes d’optimisation lors de la mise en œuvre de la D-RTO avec une couche de commande prédictive

et al., 2015). Elles consistent à effectuer un *run* et d’attendre la fin de l’opération batch, mesurer les sorties du système (ou directement les contraintes et la fonction objectif) et effectuer une correction des entrées. Les procédés dynamiques sont ramenés à des procédés statiques et les méthodes de RTO sont applicables. Cependant, une telle approche ne peut compenser l’effet des perturbations ou des écarts que dans le *run* suivant.

Dans ce travail, l’approche D-RTO, principalement illustrée par le schéma de la figure (1.4), sera développée et mise en œuvre.

1.7 Conclusions

Dans la pratique, l'optimisation d'un procédé est affectée par la présence d'incertitudes sous la forme d'erreurs de modélisation et de perturbations.

La RTO est une technologie mature qui est mise en œuvre à l'échelle industrielle et permet d'améliorer considérablement les performances des procédés. Elle est bien adaptée pour les procédés qui possèdent des points de fonctionnement permanent. Par contre, ses performances sont limitées pour les procédés qui n'admettent pas de points de fonctionnement permanent. Pour ces procédés, la D-RTO est mieux adaptée et permet d'optimiser leur fonctionnement.

Sa mise en œuvre nécessite :

- l'estimation des variables d'état non accessibles,
- la formulation du problème d'optimisation dynamique et la fréquence de sa résolution,
- le réglages des différentes couches de contrôle
- et l'implémentation expérimentale.

Dans ce travail, l'objectif est de développer une méthodologie basée sur l'utilisation de mesures expérimentales pour améliorer, en ligne, les performances d'un procédé dynamique. Les avancées en termes de calcul numérique ont poussé à l'utilisation et au développement de ces méthodes qui consistent en la minimisation d'une fonction économique.

Ainsi, le problème de mise en œuvre de la D-RTO a été introduit dans ce chapitre et différents schémas ont été proposés et discutés. Quelques méthodes numériques, nécessaires à la mise en œuvre de cette technologie, seront explicitées mais de manière non exhaustive dans le prochain chapitre.

Concepts fondamentaux

Dans ce chapitre, nous présentons les principales méthodes et techniques nécessaires à la mise en œuvre de la D-RTO. La première section décrit les différentes méthodes d'optimisation, pour la résolution de problèmes de NLP. Quant à la seconde, elle est consacrée à des rappels des différentes notions d'observabilité des systèmes non linéaires.

2.1 Méthodes de résolution d'un problème d'optimisation statique

Les méthodes d'optimisation sont des méthodes dont le but est la recherche de l'optimum d'une fonction. Elles permettent donc de résoudre les problèmes d'optimisation qui découlent de la RTO et de la D-RTO.

Appliquées au génie des procédés, deux classes de problème d'optimisation peuvent être distinguées : l'optimisation de procédés opérant en régime permanent et l'optimisation de procédés opérant en régime transitoire (l'optimisation dynamique). La figure (2.1) donne une classification des méthodes numériques de résolution de ces problèmes.

Dans cette section, nous nous concentrons sur la première catégorie, c'est-à-dire les procédés pour lesquels l'optimisation est référée comme étant de l'optimisation *statique*. La recherche d'optimum se fait par la résolution de problèmes de programmation non-linéaire (NLP).

2.1.1 Conditions d'optimalité de Karush-Kuhn-Tucker

Les méthodes d'optimisation statique consistent en la recherche de conditions opératoires qui minimisent une fonction objectif tout en respectant des contraintes découlant de considérations pratiques (sécurité, faisabilité, etc.).

Nous considérons le problème d'optimisation statique contraint suivant :

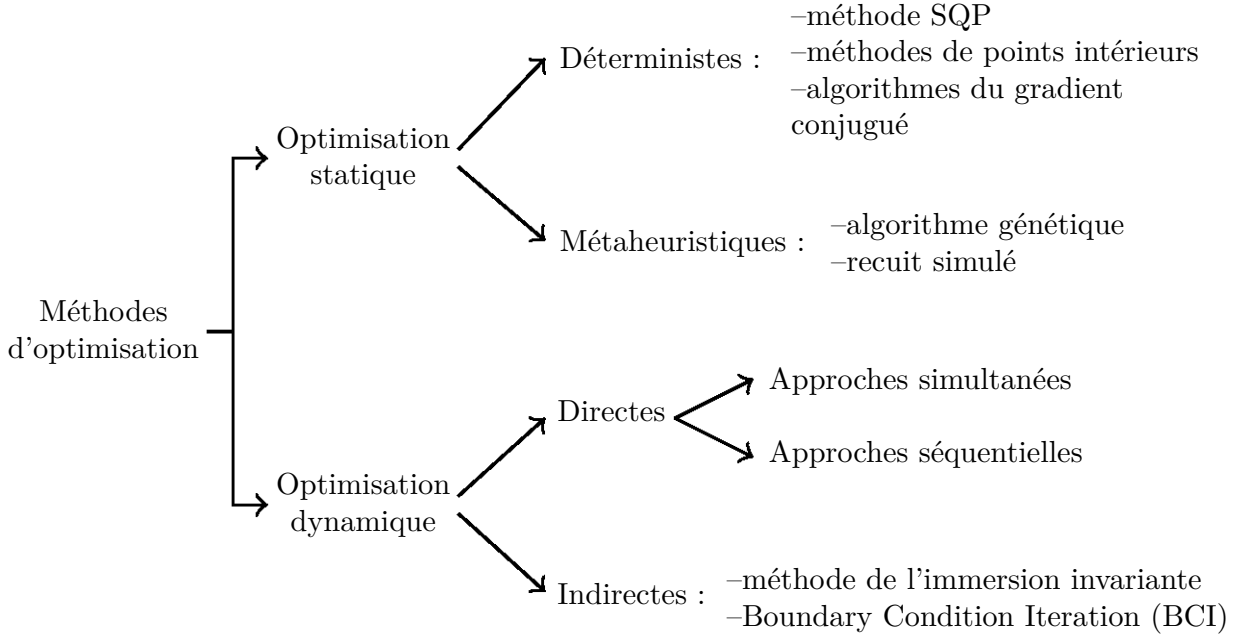


FIGURE 2.1 – Classification des méthodes de résolution de problème d'optimisation

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{u}} \quad & \Phi(\mathbf{u}) \\ \text{s.à.} \quad & \mathbf{G}(\mathbf{u}) \leq 0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

où $\Phi : \mathbb{R}^{n_u} \rightarrow \mathbb{R}$ est la fonction scalaire à minimiser, $\mathbf{u}$ le vecteur de n_u variables de décision et $\mathbf{G} : \mathbb{R}^{n_u} \rightarrow \mathbb{R}^{m_e}$ les m_e contraintes d'inégalité. Parfois, un tel problème peut être résolu analytiquement. La condition nécessaire d'optimalité de ce problème découle de la formulation de Lagrange du problème d'optimisation statique. En introduisant le Lagrangien $\mathcal{L}$ dont l'expression est la suivante :

$$\mathcal{L}(\mathbf{u}, \boldsymbol{\lambda}) = \Phi(\mathbf{u}) + \boldsymbol{\lambda}^T \mathbf{G}(\mathbf{u}) \quad (2.2)$$

où $\boldsymbol{\lambda}$ correspond au vecteur des multiplicateurs de Lagrange, la condition nécessaire d'optimalité pour le problème (2.1) peut être énoncée : si Φ admet un optimum local en $\mathbf{u}^{\text{opt}}$ et si Φ et $\mathbf{G}$ sont dérivables en $\mathbf{u}^{\text{opt}}$, alors il existe un vecteur $\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}}$ qui satisfait :

$$\frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{u}^{\text{opt}}, \boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}})}{\partial \mathbf{u}} = \frac{\partial \Phi(\mathbf{u}^{\text{opt}})}{\partial \mathbf{u}} + \boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}T} \left(\frac{\partial \mathbf{G}(\mathbf{u}^{\text{opt}})}{\partial \mathbf{u}} \right)^T = 0 \quad (2.3a)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{u}^{\text{opt}}, \boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}})}{\partial \boldsymbol{\lambda}} = \mathbf{G}(\mathbf{u}^{\text{opt}}) \leq 0 \quad (2.3b)$$

$$\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}} \geq 0 \quad (2.3c)$$

$$\lambda_j \mathbf{G}_j(\mathbf{u}^{\text{opt}}) = 0 \quad ; \quad j = 1, \dots, m_e \quad (2.3d)$$

Les conditions (2.3) sont connues sous le nom de conditions d'optimalité de Karush-Kuhn-Tucker (ou conditions KKT).

Si à l'optimum une contrainte d'inégalité n'est pas égale à zéro, soit $\mathbf{G}_j(\mathbf{u}^{\text{opt}}) < 0$, nous dirons que la contrainte est inactive. Dans le cas contraire, la contrainte est dite active, soit $\mathbf{G}_j(\mathbf{u}^{\text{opt}}) = 0$. Les conditions (2.3d) impliquent que si une contrainte est inactive alors le multiplicateur de Lagrange associé est nul. Ces conditions ne fournissent que des conditions nécessaires, cependant dans certains cas, ce sont également des conditions suffisantes. C'est notamment le cas si Φ et $\mathbf{G}$ sont convexes.

2.1.2 Méthodes de gradient

Plusieurs méthodes numériques déterministes se basent sur les gradients de la fonction objectif et des contraintes par rapport aux variables de décision pour la recherche de solutions du problème de NLP. Ces méthodes nécessitent donc l'évaluation du gradient de Φ et de $\mathbf{G}$.

Pour un problème de minimisation, elle consiste à suivre la direction inverse de la dérivée de la fonction objectif. Ces méthodes consistent en la construction d'une suite de valeurs $\mathbf{u}_i$ (en commençant par un $\mathbf{u}_0$ fixé) de manière itérative. Cependant, ces méthodes ne sont pas robustes (elles ne sont valables qu'au voisinage de la solution).

Soit $\Phi(\mathbf{u})$ une fonction scalaire à minimiser et $\mathbf{u}$ le vecteur des variables de décision correspondant à un problème d'optimisation non contraint. La construction d'un tel algorithme peut se faire comme suit :

$$\mathbf{u}_{i+1} = \mathbf{u}_i - \eta \nabla \Phi(\mathbf{u}_i) \quad (2.4)$$

où $\nabla \Phi(\mathbf{u}_i)$ est le gradient de Φ évalué en $\mathbf{u}_i$ et η est un pas à fixer. Ce pas η est un scalaire réel positif, de telle sorte que le nouvel itéré donne au critère une valeur inférieure à celle qu'il a en l'itéré courant. Dans l'équation (2.4), le terme $-\nabla \Phi(\mathbf{u}_i)$ est aussi appelé direction de descente et est noté par le vecteur $\mathbf{d}_i$.

La convergence de la méthode dépend grandement du choix de $\mathbf{u}_0$ et η . C'est notamment pour le calcul du pas η et des directions de descente $\mathbf{d}_i$ que plusieurs méthodes basées sur le gradient diffèrent. Nous ne présentons dans cette étude que quelques méthodes comme celle de quasi-newton. Cependant, plusieurs méthodes numériques existent et sont sujettes à la recherche (Bazaraa et al., 2006).

2.1.3 Méthodes quasi-newtoniennes

Nous présentons succinctement dans cette section les méthodes dites de quasi-newton. Tout d'abord, la méthode de Newton a été initialement construite pour la résolution de système d'équations non-linéaires. Elle a ensuite été ramenée à la résolution de problème NLP en considérant la condition nécessaire d'optimalité. Soit le système d'équations algébriques non-linéaires suivant :

$$\mathbf{g}(\mathbf{u}) = 0 \quad (2.5)$$

où $\mathbf{g} : \mathbb{R}^{n_u} \rightarrow \mathbb{R}^{n_u}$ est différentiable. En fixant un $\mathbf{u}_0$, nous pouvons construire la suite :

$$\mathbf{u}_{i+1} = \mathbf{u}_i - \nabla \mathbf{g}(\mathbf{u}_i)^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{u}_i) \quad (2.6)$$

Cette méthode présente l'avantage de converger de manière quadratique au voisinage de la solution. Soit $\mathbf{u}_*$ une solution de (2.6), alors l'erreur peut être exprimée par :

$$\|\mathbf{u}_{i+1} - \mathbf{u}_*\| \leq \epsilon \|\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_*\|^2 \quad ; \quad \epsilon > 0 \quad (2.7)$$

La méthode de Newton suppose que la fonction peut être approximée par une fonction quadratique au voisinage de l'optimum. Ces notions sont maintenant appliquées au problème non contraint suivant :

$$\min_{\mathbf{u}} \quad \Phi(\mathbf{u}) \quad (2.8)$$

$$\text{s.à.} \quad \mathbf{u} \in \mathbb{R}^{n_u} \quad (2.9)$$

En posant l'équivalence $\mathbf{g}(\mathbf{u}) \equiv \nabla \Phi(\mathbf{u})$, nous obtenons la même construction que dans l'équation (2.6) :

$$\mathbf{u}_{i+1} = \mathbf{u}_i - \nabla^2 \Phi(\mathbf{u}_i)^{-1} \nabla \Phi(\mathbf{u}_i) \quad (2.10)$$

où $\nabla^2 \Phi$ est la matrice hessienne de Φ . Le calcul fastidieux de cette dernière a poussé plusieurs auteurs à développer des méthodes qui le contournent. Ils proposent donc une substitution de $\nabla^2 \Phi^{-1}$. Au lieu de calculer l'inverse de la matrice hessienne $\nabla^2 \Phi^{-1}$, on calcule une approximation notée $\mathcal{B}$. Cette matrice est symétrique et définie-positive.

En reprenant la suite itérative (2.4), nous procédons au calcul de $\mathbf{u}_{i+1}$ grâce à l'équation suivante :

$$\mathbf{u}_{i+1} = \mathbf{u}_i - \eta_i \mathcal{B} \nabla \Phi(\mathbf{u}_i) \quad (2.11)$$

où $-\mathcal{B} \nabla \Phi(\mathbf{u}_i)$ représente la direction de descente. Le pas η_i est une solution de la recherche

linéaire suivante :

$$\min_{\eta_i} \Phi(\mathbf{u}_i - \eta_i \mathbf{B} \nabla \Phi(\mathbf{u}_i)) \quad (2.12)$$

$$\text{s.à. } \eta_i \geq 0 \quad (2.13)$$

Aussi appelé condition de Wolfe, elle consiste en une réduction de la fonction objectif de manière *satisfaisante* plutôt que de résoudre le problème de manière exacte (Nocedal et Wright, 2006). Cela permet de sélectionner un pas adéquat pour la recherche linéaire. Nous pouvons citer la règle d'Armijo ou encore la règle de Goldstein. Nous décrivons succinctement la **règle de Goldstein** :

Un pas η est dit *satisfaisant* si les deux conditions suivantes sont vérifiées :

$$\Phi(\mathbf{u}_i - \eta \mathbf{B} \nabla \Phi(\mathbf{u}_i)) \leq \Phi(\mathbf{u}_i) + c_1 \eta \nabla \Phi(\mathbf{u}_i) \quad (2.14)$$

$$\Phi(\mathbf{u}_i - \eta \mathbf{B} \nabla \Phi(\mathbf{u}_i)) \geq \Phi(\mathbf{u}_i) + c_2 \eta \nabla \Phi(\mathbf{u}_i) \quad (2.15)$$

pour $0 < c_1 < c_2 < 1$.

Les méthodes quasi-newtoniennes sont donc des méthodes de descente de gradient qui s'inspirent de la méthode de Newton tout en évitant le calcul de l'inverse de la matrice hessienne du problème. Dans la méthode de Davidon–Fletcher–Powell (DFP), les auteurs ont proposé une mise à jour pour l'approximation de l'inverse de la matrice hessienne (Davidon, 1991). L'algorithme de la méthode est le suivant :

1. Poser $i = 0$. Choisir $\mathbf{u}_0$ comme point initial et $\mathbf{B}_0$ comme approximation initiale de l'inverse de la matrice hessienne (en général, la matrice identité $\mathbf{I}$).
2. Calculer le gradient $\nabla \Phi(\mathbf{u}_i)$.
3. Effectuer une recherche linéaire comme donné dans (2.12) pour déterminer η_i .
4. Calculer $\mathbf{u}_{i+1}$ selon l'équation (2.11).
5. Construction de $\mathbf{B}_{i+1}$ comme suit :

$$\mathbf{B}_{i+1} = \mathbf{B}_i + \frac{\Delta \mathbf{u}_i \Delta \mathbf{u}_i^T}{\Delta \mathbf{u}_i^T \mathbf{q}_i} - \frac{\mathbf{B}_i \mathbf{q}_i \mathbf{q}_i^T \mathbf{B}_i}{\mathbf{q}_i^T \mathbf{B}_i \mathbf{q}_i} \quad (2.16)$$

où $\Delta \mathbf{u}_i = \mathbf{u}_{i+1} - \mathbf{u}_i$ et $\mathbf{q}_i = \nabla \Phi(\mathbf{u}_{i+1}) - \nabla \Phi(\mathbf{u}_i)$. L'équation (2.16) met à jour la matrice $\mathbf{B}_i$ tout en préservant ses propriétés.

6. Passer à l'itération suivante $i \leftarrow i + 1$ et revenir à l'étape (2) jusqu'à convergence. Le critère d'arrêt $\epsilon > 0$ est généralement choisi de manière à avoir $\|\nabla \Phi(\mathbf{u}_i)\| < \epsilon$.

Malgré son efficacité, la formulation de DFP a rapidement été remplacée par celle de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) car elle présente des difficultés numériques, en effet elle a tendance à générer des approximations presque singulières. Sa formule de mise à

jour est présentée ci-dessous (Broyden, 1970; Fletcher, 1970; Goldfarb, 1970; Shanno, 1970) :

$$\mathcal{B}_{i+1} = \left(I - \frac{\Delta \mathbf{u}_i \mathbf{q}_i^T}{\mathbf{q}_i^T \Delta \mathbf{u}_i} \right) \mathcal{B}_i \left(I - \frac{\mathbf{q}_i \Delta \mathbf{u}_i^T}{\mathbf{q}_i^T \Delta \mathbf{u}_i} \right) + \frac{\Delta \mathbf{u}_i \Delta \mathbf{u}_i^T}{\mathbf{q}_i^T \Delta \mathbf{u}_i} \quad (2.17)$$

2.1.4 Méthode d'optimisation quadratique successive

L'optimisation quadratique successive (ou méthode SQP) est une méthode numérique de résolution d'un problème de NLP. La méthode transforme un problème d'optimisation contraint en une succession de sous-problèmes d'optimisation, où chacun optimise une forme quadratique de la fonction objectif qui est soumise à une linéarisation des contraintes du problème initial.

La méthode exige que les fonctions soient différentiables et, dans sa définition classique, requiert le calcul des dérivées secondes. Ces dernières se calculent aussi sous une forme quasi-newtonienne comme présenté dans la section (2.1.3). Nous considérons le problème d'optimisation statique (2.1) avec le Lagrangien défini dans l'équation (2.2). À l'itéré $\mathbf{u}_i$, la méthode vise à déterminer une direction de descente $\mathbf{d}_i$. Ce vecteur est solution du sous-problème de programmation quadratique suivant (Bazaraa et al., 2006) :

$$\mathbf{d}_i = \underset{\mathbf{d}}{\operatorname{argmin}} \quad \Phi(\mathbf{u}_i) + \nabla \Phi(\mathbf{u}_i)^T \mathbf{d} + \frac{1}{2} \mathbf{d}^T \nabla_{uu}^2 \mathcal{L}(\mathbf{u}_i, \boldsymbol{\lambda}_i) \mathbf{d} \quad (2.18)$$

$$\text{s.à.} \quad \mathbf{G}(\mathbf{u}_i) + \nabla \mathbf{G}(\mathbf{u}_i)^T \mathbf{d} \leq 0 \quad (2.19)$$

où $\nabla_{uu}^2 \mathcal{L}$ est la matrice hessienne de $\mathcal{L}$ par rapport à $\mathbf{u}$. Le calcul exact de cette dernière est coûteux en temps et dans la version quasi-Newtonienne de la méthode, elle est approchée par une matrice définie positive. Le terme $\Phi(\mathbf{u}_i)$ peut être omis du critère car il est constant par rapport aux variables de décision.

2.2 Méthode de résolution d'un problème d'optimisation dynamique

2.2.1 Description du système

Les équations du modèle d'un procédé batch, généralement des équations algèbro-différentielles, sont utilisées pour prédire les variables d'état du système. Considérons un système

dynamique décrit par un système d'équations différentielles ordinaires :

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{p}) \quad ; \quad t \in [t_0, t_f] \\ \text{Avec } \mathbf{x}(t_0) &= \mathbf{x}_0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

où $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{n_x}$ est le vecteur des variables d'état du système dont la valeur initiale est $\mathbf{x}_0$, $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^{n_u}$ le vecteur des variables de décision, $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^{n_p}$ le vecteur de paramètres et t le temps.

L'objectif de l'optimisation dynamique est de déterminer un profil optimal $\mathbf{u}(t)$, un vecteur de paramètres $\mathbf{p}$ et/ou un temps final t_f optimaux qui minimisent une fonction objectif (coût, temps, énergie consommée...) de forme générale (formulation de Mayer) suivante :

$$\min_{\mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t_f} G_0(\mathbf{x}(t_f), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t_f) \quad (2.21)$$

Le problème est soumis aux contraintes définies par :

$$G_l(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t) \leq 0, \quad l = 1, \dots, m \quad \text{et } t \in [0, t_f] \quad (2.22)$$

où m est le nombre de contraintes du système ($m = m_e + m_i$; m_e contraintes d'égalité et m_i contraintes d'inégalité). Nous posons pour la suite que $\mathbf{x}_f = \mathbf{x}(t_f)$.

2.2.2 Paramétrisation du vecteur de commande

Les méthodes numériques utilisées pour résoudre les problèmes d'optimisation dynamique peuvent être groupées en deux catégories : les méthodes indirectes et les méthodes directes.

Nous utiliserons une méthode directe appelée *Control Vector Parametrization* (CVP) ou paramétrisation du vecteur de commande (Hirmajer et al., 2008). Elle consiste en une approximation du profil des variables de décision par une fonction d'un nombre fixe de paramètres. Elle garde inchangée les équations du modèle à l'inverse des méthodes simultanées. La méthode est détaillée ci-dessous :

Nous supposons que le profil des variables de décision peut être approximé par des fonctions constante par morceaux sur N intervalles de temps comme suit :

$$\begin{cases} \mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_i & \text{pour } t_{i-1} \leq t < t_i \\ \mathbf{u}(t) = 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad ; \quad i = 1, \dots, N \quad (2.23)$$

où $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$ est la longueur de l'intervalle i .

Continuité des variables d'état

Les variables d'état sont continues entre les intervalles, c'est-à-dire :

$$\mathbf{x}(t_i^+) = \mathbf{x}(t_i^-) \quad (2.24)$$

où t_i^- représente la fin de l'intervalle i et t_i^+ le début de l'intervalle $i + 1$.

De plus, des contraintes peuvent être définies comme étant les limites inférieures et supérieures des variables de décision :

$$\Delta t_i \in [\Delta t_i^{\min}, \Delta t_i^{\max}] \quad (2.25a)$$

$$\mathbf{u}_i \in [\mathbf{u}_i^{\min}, \mathbf{u}_i^{\max}] \quad (2.25b)$$

$$\mathbf{p}_i \in [\mathbf{p}_i^{\min}, \mathbf{p}_i^{\max}] \quad (2.25c)$$

Enfin, nous définissons le vecteur des variables de décision augmenté $\mathbf{z} \in R^{n_z}$ contenant les variables de décision $\mathbf{u}_i$, les paramètres $\mathbf{p}_i$ ainsi que la longueur des intervalles de temps Δt_i :

$$\mathbf{z} = (\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_N, \mathbf{u}_1^T, \mathbf{u}_2^T, \dots, \mathbf{u}_N^T, \mathbf{p}_1^T, \mathbf{p}_2^T, \dots, \mathbf{p}_N^T)^T \quad (2.26)$$

Le problème d'optimisation dynamique est ainsi transformé en un problème d'optimisation statique (NLP) et peut être résolu à l'aide d'une méthode de gradient. Ce dernier peut être calculé à l'aide de trois méthodes différentes : les différences finies, le système adjoint et les sensibilités (Bazaraa et al., 2006). Dans ce travail, la méthode des sensibilités sera utilisée.

2.2.3 Définition des sensibilités

Les sensibilités sont définies comme étant la dérivée partielle des variables d'état par rapport aux variables de décision. Soit :

$$\mathbf{s}_j(t) = \frac{\partial \mathbf{x}(t)}{\partial z_j} \quad ; \quad j = 1, \dots, n_z \quad (2.27)$$

où n_z indique le nombre de variables de décision.

Les variables de sensibilité contiennent les informations nécessaires pour calculer les gradients de la fonction objectif et des contraintes par rapport aux variables de décision. Les équations qui permettent le calcul des sensibilités sont obtenues à partir des équations du

modèle (2.20) en les dérivant par rapport aux variables de décision (2.26) comme suit :

$$\frac{\partial \dot{\mathbf{x}}}{\partial z_j} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{u}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial z_j} \quad (2.28)$$

En utilisant (2.27) et (2.23) dans (2.28) on obtient

$$\dot{\mathbf{s}}_j(t) = \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \mathbf{s}_j(t) + \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{u}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial \mathbf{f}^T}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial z_j} \quad (2.29)$$

avec pour rappel $t_{i-1} \leq t < t_i$ et $i = 1, \dots, N$. Les conditions initiales des sensibilités sont :

$$\mathbf{s}_j(t_0) = \frac{\partial \mathbf{x}(t_0)}{\partial z_j} = \frac{\partial \mathbf{x}_0}{\partial z_j} \quad (2.30)$$

En pratique, nous pouvons écrire que $\mathbf{s}_j(t_0) = \mathbf{0}$ car la valeur initiale des variables d'état dépend rarement des variables de décision.

En intégrant les équations (2.29) et (2.20) simultanément, nous obtenons la solution des équations de sensibilité, et donc les informations nécessaires au calcul du gradient de la fonction objectif (2.21) et des contraintes (2.22) par rapport aux variables de décision.

2.2.4 Discontinuité des sensibilités

Lorsque la longueur des intervalles de temps (Δt_i) est optimisée, la discontinuité des sensibilités doit être prise en compte. Les variables d'état sont supposées continues aux limites des intervalles, leurs différentielles totales peuvent s'écrire :

$$d\mathbf{x}(t_i) = \begin{cases} \delta \mathbf{x}(t_i^+) + \dot{\mathbf{x}}(t_i^+) dt_i \\ \delta \mathbf{x}(t_i^-) + \dot{\mathbf{x}}(t_i^-) dt_i \end{cases}, \quad i = 1, \dots, N-1 \quad (2.31)$$

De plus :

$$d\mathbf{x}(t_i^+) = d\mathbf{x}(t_i^-) \quad (2.32)$$

ce qui nous donne :

$$\delta \mathbf{x}(t_i^+) + \dot{\mathbf{x}}(t_i^+) dt_i = \delta \mathbf{x}(t_i^-) + \dot{\mathbf{x}}(t_i^-) dt_i \quad (2.33)$$

En dérivant (2.33) par rapport aux variables de décision :

$$\frac{\partial \mathbf{x}(t_i^+)}{\partial z_j} + \dot{\mathbf{x}}(t_i^+) \frac{\partial t_i}{\partial z_j} = \frac{\partial \mathbf{x}(t_i^-)}{\partial z_j} + \dot{\mathbf{x}}(t_i^-) \frac{\partial t_i}{\partial z_j} \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}(t_i^+)}{\partial z_j} = \frac{\partial \mathbf{x}(t_i^-)}{\partial z_j} + [\dot{\mathbf{x}}(t_i^-) - \dot{\mathbf{x}}(t_i^+)] \frac{\partial t_i}{\partial z_j} \quad (2.35)$$

Enfin, en remplaçant l'expression des sensibilités (2.27) dans (2.35), nous obtenons

$$\mathbf{s}_j(t_i^+) = \mathbf{s}_j(t_i^-) + [\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}_i, \mathbf{p}) - \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}_{i+1}, \mathbf{p})]_{t_i} \frac{\partial t_i}{\partial z_j} \quad (2.36)$$

2.2.5 Gradients de la fonction objectif et des contraintes

L'intégration des équations de sensibilité permet le calcul du gradient du critère et des contraintes. Effectivement, la dérivée partielle de la fonction objectif (2.21) et des contraintes (2.22) par rapport aux variables de décision conduit à la formule suivante :

$$\frac{\partial G_l}{\partial z_j} = \left(\frac{\partial G_l}{\partial t_f} \right) \frac{\partial t_f}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial G_l}{\partial \mathbf{x}_f} \right)^T \frac{\partial \mathbf{x}_f}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial G_l}{\partial \mathbf{u}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial G_l}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial z_j} \quad (2.37)$$

La variation de $\mathbf{x}_f$ peut s'exprimer suivant (2.31) comme suit :

$$\frac{\partial \mathbf{x}_f}{\partial z_j} = \mathbf{f}(\mathbf{x}_f, \mathbf{u}_N, \mathbf{p}) \left(\frac{\partial t_f}{\partial z_j} \right) + \mathbf{s}_j(t_f) \quad (2.38)$$

En remplaçant (2.38) dans (2.37) :

$$\frac{\partial G_l}{\partial z_j} = \left(\frac{\partial G_l}{\partial t_f} \right) \frac{\partial t_f}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial J}{\partial \mathbf{u}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial J}{\partial \mathbf{p}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial J}{\partial \mathbf{x}_f} \right)^T \left[\mathbf{s}_j(t_f) + \mathbf{f}(\mathbf{x}_f, \mathbf{u}_f, \mathbf{p}) \frac{\partial t_f}{\partial z_j} \right] \quad (2.39)$$

où $l = 0$ pour la fonction objectif et $l = 1, \dots, m$ pour les contraintes.

2.2.6 Description de l'algorithme de résolution

L'algorithme de résolution d'un problème d'optimisation dynamique en utilisant la méthode des sensibilités est décrit ci-dessous :

1. Choix d'une valeur initiale des variables de décision : $\mathbf{z}_0$.
2. Intégration simultanée des équations du modèle (2.20) et des équations de sensibilité (2.29) (les profils de $\mathbf{x}(t)$ et $\mathbf{s}(t)$ sont obtenus).

3. Évaluation de la fonction objectif (2.21) et des contraintes (2.22) ; et calcul des gradients de G_l (2.39).
4. Résolution du problème d'optimisation : utilisation de méthodes d'optimisation statique.
5. Si l'optimum est atteint (conditions d'optimalité satisfaites), arrêt de l'algorithme et $\mathbf{z}_{opt} = \mathbf{z}$. Sinon, retour à l'étape (2) avec de nouvelles valeurs pour les variables de décision $\mathbf{z} = \mathbf{z}_{new}$ calculées à partir des gradients obtenus à l'étape (3).

2.3 Observateurs d'état

Un observateur d'état permet, à partir de la connaissance des entrées $\mathbf{u}$ et des sorties $\mathbf{y}$ d'un système, d'estimer ses variables d'état $\mathbf{x}$. Les entrées $\mathbf{u}$, qui correspondent aux variables de décision, sont connues et manipulables. Elles permettent de *contrôler* le système considéré. Dans un contexte de D-RTO, elles permettent de piloter le procédé vers son optimum. A l'inverse, l'état $\mathbf{x}$ du système doit être estimé. Cette estimation est nécessaire puisque l'ensemble de l'état $\mathbf{x}$ est souvent difficile à mesurer notamment à cause de l'absence de techniques de mesure.

L'observateur est un système dynamique dont les entrées sont définies par les entrées et sorties du système, et les sorties par une estimation de son état.

La connaissance de l'état à chaque instant permet la commande (au sens de la D-RTO par exemple) et la surveillance du système.

Un observateur d'état, ou estimateur d'état, est donc une méthode basée sur la connaissance disponible sur un procédé (modèle décrivant le procédé) et utilisant des mesures effectuées directement sur le procédé afin de *reconstruire* les états manquants désirés.

Autrement dit, à partir des mesures fournies par un capteur et des entrées appliquées au système, des estimations en ligne des différentes variables d'état sont effectuées. La conception d'observateurs fait appel à plusieurs notions qui seront présentées dans les sections suivantes.

2.3.1 Modèles considérés

D'une manière générale, un modèle non linéaire décrivant un système dynamique dans l'espace d'état se compose des équations suivantes :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) & ; & \mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0 \\ \mathbf{y} = \mathbf{h}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \end{cases} \quad (2.40)$$

où $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{n_x}$ est le vecteur des variables différentielles de l'état du système, $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^{n_u}$ le vecteur de contrôle, $\boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}^{n_\theta}$ le vecteur des paramètres du modèle et $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^{n_y}$ les sorties mesurées.

$$\mathbf{f} : \mathbb{R}^{n_x} \times \mathbb{R}^{n_u} \times \mathbb{R}^{n_\theta} \rightarrow \mathbb{R}^{n_x}$$

$$\mathbf{h} : \mathbb{R}^{n_x} \times \mathbb{R}^{n_\theta} \rightarrow \mathbb{R}^{n_y}$$

Pour simplifier, le modèle est considéré comme étant composé exclusivement d'équations différentielles ordinaires. Cependant, les développements qui suivent resteront valables et la généralisation restera aisée lorsque le modèle présente des équations algébriques. Ce modèle peut être transformé en un modèle en temps discret à l'aide d'une solution analytique ou d'une intégration numérique.

Le résultat du modèle en temps discret peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{F}(\mathbf{x}_k, \mathbf{u}_k, \boldsymbol{\theta}) + \boldsymbol{\omega}_k & ; & \mathbf{x}_0 = \mathbf{x}(t_0) \\ \mathbf{y}_k = \mathbf{h}(\mathbf{x}_k, \boldsymbol{\theta}) + \boldsymbol{\nu}_k \end{cases} \quad (2.41)$$

où $\boldsymbol{\omega}_k \in \mathbb{R}^{n_x}$ et $\boldsymbol{\nu}_k \in \mathbb{R}^{n_y}$ sont des bruits, respectivement du procédé et de la mesure. L'indice k représente le numéro de l'échantillonnage ou l'instant t_k .

2.3.2 Filtre de Kalman linéaire discret-discret

Le filtre de Kalman est le choix standard pour estimer l'état des systèmes linéaires lorsque les mesures contiennent du bruit et que les perturbations du procédé ne sont pas mesurées. Il est largement utilisé dans des applications industrielles aussi variées que la mécanique, l'électronique, etc. Les raisons de cette popularité sont ses propriétés théoriques. En effet, plusieurs travaux traitent de la stabilité de ce type d'observateur qui est un sujet majeur de l'automatique et du traitement du signal.

Le filtre de Kalman discret est un estimateur récursif. Cela signifie que pour estimer l'état courant, seule l'estimation de l'état précédent et les mesures actuelles sont nécessaires. Les estimations et les mesures passées ne sont donc pas nécessaires.

Considérons un système dynamique linéaire en l'état et en l'entrée décrit par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{A}\mathbf{x}_k + \mathbf{B}\mathbf{u}_k + \boldsymbol{\omega}_k \\ \mathbf{y}_k = \mathbf{C}\mathbf{x}_k + \boldsymbol{\nu}_k \end{cases} \quad (2.42)$$

où $\boldsymbol{\omega}_k$ et $\boldsymbol{\nu}_k$ sont des bruits blancs du procédé et de mesure, dont les matrices de covariance sont $\mathbf{Q}_k$ et $\mathbf{R}_k$ respectivement. Ils suivent la loi normale avec une moyenne nulle :

$$\boldsymbol{\omega}_k \sim \mathcal{N}(0, \mathbf{Q}_k) \quad (2.43a)$$

$$\boldsymbol{\nu}_k \sim \mathcal{N}(0, \mathbf{R}_k) \quad (2.43b)$$

$\boldsymbol{\omega}_k$ et $\boldsymbol{\nu}_k$ ne sont pas corrélés, c'est-à-dire que

$$\mathbf{E}(\boldsymbol{\nu}_k \boldsymbol{\omega}_k) = 0 \quad (2.44)$$

où $\mathbf{E}(\boldsymbol{\nu}_k \boldsymbol{\omega}_k)$ représente l'espérance mathématique de la variable aléatoire $\boldsymbol{\nu}_k \boldsymbol{\omega}_k$.

L'état initial du système $\mathbf{x}_0$ doit être spécifié et est tel que :

$$\mathbf{E}(\tilde{\mathbf{x}}_0 \tilde{\mathbf{x}}_0^T) = \mathbf{P}_0 \quad (2.45)$$

avec $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{x} - \mathbf{E}(\mathbf{x})$. La matrice de covariance de l'erreur $\mathbf{P}_0$ est définie positive.

Grâce aux mesures bruitées $\mathbf{y}_k$ et la connaissance de la dynamique du système, l'observateur prédit l'état $\mathbf{x}_{k+1}$. Le filtre de Kalman permet le calcul des états selon l'équation :

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{x}}_{k+1} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{x}}_k + \mathbf{B}\mathbf{u}_k + \mathbf{K}_k (\mathbf{y}_k - \mathbf{C}\hat{\mathbf{x}}_k) \\ \hat{\mathbf{y}}_k = \mathbf{C}\hat{\mathbf{x}}_k \end{cases} \quad (2.46)$$

où $\mathbf{K}_k$ représente la matrice de gain de Kalman, $\mathbf{y}_k$ la mesure réelle effectuée à l'instant k et $\hat{\mathbf{x}}$ l'estimation de l'état $\mathbf{x}$.

L'algorithme du filtre de Kalman se compose de deux étapes :

1. Étape de prédiction :

$$\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{x}}_{k|k} + \mathbf{B}\mathbf{u}_k \quad (2.47a)$$

$$\mathbf{P}_{k+1|k} = \mathbf{A}\mathbf{P}_{k|k}\mathbf{A}^T + \mathbf{Q}_k \quad (2.47b)$$

2. Étape de mise à jour :

$$\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k+1} = \hat{\mathbf{x}}_{k+1|k} + \mathbf{K}_{k+1}(\mathbf{y}_{k+1} - \mathbf{C}\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k}) \quad (2.48a)$$

$$\mathbf{P}_{k+1|k+1} = (\mathbf{I} - \mathbf{K}_{k+1}\mathbf{C})\mathbf{P}_{k+1|k}(\mathbf{I} - \mathbf{K}_{k+1}\mathbf{C})^T + \mathbf{K}_{k+1}\mathbf{R}_k\mathbf{K}_{k+1}^T \quad (2.48b)$$

où la notation $\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k}$ décrit l'estimation a priori de l'état tandis que la notation $\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k+1}$ décrit son estimation a posteriori.

La matrice de gain $\mathbf{K}$ est calculée de façon à minimiser la trace de $\mathbf{P}_{k|k}$ c'est-à-dire minimiser la somme des éléments diagonaux de $\mathbf{P}_{k|k}$.

$\mathbf{P}_{k|k}$ est la matrice de covariance de l'erreur donnée par :

$$\mathbf{P}_{k|k} = (\mathbf{I} - \mathbf{K}_k \mathbf{C}) \mathbf{P}_{k|k-1} \quad (2.49)$$

La minimisation de ce critère permet de calculer le gain optimal de Kalman, qui peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{K}_k = \mathbf{P}_{k|k} \mathbf{C}^T \mathbf{R}_k^{-1} \quad (2.50)$$

2.3.3 Filtre de Kalman étendu discret-discret

Le filtre de Kalman peut être étendu aux modèles de systèmes non linéaires. On parle dans ce cas de filtre de Kalman étendu. Ce dernier est obtenu en approximant linéairement l'erreur du système et en appliquant le filtre de Kalman classique. Il nécessite donc des linéarisations successives autour des points de fonctionnement, ce qui conduit à travailler sur une approximation du système original.

Le système considéré est décrit par les équations (2.41). Dans ce qui suit, la dépendance de $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{F}(\mathbf{x}_k, \mathbf{u}_k, \boldsymbol{\theta}) + \boldsymbol{\omega}_k$ vis-à-vis des paramètres $\boldsymbol{\theta}$ n'est pas considérée afin de simplifier les notations.

Ce qui donne :

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{F}(\mathbf{x}_k, \mathbf{u}_k) + \boldsymbol{\omega}_k \\ \mathbf{y}_k = \mathbf{h}(\mathbf{x}_k) + \boldsymbol{\nu}_k \end{cases} \quad (2.51)$$

avec la matrice de covariance de l'erreur de l'estimation initiale :

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}_0 \mathbf{x}_0^T) = \mathbf{P}_0 \quad (2.52)$$

L'algorithme de l'observateur reste inchangé et peut s'écrire de la façon suivante :

1. Initialisation $k = 0$

$\hat{\mathbf{x}}_0$ et $\mathbf{P}_0$ donnés

2. Prédiction

$$\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k} := \mathbf{F}(\hat{\mathbf{x}}_{k|k}, \mathbf{u}_k) \quad (2.53a)$$

$$\mathbf{P}_{k+1|k} := \mathbf{A}_k \mathbf{P}_{k|k} \mathbf{A}_k^T + \mathbf{Q}_k \quad (2.53b)$$

3. Calcul de la matrice de gain

$$\mathbf{K}_{k+1} := \mathbf{P}_{k+1|k} \mathbf{C}_{k+1}^T \left(\mathbf{C}_{k+1}^T \mathbf{P}_{k+1|k} \mathbf{C}_{k+1}^T + \mathbf{R}_{k+1} \right)^{-1} \quad (2.54)$$

4. Mise à jour

$$\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k+1} := \hat{\mathbf{x}}_{k+1|k} + \mathbf{K}_{k+1}(\mathbf{y}_{k+1} - \mathbf{h}(\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k})) \quad (2.55a)$$

$$\mathbf{P}_{k+1} := (\mathbf{I} - \mathbf{K}_{k+1}\mathbf{C}_{k+1})\mathbf{P}_{k+1} \quad (2.55b)$$

5. Enregistrer $\hat{\mathbf{x}}_{k+1}$ et $\mathbf{P}_{k+1}$ comme étant le résultat de l'estimateur. Incrémenter $k := k + 1$ et revenir à (2).

Les matrices $\mathbf{A}_k$, $\mathbf{B}_k$ et $\mathbf{C}_k$ représentent les matrices jacobiniennes du modèle au point de fonctionnement $(\mathbf{x}_k, \mathbf{u}_k)$ et peuvent explicitement s'écrire

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_k &= \left. \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}_k, \mathbf{u}_k} ; \quad \mathbf{B}_k = \left. \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{u}} \right|_{\mathbf{x}_k, \mathbf{u}_k} \\ \mathbf{C}_k &= \left. \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}_k} \end{aligned} \quad (2.56)$$

2.3.4 Estimateur d'état à horizon glissant

Pour des systèmes non linéaires et sous contraintes, l'estimation de l'état devient complexe. Les estimateurs classiques se basent sur des méthodes récursives. Elles forment le problème de manière à éviter les calculs numériques fastidieux. À l'inverse, dans l'estimation totale de l'état, toutes les informations sont nécessaires et utilisées dans les calculs. L'estimateur à horizon glissant (*Moving Horizon Estimator*) (MHE) est à l'interface entre les deux. Seules les variables contenues dans un horizon de longueur fixe sont utilisées dans les calculs. L'estimateur est basé sur une méthode d'optimisation dont le nombre de mesures utilisées est défini par une fenêtre de temps. Le nombre de mesures ainsi utilisées est limité et rend la dimension du problème d'optimisation raisonnable. L'observateur a été analysé par Michalska et Mayne (1995) pour des systèmes non linéaires et sans contrainte. Ils montrent que la stratégie de l'observateur est globalement asymptotiquement convergente.

L'observateur a aussi été analysé par Rao et al. (2001) pour des systèmes linéaires contraints et par Robertson et Lee (1995) pour des systèmes non linéaires contraints. Leurs conclusions montrent que l'observateur présente l'avantage de pouvoir traiter des modèles non linéaires même complexes ainsi que d'incorporer des contraintes d'inégalité directement sur les variables estimées. Ils préconisent d'utiliser une taille d'horizon aussi grande que possible. De plus, l'observateur est un bon compromis entre la précision de l'estimation et l'efficacité de calcul. Lorsque la séquence de mesure ne contient pas suffisamment d'informations pour estimer l'état du système, l'état initial et les matrices de pondération auront un effet important sur les estimations.

Cette méthode présente plusieurs avantages de par la possibilité de formuler explicitement des contraintes sur les variables d'état, de prouver l'optimalité de l'estimation dans le sens des moindres carrés et de montrer la stabilité de l'observateur comme discuté par Rao et al. (2003).

Une évaluation du filtre de Kalman étendu et du MHE a révélé de meilleures performances pour le MHE, le seul coût étant l'augmentation des temps de calcul (Haseltine et Rawlings, 2005).

Estimation totale de l'état

Dans le cas de l'estimation totale de l'état, l'objectif est de calculer l'erreur sur l'état initial et une séquence de bruits non corrélés $\{\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_{k-1}\}$ qui détermine au mieux l'état du système. Ce calcul est effectué à partir d'une valeur initiale donnée $\hat{x}_0$, de la séquence de mesures $\{y_1, y_2, \dots, y_k\}$ (soit toutes les mesures antérieures à l'instant présent) et du modèle prédictif (2.51) que nous rappelons ici :

$$\begin{cases} x_{k+1} = F(x_k, u_k) + \omega_k \\ y_k = h(x_k) + \nu_k \end{cases} \quad (2.57)$$

où pour tout $k \in \mathbb{N}$, nous avons $F : \mathbb{R}^{n_x} \times \mathbb{R}^{n_u} \rightarrow \mathbb{R}^{n_x}$ et $h : \mathbb{R}^{n_x} \rightarrow \mathbb{R}^{n_y}$.

Nous noterons, $x(m; z, l, \{\omega_i\})$ la solution du modèle (2.57) à l'instant m en prenant comme état z à l'instant l et une séquence de bruits $\{\omega_i\}_{i=l}^m$. Avec la même logique, nous noterons par $y(m; z, l, \{\omega_i\}) \equiv h(x(m; z, l, \{\omega_i\}))$ la sortie du système (2.57) au temps m en prenant comme état z à l'instant l et une séquence de bruits donnée $\{\omega_i\}_{i=l}^m$.

Des contraintes peuvent être ajoutées au système sur l'état ou les bruits (Rao et al., 2003) :

$$x_k \in \mathbb{X}_k \quad \omega_k \in \mathbb{W}_k \quad \nu_k \in \mathbb{V}_k \quad (2.58)$$

où $\mathbb{X}_k \subseteq \mathbb{R}^{n_x}$, $\mathbb{W}_k \subseteq \mathbb{R}^{n_x}$ et $\mathbb{V}_k \subseteq \mathbb{R}^{n_y}$; avec le vecteur nul compris dans les ensembles $\mathbb{W}_k$ et $\mathbb{V}_k$. Ces contraintes peuvent être ajoutées dans le but de limiter la plage des valeurs que peuvent prendre ω et ν ou pour forcer les variables d'état dans le domaine physique. Nous pouvons ainsi forcer des concentrations et des pressions absolues à rester positives.

L'estimation totale de l'état se fait sur la base de la minimisation, ou la minimisation locale, d'un critère dont le problème d'optimisation noté $\mathcal{P}$ est formulé pour $k \geq 1$:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(k) : \min_{x_0, \{\omega_i\}_{i=0}^{k-1}} \quad & J_k = (x_0 - \hat{x}_0)^T \Pi_0^{-1} (x_0 - \hat{x}_0) + \sum_{i=0}^{k-1} (\nu_{i+1}^T R_{i+1}^{-1} \nu_{i+1} + \omega_i^T Q_i^{-1} \omega_i) \\ \text{s.à.} \quad & x(i; x_0, 0, \{\omega_i\}) \in \mathbb{X}_i; \quad \omega_i \in \mathbb{W}_i \quad i = 0, \dots, (k-1) \\ & \nu_i = y_i - y(i; x_0, 0, \{\omega_i\}); \quad \nu_i \in \mathbb{V}_i \quad i = 1, \dots, k \end{aligned} \quad (2.59)$$

Des contraintes sur les bruits (2.58) peuvent être ajoutées à ce problème (2.59). Ces

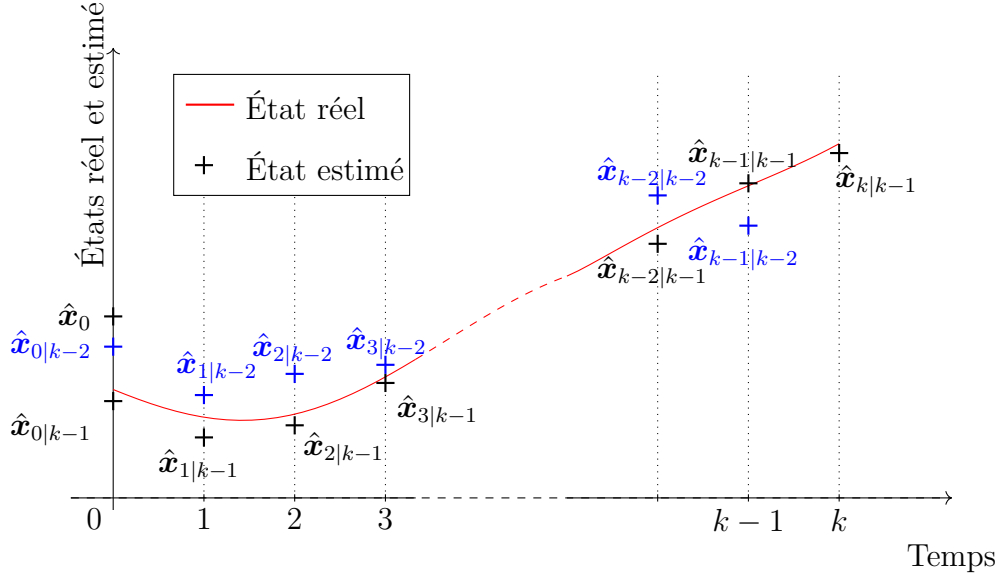


FIGURE 2.2 – Illustration de l'estimation totale de l'état

contraintes sont particulières; elles permettent de borner les perturbations qui peuvent affectées le système.

Le critère suivant :

$$J_k = \underbrace{(\mathbf{x}_0 - \hat{\mathbf{x}}_0)^T \mathbf{\Pi}_0^{-1} (\mathbf{x}_0 - \hat{\mathbf{x}}_0)}_{\text{terme 1}} + \sum_{i=0}^{k-1} \underbrace{\boldsymbol{\nu}_{i+1}^T \mathbf{R}_{i+1}^{-1} \boldsymbol{\nu}_{i+1}}_{\text{terme 2}} + \underbrace{\boldsymbol{\omega}_i^T \mathbf{Q}_i^{-1} \boldsymbol{\omega}_i}_{\text{terme 3}} \quad (2.60)$$

permet de minimiser l'écart dans l'estimation initiale et les bruits.

Le vecteur $\hat{\mathbf{x}}_0$ étant l'estimation *a priori* de l'état initial du système, le terme 1 est nul pour $\mathbf{x}_0 = \hat{\mathbf{x}}_0$. Le terme 2 pénalise la suite de bruits dynamiques $\{\boldsymbol{\omega}_0, \dots, \boldsymbol{\omega}_{k-1}\}$ tandis que le terme 3 celle des mesures $\{\boldsymbol{\nu}_1, \dots, \boldsymbol{\nu}_k\}$. À chacun des termes est associé une matrice de pondération, $\mathbf{Q}_i$, $\mathbf{R}_i$ et $\mathbf{\Pi}_0$ qui représentent respectivement la confiance que l'on a dans le modèle dynamique, les mesures et l'estimation initiale de l'état $\hat{\mathbf{x}}_0$.

Le problème d'optimisation non linéaire est résolu à chaque itération en utilisant toutes les mesures antérieures et vise à minimiser un critère quadratique sur l'erreur entre les prédictions et les mesures. On obtient ainsi la meilleure interpolation de la trajectoire de l'état et des mesures soumises aux équations du modèle comme montré sur la figure (2.2). La courbe en rouge représente l'état réel. Les points noirs et bleus représentent les estimation à l'itération courante et à l'itération antérieure, respectivement.

La solution du problème $\mathcal{P}(k)$ au temps k fournit les variables optimales suivantes :

$$\left(\mathbf{x}_0^*, \{\boldsymbol{\omega}_i^*\}_{i=0}^{k-1} \right) \quad (2.61)$$

ce qui permet d'estimer la trajectoire de l'état du système

$$\mathbf{x}(j; \mathbf{x}_0^*, 0, \{\boldsymbol{\omega}_i^*\}) \quad ; \quad j = 0, \dots, k \quad (2.62)$$

Chaque point de cette suite sera noté :

$$\hat{\mathbf{x}}_{j|k-1} \quad ; \quad j = 0, \dots, k \quad (2.63)$$

Ainsi, nous ré-estimons l'état du système à partir du point initial $\mathbf{x}_0^*$ et ce jusqu'au point présent $\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}$.

Ainsi, l'état initial estimé correspond à

$$\hat{\mathbf{x}}_{0|k-1} = \mathbf{x}_0^* \quad (2.64)$$

De plus, afin de simplifier les notations, nous remplacerons $\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}$ par $\hat{\mathbf{x}}_k$; avec $\hat{\mathbf{x}}_{0|-1} = \hat{\mathbf{x}}_0$.

Le problème $\mathcal{P}$ est un problème d'optimisation utilisant toutes les informations que nous avons sur le système. En effet, il utilise toutes les mesures effectuées jusqu'à présent pour estimer l'état. L'une des limitations de cette estimation totale est que la taille de $\mathcal{P}$ augmente sans limite, ce qui risque d'accroître considérablement les temps de calcul et donc de rendre la mise en œuvre impossible.

L'une des stratégies pour fixer la dimension du problème $\mathcal{P}$ est de l'approximer suivant une approche à horizon glissant.

Estimation glissante de l'état

Comme dit précédemment, la dimension de $\mathcal{P}$ augmente au moins linéairement avec l'augmentation de k . Pour éviter que le problème d'estimation n'explose en dimension, nous devons limiter sa taille.

Soit le critère de l'équation (2.60), nous pouvons couper l'intervalle de temps $[0; k]$ à un temps $k - H$ avec H représentant la longueur de la fenêtre considérée. Le nombre de mesures sur lesquelles nous basons notre estimation (et donc proportionnellement la taille du problème d'optimisation) restera constant. Le terme est partagé en deux parties (Robertson et Lee, 1995) et cela donne :

$$J_k = (\mathbf{x}_0 - \hat{\mathbf{x}}_0)^T \mathbf{\Pi}_0^{-1} (\mathbf{x}_0 - \hat{\mathbf{x}}_0) + \sum_{i=0}^{k-H-1} \left(\boldsymbol{\nu}_{i+1}^T \mathbf{R}_{i+1}^{-1} \boldsymbol{\nu}_{i+1} + \boldsymbol{\omega}_i^T \mathbf{Q}_i^{-1} \boldsymbol{\omega}_i \right) + \sum_{i=k-H}^{k-1} \left(\boldsymbol{\nu}_{i+1}^T \mathbf{R}_{i+1}^{-1} \boldsymbol{\nu}_{i+1} + \boldsymbol{\omega}_i^T \mathbf{Q}_i^{-1} \boldsymbol{\omega}_i \right) \quad (2.65)$$

$$J_k = \underbrace{J_{k-H}}_{\text{coût d'arrivée}} + \sum_{i=k-H}^{k-1} \left(\boldsymbol{\nu}_{i+1}^T \mathbf{R}_{i+1}^{-1} \boldsymbol{\nu}_{i+1} + \boldsymbol{\omega}_i^T \mathbf{Q}_i^{-1} \boldsymbol{\omega}_i \right) \quad (2.66)$$

La stratégie de l'approximation de l'horizon glissant est de considérer explicitement une quantité fixée de données, tout en résumant approximativement les anciennes données qui n'apparaîtront que implicitement dans le problème d'estimation. La clé pour préserver la stabilité et les performances de l'observateur est la façon dont on résume approximativement ces anciennes données. Classiquement, le coût d'arrivée (2.66) est obtenu des notions de programmation dynamique et utilise la mise à jour du filtre de Kalman pour le calcul de la matrice de pondération $\mathbf{\Pi}_k$ comme nous le verrons par la suite.

Kühl et al. (2011) ont proposé un schéma de mise à jour du coût d'arrivée basé sur une factorisation QR et qui est numériquement plus efficace. Le terme J_{k-H} , noté parfois $\mathcal{Z}^{\text{mhe}}$, peut être approximé par une expression quadratique. Les équations du modèle (2.57) peuvent être développées en série de Taylor du 1^{er} ordre autour de la trajectoire estimée.

Le problème $\overline{\mathcal{P}}$ à l'instant k ayant une taille d'horizon H est formulé comme suit :

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{P}}(k) : \quad & \min_{\mathbf{x}_{k-H}, \{\boldsymbol{\omega}_i\}_{k-H}^{k-1}} \quad \overline{J}_k = (\mathbf{x}_{k-H} - \hat{\mathbf{x}}_{k-H}^{\text{mhe}})^T \mathbf{\Pi}_{k-H}^{-1} (\mathbf{x}_{k-H} - \hat{\mathbf{x}}_{k-H}^{\text{mhe}}) + \sum_{i=k-H}^{k-1} \left(\boldsymbol{\nu}_{i+1}^T \mathbf{R}_{i+1}^{-1} \boldsymbol{\nu}_{i+1} + \boldsymbol{\omega}_i^T \mathbf{Q}_i^{-1} \boldsymbol{\omega}_i \right) \\ \text{s.à.} \quad & \mathbf{x}(i; \mathbf{x}_{k-H}, k-H, \{\boldsymbol{\omega}_i\}) \in \mathbb{X}_i, \quad i = (k-H), \dots, (k-1) \\ & \boldsymbol{\nu}_i = \mathbf{y}_i - \mathbf{y}(i; \mathbf{x}_0, 0, \{\boldsymbol{\omega}_i\}), \quad i = (k-H+1), \dots, k \\ & \boldsymbol{\omega}_i \in \mathbb{W}_i \\ & \boldsymbol{\nu}_i \in \mathbb{V}_i \end{aligned} \quad (2.67)$$

où $\hat{\mathbf{x}}_{k-H}^{\text{mhe}}$ représente l'estimation de $\mathbf{x}_{k-H}$ obtenu à l'instant $k-H$:

$$\hat{\mathbf{x}}_{k-H}^{\text{mhe}} \equiv \hat{\mathbf{x}}_{k-H|k-(H+1)} \quad (2.68)$$

et $\mathbf{\Pi}_{k-H}^{-1}$ représente la confiance que l'on a en ce dernier.

Initialement, le nombre de mesures utilisées augmente jusqu'à arriver à $k = H$ soit la taille de l'horizon. À l'itération suivante ($k = H+1$), l'état initial $\hat{\mathbf{x}}_0$ est remplacé par $\hat{\mathbf{x}}_1$ et la matrice de pondération $\mathbf{\Pi}_0$ est remplacé par $\mathbf{\Pi}_1$. La première mesure $\mathbf{y}_1$ est éliminée et la

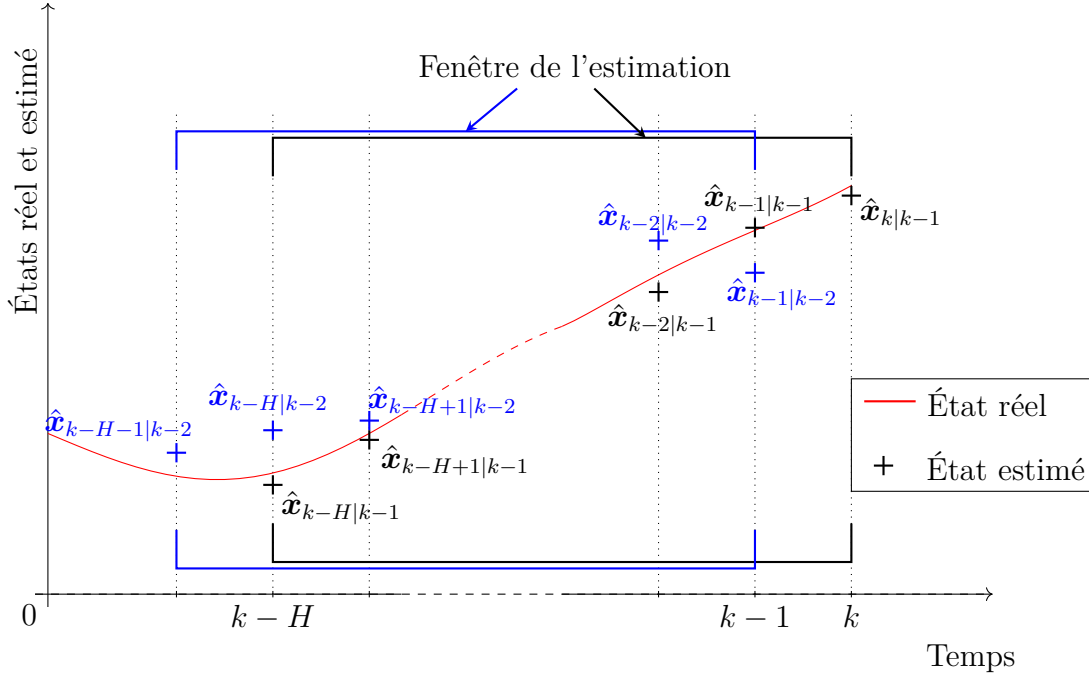


FIGURE 2.3 – Illustration de l'estimateur à horizon glissant

nouvelle mesure $\mathbf{y}_k$ est utilisée. Cette procédure est répétée à chaque itération et le problème d'optimisation non linéaire reste donc de dimension inchangée.

Au temps k , les mesures $\{\mathbf{y}_{k-H+1}, \dots, \mathbf{y}_k\}$ apparaissent explicitement dans le problème d'estimation (2.67). Les deux termes $\hat{\mathbf{x}}_{k-H}^{\text{mhe}}$ et $\mathbf{\Pi}_k$ représentent les informations contenues dans les mesures éliminées précédemment $\{\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_{k-H}\}$.

Le coût d'arrivée sert à pénaliser un écart entre $\mathbf{x}_{k-H}$ et $\hat{\mathbf{x}}_{k-H}^{\text{mhe}}$. Si nous avons une grande confiance en l'estimé $\hat{\mathbf{x}}_{k-H}^{\text{mhe}}$, alors le résultat de $\hat{\mathbf{x}}_{k-H|k-1}$ restera dans son voisinage.

La séquence des matrices $\mathbf{\Pi}_k$ est obtenue grâce à la résolution de l'équation de Riccati discrète utilisée pour calculer la matrice de covariance du filtre de Kalman (Cox, 1964), que nous avons montré à l'équation (2.48b) :

$$\mathbf{\Pi}_{k+1} = \mathbf{Q}_k + \mathbf{A}_k \mathbf{\Pi}_k \mathbf{A}_k^T - \mathbf{A}_k \mathbf{\Pi}_k \mathbf{C}_k^T \left(\mathbf{R}_k + \mathbf{C}_k \mathbf{\Pi}_k \mathbf{C}_k^T \right)^{-1} \mathbf{C}_k \mathbf{\Pi}_k \mathbf{A}_k^T \quad (2.69)$$

Les matrices $\mathbf{A}_k$, $\mathbf{B}_k$ et $\mathbf{C}_k$ représentent les matrices jacobienues de F et h et découlent de la linéarisation du modèle dynamique

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_k &= \left. \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\hat{\mathbf{x}}_k^{\text{mhe}}, \mathbf{u}_k} & ; & \quad \mathbf{B}_k = \left. \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{u}} \right|_{\hat{\mathbf{x}}_k^{\text{mhe}}, \mathbf{u}_k} \\ \mathbf{C}_k &= \left. \frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\hat{\mathbf{x}}_k^{\text{mhe}}} \end{aligned} \quad (2.70)$$

L'algorithme de l'estimation à horizon glissant est décrit sur la figure (2.4). La méthode offre un compromis entre temps de calcul et précision de l'estimation.

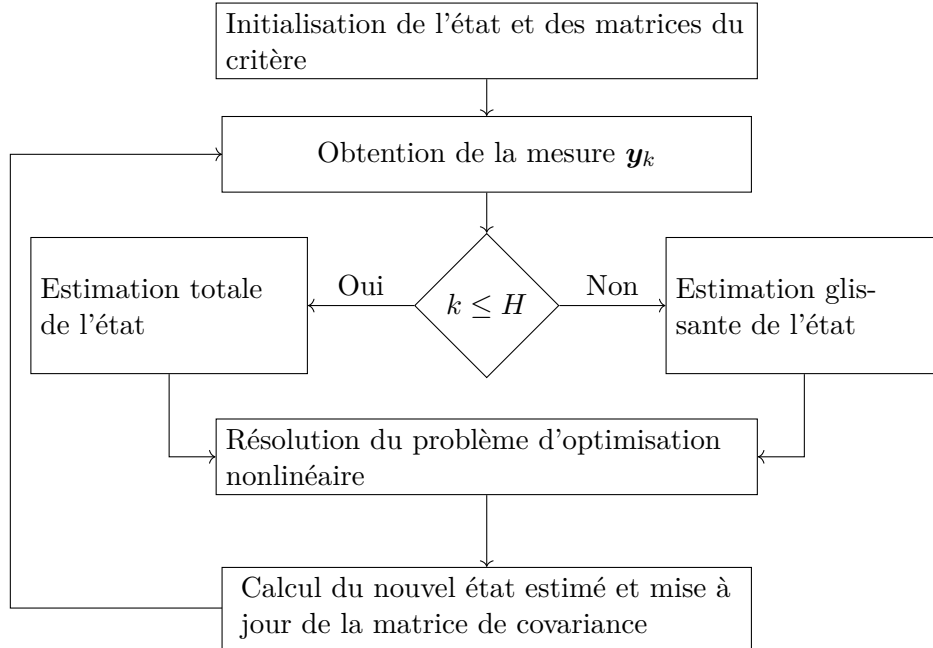


FIGURE 2.4 – Algorithme de l'estimateur à horizon glissant

Lorsque le système étudié est linéaire et n'est soumis à aucune contrainte, le développement précédent est exact et le coût terminal est exprimé analytiquement grâce à $\mathbf{\Pi}_k$, $\hat{\mathbf{x}}_k^{\text{mhe}}$ et l'équation (2.69). De plus, nous pouvons extraire le filtre de Kalman linéaire en considérant une longueur d'horizon $H = 1$. Dans ce cas, nous avons

$$J_k = \boldsymbol{\nu}_k^T \mathbf{R}_k^{-1} \boldsymbol{\nu}_k + \boldsymbol{\omega}_{k-1}^T \mathbf{Q}_{k-1}^{-1} \boldsymbol{\omega}_{k-1} + (\mathbf{x}_{k-1} - \hat{\mathbf{x}}_{k-1}^{\text{mhe}})^T \mathbf{\Pi}_k^{-1} (\mathbf{x}_{k-1} - \hat{\mathbf{x}}_{k-1}^{\text{mhe}}) \quad (2.71)$$

et en évaluant le minimum du critère pour $\boldsymbol{\omega}_{k-1}$ et $\mathbf{x}_{k-1}$ et en substituant par le modèle linéaire (2.42), nous obtenons le même résultat que (2.55a) pour le filtre de Kalman :

$$\hat{\mathbf{x}}_k = \mathbf{A}\hat{\mathbf{x}}_{k-1} + \mathbf{B}\mathbf{u}_{k-1} + \mathbf{A}\mathbf{\Pi}_{k-1}\mathbf{C}^T \left(\mathbf{R} + \mathbf{C}\mathbf{\Pi}_{k-1}\mathbf{C}^T \right)^{-1} (\mathbf{y}_k - \mathbf{C}\mathbf{A}\hat{\mathbf{x}}_{k-1}) \quad (2.72)$$

2.3.5 Estimateur avec retard de mesures

Dans plusieurs cas pratiques, un retard peut survenir entre le moment où la mesure est effectuée et l'instant de sa disponibilité. Le retard peut être dû au temps nécessaire pour une

analyse expérimentale ou pour un traitement de données. C'est un problème important que plusieurs recherches ont traité dans la littérature (Larsen et al., 1998).

Un système (2.57) a donc des sorties décalées dans le temps de n_r intervalles. L'incorporation de ces mesures ne peut se faire directement dans les équations du filtre de Kalman et des modifications doivent être effectuées. Soient les sorties additionnelles suivantes :

$$\mathbf{y}_k^* = \mathbf{h}^*(\mathbf{x}_r) + \boldsymbol{\nu}_k^* \quad (2.73)$$

où $r = k - n_r$ et $\boldsymbol{\nu}_k^* \sim \mathcal{N}(0, \mathbf{R}_k^*)$.

Le symbole $*$ fera référence aux retards dans cette section.

En considérant le filtre de Kalman classique, les mesures $\mathbf{y}_k^*$ devraient être incorporées à l'instant r . Cela causerait une correction dans l'estimation de l'état et une diminution de l'erreur de l'estimation. Le calcul de la matrice de gain étant dépendante de la matrice de covariance, toutes les estimations après r sont à recalculer.

À l'instant k , lorsque les mesures $\mathbf{y}_k^*$ sont disponibles, leur incorporation est effectuée par l'ajout de la quantité suivante :

$$\delta \hat{\mathbf{x}}_k = \mathbf{M}_* \mathbf{K}_r (\mathbf{y}_k^* - \mathbf{h}^*(\hat{\mathbf{x}}_r)) \quad (2.74)$$

la matrice $\mathbf{M}_*$ correspond à la matrice identité s'il n'y a pas de retard. Lorsque $n_r > 0$, $\mathbf{M}_*$ est obtenue par :

$$\mathbf{M}_* = \prod_{i=0}^{n_r-1} \left(\mathbf{I} - \mathbf{K}_{k-i}^* \mathbf{C}_{k-i} \right) \mathbf{A}_{k-i-1} \quad (2.75)$$

où les matrices de gain $\mathbf{K}_{k-i}^*$ sont calculées en utilisant les matrices de covariance corrigées à l'instant r par les covariances des mesures avec retard.

Dans le cas de l'estimation totale de l'état, l'incorporation de mesures avec délais est aisée car il n'y a aucune nécessité de recalculer $\boldsymbol{\Pi}_0$.

2.4 Conclusions

Les notions nécessaires pour la mise en œuvre de la D-RTO ont été abordées dans ce chapitre, à savoir : l'estimation des variables d'état non accessibles par la mesure, la formulation et la résolution d'un problème d'optimisation dynamique en le transformant en un problème d'optimisation statique. Ce dernier est résolu à l'aide d'une méthode de gradient calculé à l'aide de la méthode des sensibilités.

Nous avons présenté les observateurs suivant : le filtre de Kalman étendu et l'estimateur à

horizon glissant. Il permettent d'estimer l'état (et/ou les paramètres d'un système) à partir de sorties mesurées et seront utilisés par la suite pour estimer des grandeurs physiques.

Applications aux réacteurs de polymérisation

Greffage des polymères

Nous présentons dans ce chapitre, après une brève introduction sur le greffage des polymères, la mise en œuvre expérimentale de l’optimisation dynamique en temps-réel d’un procédé de recyclage de pneus. Le procédé consiste en un réacteur fermé dont le comportement est fortement non linéaire.

Le montage expérimental, les techniques d’analyse utilisés et le modèle mathématique pour la polymérisation radicalaire du styrène en présence de granulats de pneus sont décrits. Le but du modèle est de prédire le taux de conversion, les masses molaires des polymères ainsi que la quantité de monomère greffé sur les granulats. Une analyse d’estimabilité suivie d’une identification paramétrique est décrite en utilisant les données expérimentales recueillies dans (Yu, 2015). Le modèle identifié est ensuite utilisé pour décrire le comportement du procédé. Le développement du modèle n’a pas fait partie des travaux réalisés dans le cadre de ce travail, mais il a été adopté d’un autre travail pour servir en tant que cas d’étude, nous citons les travaux de Yu (2015) et de Daniela Carolina Florez Parra (Dont la thèse n’a pas été encore soutenue).

Plusieurs problèmes d’optimisation dynamique sont ensuite définis. Des simulations effectuées au préalable de la mise en œuvre de la D-RTO nous permettront de valider la méthodologie.

Enfin, nous décrivons le schéma de D-RTO mis en œuvre expérimentalement. Ces résultats sont donnés et comparés aux simulations numériques suivis d’une conclusion.

3.1 Description du procédé de polymérisation

3.1.1 Généralités

Le greffage des polymères est une opération qui consiste à fixer une chaîne M sur un squelette macromoléculaire ou un polymère P. Nous obtenons ainsi un copolymère greffé noté poly(M-g-P) où la lettre « g » représente le lien entre les deux chaînes. La figure (3.1) montre comment

les chaînes greffées d'une espèce M sont liées par des liaisons covalentes à une espèce P.

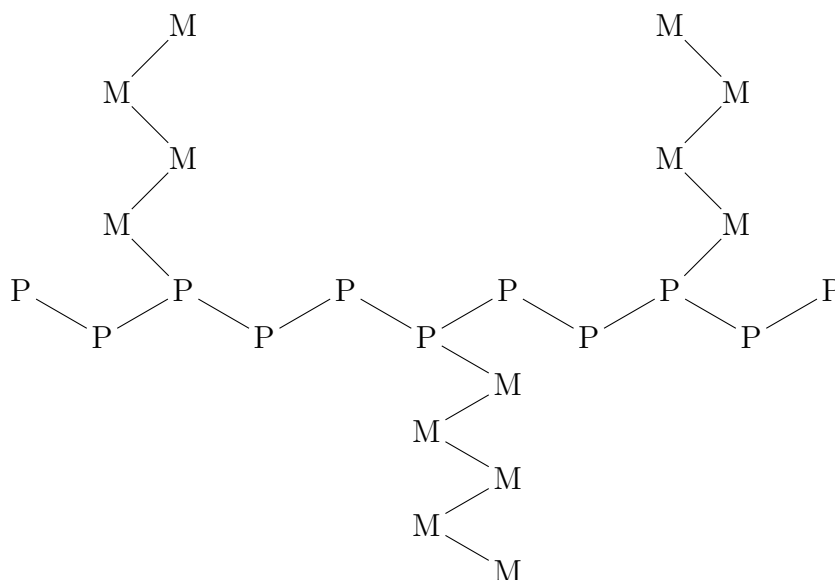


FIGURE 3.1 – Molécule résultante du greffage des polymères

La réaction de greffage des polymères par radicaux libres est connue et plusieurs auteurs se sont intéressés à sa cinétique (Coiai et al., 2006; Huang et Sundberg, 1995a). Lors d'une réaction de greffage de polymères, un monomère, noté M, est greffé sur une molécule d'un polymère P et généralement, le produit obtenu contient les trois espèces suivantes :

1. L'homopolymère M qui résulte de l'homopolymérisation de M.
2. L'homopolymère P qui n'a pas été attaqué par des radicaux libres.
3. Le copolymère poly(M-g-P) qui est constitué en partie du polymère P constituant la structure du polymère et d'une deuxième partie liée au polymère M.

3.1.2 Cas du greffage du styrène sur des granulats de pneus

Dans le domaine du recyclage de pneus usagés, les machines de broyage transforment les pneus en granulats de caoutchouc, utilisés ensuite dans les sols souples des aires de jeux, dans les terrains de sport synthétiques, ou encore dans les enrobés routiers, etc.

Le granulat (ou la poudrette) de pneus (ou GDP) est généralement recyclé en tant que matière thermoplastique ou encore en tant que matière élastomère. Cependant, son incorporation dans des matrices polymères peut dégrader les propriétés d'intérêt du produit ainsi obtenu. Ceci est principalement dû à la mauvaise adhésion entre la poudrette de pneus et les matrices de polymère.

Pour pallier ce problème, le principe de greffage des polymères permet de directement «

coller » des chaînes polymères sur les molécules composant la poudrette. Nous dirons que la molécule est attachée ou greffée.

L'utilisation d'un monomère, le styrène dans notre cas d'étude, permet de modifier les propriétés surfaciques de la poudrette et ainsi d'améliorer l'adhésion entre ces derniers (Yu, 2015).

Concernant l'homopolymérisation du styrène, les premiers travaux de modélisation de la réaction de polymérisation par radicaux libres ont été effectués dans les années soixante (Hamielec et al., 1967). Plusieurs auteurs, dont Kotoulas et al. (2003), ont proposé un modèle introduisant des initiations chimique et thermique. Kotoulas et al. (2003) ont également étudié l'effet de gel. Cet effet, provoqué par l'augmentation de la viscosité, agit sur les valeurs des constantes cinétiques des réactions que ce soit d'initiation, de propagation ou de terminaison.

Plus récemment, les auteurs Woloszyn et McAuley (2011); Woloszyn et al. (2013) ont développé un modèle mathématique décrivant la polymérisation du styrène en présence de différents amorceurs : le peroxyde de dicumyle (DCP) pour des températures comprises entre 100 et 150°C et le peroxyde de benzoyle (BPO) pour des températures comprises entre 70 et 90°C.

D'autre part, la polymérisation par greffage du styrène a été étudiée par plusieurs chercheurs. Citons (Manaresi et al., 1975) qui ont étudié le greffage du styrène avec du polybutadiène (2-9% en poids) en présence de DCP (0.1-0.3 % en poids) à 100°C. Ils ont montré que l'efficacité de greffage, correspondant à la proportion de styrène se greffant au polymère, était indépendante de la concentration en DCP mais qu'elle augmentait avec la quantité de polymère.

Quatre réactions ont lieu lors de cette polymérisation : la réaction d'initiation, de propagation, de terminaison et de transfert de chaînes. La présence de la poudrette influence les cinétiques de toutes ces réactions.

Dans ce contexte, des travaux (Brydon et al., 1974) et (Cameron et Qureshi, 1980) ont été menés pour étudier la polymérisation par greffage du styrène sur du polybutadiène dans une solution de benzène à 60°C avec du peroxyde de benzoyle comme initiateur. Ils ont proposé un mécanisme de polymérisation par greffage initié par des radicaux primaires et ont constaté que la vitesse de réaction du radical primaire sur les molécules du monomère (styrène) était légèrement supérieure à celle attaquant le polymère (polybutadiène).

Manaresi et al. (1975) ont étudié le greffage du styrène sur du polybutadiène à 100°C en utilisant du peroxyde de α -dicumyle comme initiateur. Ils ont également proposé un mécanisme réactionnel et ont suggéré que le greffage était susceptible de se produire par attaque radicalaire sur le polybutadiène.

Des études fondamentales sont décrites par Huang et Sundberg (1995a) et Huang et Sundberg (1995b). Leurs travaux fournissent un modèle et des données sur la cinétique de la poly-

mérisation.

Plus récemment, Woloszyn et al. (2013) ont estimé les paramètres d'un modèle décrivant l'homopolymérisation du styrène à des températures industrielles (90-170°C) et ce à l'aide de données issues de la littérature.

3.2 Dispositif expérimental et techniques de mesures

Nous avons réalisé le greffage du styrène dans les poudrettes de pneus en suivant les étapes expérimentales décrites ci-dessous et illustrées sur le schéma de la figure (3.2) :

1. Le styrène est mis dans un bécher puis mélangé aux amorceurs : le DCP et le BPO. La solution est mélangée pendant 30 minutes à température ambiante.
2. Le GDP est mélangé à la solution au goutte-à-goutte.
3. Le mélange réactionnel est introduit dans un réacteur fermé, équipé d'un système d'agitation, d'une sonde de température et d'un condenseur à reflux. Le montage expérimental (réacteur + son environnement) est décrit sur la figure (3.3).

Lorsque la viscosité augmente, le mélange réactionnel nécessite un échange thermique entre la paroi et le centre de la cuve du réacteur. L'agitateur consiste en une pale ancre (voir la figure (3.4)) dont la vitesse d'utilisation a été d'environ 20 tr/min.

4. Le volume réactionnel est ensuite chauffé grâce à la double enveloppe du réacteur qui contient un fluide caloporteur (huile). Nous considérons que le temps initial $t = 0$ correspond à l'instant où le mélange réactionnel atteint la première température calculée. La réaction de polymérisation commence certainement avant, mais sera considérée négligée.

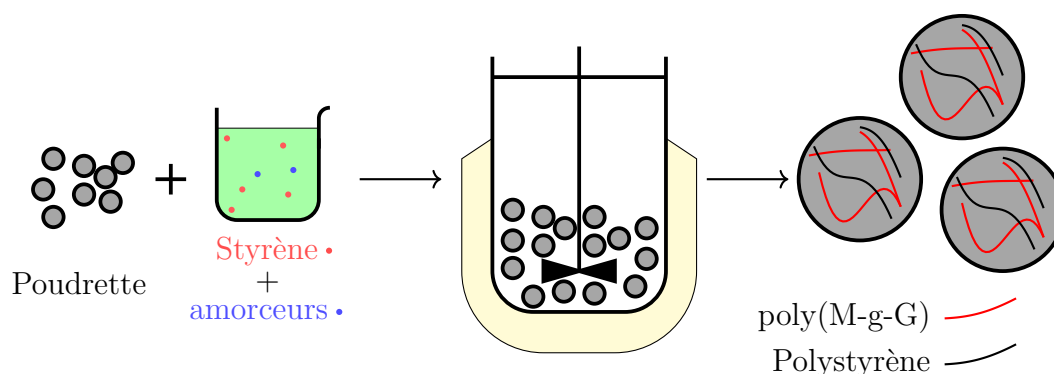


FIGURE 3.2 – Polymérisation du styrène en présence de granulates de pneus



FIGURE 3.3 – Photographie du montage expérimental pour le greffage des polymères

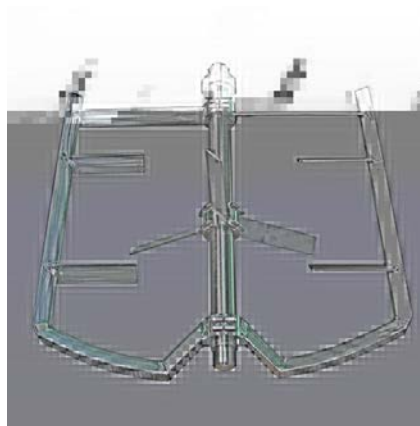


FIGURE 3.4 – Hélice pour agitateur de type pale ancre

3.2.1 Réactifs chimiques

Les granulats de pneus proviennent de l'entreprise « REGENE ». Ils ont été obtenus par un procédé de broyage par cryogénie. Le diamètre maximum des particules est de 0,8mm.

Le styrène, le peroxyde de benzoyle (BPO), le peroxyde de dicumyle (DCP) ainsi que l'hydroquinone (HQ) utilisés ont une pureté supérieure à 99% et ont été acheté de Sigma-Aldrich.

3.2.2 Extracteur de Soxhlet et mesure de l'efficacité de greffage

L'appareil de Soxhlet permet de faire une extraction par solvant d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide. Le chloroforme a été utilisé comme solvant pour dissoudre l'homopolymère (le polystyrène libre). Une photo de l'appareil utilisé est montrée sur la figure (3.5) Le polystyrène libre et l'hydroquinone sont solubles dans le chloroforme. À l'inverse, le GDP et le polystyrène greffé y sont insolubles. Une durée de 6 heures est nécessaire pour l'extraction (Yu, 2015).



FIGURE 3.5 – Extracteur de Soxhlet

L'efficacité de greffage, que nous noterons GE , représente le rapport entre la quantité de polystyrène greffé et la quantité totale de polystyrène synthétisé. L'extracteur de Soxhlet permet de séparer le polystyrène libre de l'échantillon. Ce dernier est mis dans un filtre permettant

d'enlever le solvant. Un bilan massique (entre avant et après l'extraction) permet le calcul de cette efficacité, moyennant la connaissance du taux de conversion.

3.2.3 Mesure du taux de conversion

Le taux de conversion représente la quantité totale de styrène ayant polymérisé et donc qui a été consommé. Sa mesure est effectuée par gravimétrie.

La masse de l'échantillon est mesurée. Il est ensuite mélangé à une masse connue d'hydroquinone en solution à 2 g.l^{-1} de manière à arrêter la réaction de polymérisation. Le système non polymérisé est évaporé. Le mélange est maintenu à une température de 170°C pendant 15 minutes. Le styrène qui n'a pas polymérisé s'évapore et nous obtenons un mélange de polymères greffé et libre, de GDP et de HQ.

Une seconde mesure de la masse permet de connaître la quantité de styrène évaporé et d'en déduire le taux de conversion.

3.3 Modélisation du greffage du styrène sur des granulats de pneus

Nous présentons dans cette section les différents éléments de modélisation considérés pour la prédiction de la réaction de greffage des polymères. Les équations du modèle sont décrites dans le cas d'un réacteur fermé; une analyse d'estimabilité suivie d'une identification paramétrique sont effectuées et les résultats du modèle sont comparés à des mesures expérimentales.

Le modèle cinétique prend en compte une initiation chimique (par l'introduction d'un ou plusieurs amorceurs) et d'une initiation thermique. Cette dernière comprend la dimérisation de Diels-Alder qui est une réaction réversible, la formation de radicaux (réaction du produit de Diels-Alder avec une molécule de styrène) et la formation de trimères inertes. De plus, tout comme dans (Kotoulas et al., 2003), un modèle de volume libre décrit la variation des constantes cinétiques de terminaison et de propagation ainsi que de l'efficacité des amorceurs en fonction de l'avancement de la réaction.

Les prédictions du modèle seront utiles pour la suite de l'étude que ce soit pour la résolution d'un problème d'optimisation dynamique ou de la mise en œuvre d'observateur pour l'estimation de l'état du système.

3.3.1 Mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel général pour le greffage du styrène par radicaux libres et en solution est décrit ci-dessous. Deux amorceurs sont utilisés pour initier la réaction : le peroxyde de benzoyle (BPO) et le peroxyde de dicumyle (DCP). Leur usage a deux objectifs :

- amorcer la polymérisation classique du styrène ;
- attaquer le radical dérivé de l’amorceur sur le GDP pour produire un site radicalaire où la polymérisation par greffage peut avoir lieu.

Lors de la polymérisation du styrène dans une particule de GDP, le monomère est greffé sur une molécule de polymère et deux types de polymérisation peuvent avoir lieu :

1. L’homopolymérisation du styrène, qui produit des chaînes de polystyrène (PS) non attachées aux particules de GDP, dit PS libre.
2. La polymérisation par greffage du styrène avec une chaîne de GDP, qui produit du PS attaché au GDP, dit GDP-g-PS

Les réactions mises en jeu lors du greffage des polymères par radicaux libres sont expliquées dans la partie suivante.

Décomposition thermique des amorceurs

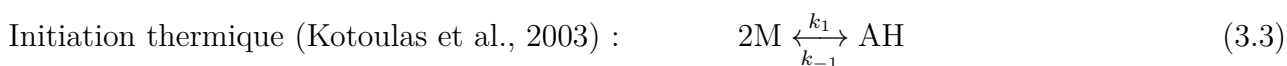
Les molécules des initiateurs ou amorceurs sont symétriques et se décomposent en deux espèces radicalaires identiques. Lors de leur décomposition thermique, comme indique la réaction (3.1), nous supposons que l’amorceur I se dissocie thermiquement en deux radicaux primaires PR, avec un coefficient de vitesse k_d .



où f est un facteur d’efficacité de l’amorceur. Il désigne la probabilité qu’a un radical primaire de réagir avec un monomère ou d’autres espèces réactives plutôt que de se combiner avec un autre radical primaire et de former un produit inerte qui ne participe plus à la réaction.

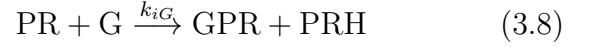
Amorçage de la polymérisation

Les réactions donnant des sites actifs où peuvent s’effectuer une réaction de polymérisation sont données par :





Initiation radicalaire sur le GDP :

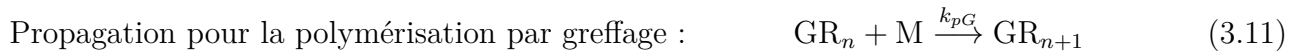


où la dimérisation réversible de Diels-Alder du styrène conduit au 1-phényl-1,2,3,9-tétrahydro-naphtalène (AH). Ce dernier, en se combinant avec un styrène (M), forme un styryle (MR) et un radical 1-phényltérétralyle (AR). De plus, le MR et le AR peuvent encore produire des chaînes polymères.

Enfin, la réaction du AH avec du styrène peut donner un trimère (polymère mort composé de trois monomères D₃) (Kotoulas et al., 2003; Yu, 2015).

Réactions de propagation

Les chaînes libres et greffées sont supposées participer à des réactions de propagation. Elles consistent en l'addition d'un radical libre sur une double liaison. De plus, les additions se produisent de manière successive. Elles surviennent de manière classique, pour l'homopolymère et pour le polymère greffé.



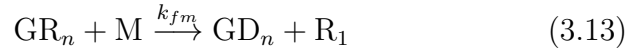
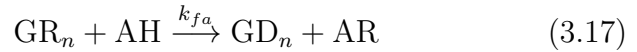
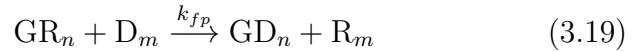
où k_p est la constante de vitesse de propagation pour l'homopolymérisation et k_{pG} est la constante de vitesse de propagation pour la polymérisation par greffage. La valeur de k_{pG} devrait être plus faible que k_p puisque la partie greffée est supposée avoir une mobilité réduite.

Réactions de transfert de chaîne

Les chaînes polymères en croissance sont transférées vers d'autres molécules de monomère et de GDP. Les réactions de transfert de chaîne influent généralement peu sur la vitesse de polymérisation mais affectent grandement les résultats obtenus pour les masses molaires. Certains auteurs mettent en doute leurs validités pour le système actuel mais les utilisent tout de même dans leurs modèles (Woloszyn et al., 2013). Seules les réactions de transfert de chaînes vers le polymère greffé sont considérées comme négligeables (Yu, 2015).

La réaction (3.20) est une réaction de scission de chaîne impliquant un radical primaire. Cette réaction peut influencer les valeurs obtenues pour les masses molaires du polymère et ce principalement dans les cas où le mélange réactionnel est maintenu à des températures relativement élevées. Ce cas est fréquent pour assurer un taux de conversion élevé.

Les réactions de transfert de chaînes considérées sont présentées ci-dessous :

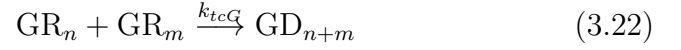
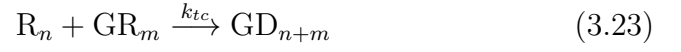


Ces réactions ont lieu entre les chaînes de polymères (libre et greffé), mais aussi entre les chaînes polymères et d'autres espèces mises en jeu. Les valeurs des constantes cinétiques (k_{fm} , k_{fg} , k_{fa} , etc.) peuvent drastiquement varier d'une réaction à une autre, étant donné les différences entre les espèces mises en jeu.

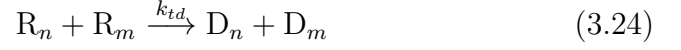
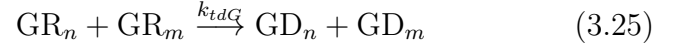
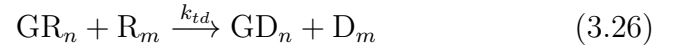
Réactions de terminaison

Les réactions de terminaison se font entre deux radicaux réagissant soit par recombinaison, soit par dismutation, soit avec un radical primaire. Dans le premier cas, une liaison est formée entre deux radicaux, la molécule résultante étant la somme de ces deux dernières. Dans le deuxième cas, les chaînes de polymère sont saturées, aucune modification de taille n'est constatée. Dans le troisième cas, les chaînes de polymère réagissent avec un radical primaire issu de la décomposition des amorceurs.





Terminaison par dismutation :



Terminaison par radicaux primaires :



Dans le schéma cinétique ci-dessus, les lettres R_n et GR_n symbolisent les chaînes de polymères vivantes du polymère libre et greffé respectivement. De façon similaire, les lettres D_n et GD_n symbolisent les chaînes de polymères mortes du polymère libre et greffé respectivement. L'indice n représente le degré de polymérisation du monomère.

La vitesse de production des chaînes polymères peut être obtenue en combinant les réactions chimiques du mécanisme réactionnel considéré. Cela permet donc de décrire la consommation et la création des différentes chaînes polymères c'est-à-dire la vitesse d'apparition et de disparition des chaînes greffées et libres.

Sur la base de ce schéma cinétique, comprenant les différentes espèces mises en jeu dans le réacteur, un modèle phénoménologique peut être établi.

3.3.2 Équations du modèle

Deux amorceurs sont utilisés afin de réduire le temps de réaction et d'augmenter la conversion du monomère. Le peroxyde de benzoyle (BPO) est connu pour former des liaisons chimiques entre le caoutchouc et le polystyrène (Coiai et al., 2006) en plus de se décomposer à de faibles températures.

À l'inverse, le peroxyde de dicumyl (DCP) est un amorceur ayant une faible activité et se décompose à de fortes températures. Par conséquent, la réaction chimique est réalisée avec du BPO et du DCP en tant que mélange d'amorceurs. Les résultats de (Yu, 2015) indiquent que le DCP est un amorceur légèrement plus efficace que le BPO pour la réaction de greffage du styrène sur le GDP à haute température.

3.3.2.1 Générations des chaînes polymères

La génération de chaînes de polymères vivantes et mortes, qu'elles soient greffées ou libres, peut être obtenue à partir du schéma cinétique décrit précédemment (Keramopoulos et Kiparrissides, 2002).

Ainsi, sur la base de ce dernier, les vitesses de réaction des différentes espèces de chaînes polymères de taille n peuvent être déduites :

— Chaînes polymères libres vivantes, R_n

$$\begin{aligned}
 r_{R_n} = & \left[k_{i1}[\text{PR}][\text{M}] + k_{fm}[\text{M}] \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m + \sum_{m=1}^{\infty} \text{GR}_m \right) \right] \delta(n-1) + \\
 & k_A[\text{AR}][\text{M}] \delta(n-3) + k_B[\text{MR}][\text{M}] \delta(n-2) + k_p(R_{n-1} - R_n)[\text{M}] \\
 & - (k_{fm}[\text{M}] + k_{fg}[\text{G}] + k_{fa}[\text{AH}]) R_n + k_S[\text{PR}] \sum_{m=n+1}^{\infty} \left(\frac{2}{m-1} D_m \right) \\
 & - (k_{tc} + k_{td}) R_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m - (k_{tc} + k_{td}) R_n \sum_{m=1}^{\infty} \text{GR}_m - k_{tpr}[\text{PR}] R_n
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

— Chaînes polymères libres mortes, D_n

$$\begin{aligned}
 r_{D_n} = & k_C[\text{AH}][\text{M}] \delta(n-3) + (k_{fm}[\text{M}] + k_{fg}[\text{G}] + k_{fa}[\text{AH}]) R_n \\
 & - k_S[\text{PR}] (n-1) D_n + k_S[\text{PR}] \sum_{m=n+1}^{\infty} \left(\frac{2}{m-1} D_m \right) \\
 & + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} + k_{td} R_n \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m + \sum_{m=1}^{\infty} \text{GR}_m \right) + k_{tpr} R_n [\text{PR}]
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

— Chaînes polymères greffées vivantes, GR_n

$$\begin{aligned}
 r_{\text{GR}_n} = & k_{i2}[\text{GPR}][\text{M}] \delta(n-1) + k_{pG}(\text{GR}_{n-1} - \text{GR}_n)[\text{M}] \\
 & - (k_{fm}[\text{M}] + k_{fg}[\text{G}] + k_{fa}[\text{AH}]) \text{GR}_n - (k_{tcG} + k_{tdG}) \text{GR}_n \sum_{m=1}^{\infty} \text{GR}_m \\
 & - (k_{tc} + k_{td}) \text{GR}_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m - k_{tpr}[\text{PR}] \text{GR}_n
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

— Chaînes polymères greffées mortes, GD_n

$$r_{\text{GD}_n} = (k_{fm}[\text{M}] + k_{fg}[\text{G}] + k_{fa}[\text{AH}]) \text{GR}_n + \frac{k_{tcG}}{2} \sum_{m=1}^{n-1} \text{GR}_m \text{GR}_{n-m} \tag{3.32}$$

$$+ k_{tdG}GR_n \sum_{m=1}^{\infty} GR_m + k_{td}GR_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m + k_{tc} \sum_{m=1}^{\infty} GR_m R_{n-m} + k_{tpr}GR_n[PR]$$

où $\delta(n)$ représente le symbole de Kronecker défini comme suit :

$$\delta(n-i) = \begin{cases} 1 & \text{si } n = i \\ 0 & \text{si } n \neq i \end{cases} \quad (3.33)$$

Un bilan de matière appliqué aux différentes espèces aboutit généralement à un système infini d'équations différentielles. Pour résoudre ce problème, plusieurs techniques mathématiques existent (Verros et al., 2005).

Dans la présente étude, la méthode des moments est utilisée pour reformuler le système *infini* en un système différentiel fini qui peut être facilement résolu. Cette méthode est basée sur une représentation statistique des propriétés molaires moyennes du polymère. Les moments sont définis, pour les chaînes de polymères comme suit :

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \quad (3.34a)$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k D_n \quad (3.34b)$$

$$\nu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k GR_n \quad (3.34c)$$

$$\xi_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k GD_n \quad (3.34d)$$

Sur la base du schéma cinétique décrit précédemment, un modèle du réacteur batch de greffage peut être établi. Le réacteur est supposé isotherme et parfaitement agité. Le terme $[e]$ correspondra à la concentration de l'espèce e . Ci-dessous le modèle du réacteur batch de greffage utilisé :

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[I])}{dt} = -k_d[I] \quad (3.35a)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V[M])}{dt} = r_M = & 2k_{-1}[AH] - 2k_1[M]^2 - (k_{i1}[PR] + k_2[AH] + k_A[AR] \\ & + k_B[MR] + k_C[AH] + k_{i2}[GPR] + k_{fm}(\lambda_0 + \nu_0) + k_p\lambda_0 + k_{pG}\nu_0) [M] \end{aligned} \quad (3.35b)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[PR])}{dt} = 2fk_d[I] - (k_{i1}[M] + k_{iG}[G] + k_s\mu_0 + k_{tpr}(\lambda_0 + \nu_0))[PR] \quad (3.35c)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[GPR])}{dt} = k_{iG}[PR][G] - k_{i2}[GPR][M] + k_{fg}(\lambda_0 + \nu_0)[G] \quad (3.35d)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[AH])}{dt} = k_1[M]^2 - k_{-1}[AH] - \left((k_2 + k_c)[M] + k_{fa}(\lambda_0 + \nu_0) \right) [AH] \quad (3.35e)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[MR])}{dt} = k_2[AH][M] - k_B[MR][M] \quad (3.35f)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[AR])}{dt} = k_2[AH][M] - k_A[AR][M] + k_{fa}(\lambda_0 + \nu_0)[AH] \quad (3.35g)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_k)}{dt} = k_{i1}[PR][M] + k_{fm}[M](\lambda_0 + \nu_0) + 3^k k_A[AR][M] + 2^k k_B[MR][M] \quad (3.35h)$$

$$+ k_p[M] \left(\sum_{j=0}^k \binom{k}{j} \lambda_j - \lambda_k \right) - \left(k_{fm}[M] + k_{fg}[G] + k_{fa}[AH] \right) \lambda_k$$

$$+ 2k_S[PR]T_1 - (k_{tc} + k_{td})\lambda_k(\lambda_0 + \nu_0) - k_{tpr}[PR]\lambda_k$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_k)}{dt} = 3^k k_c[AH][M] + \left(k_{fm}[M] + k_{fg}[G] + k_{fa}[AH] \right) \lambda_k \quad (3.35i)$$

$$- k_S[PR](\mu_{k+1} - \mu_k) + 2k_S[PR]T_1 + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} \lambda_j \lambda_{k-j}$$

$$+ k_{td}(\lambda_0 + \nu_0)\lambda_k + k_{tpr}[PR]\lambda_k$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\nu_k)}{dt} = k_{i2}[GPR][M] + k_{pG}[M] \left(\sum_{j=0}^k \binom{k}{j} \nu_j - \nu_k \right) - k_{tpr}[PR]\nu_k \quad (3.35j)$$

$$- \left(k_{fm}[M] + k_{fg}[G] + k_{fa}[AH] \right) \nu_k$$

$$- (k_{tcG} + k_{tdG})\nu_k\nu_0 - (k_{tc} + k_{td})\nu_k\lambda_0$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\xi_k)}{dt} = \left(k_{fm}[M] + k_{fg}[G] + k_{fa}[AH] \right) \nu_k + k_{tdG}\nu_k\nu_0 + k_{td}\nu_k\lambda_0 \quad (3.35k)$$

$$+ \frac{k_{tcG}}{2} \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} \nu_j \nu_{k-j} + k_{tcG} \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} \nu_j \lambda_{k-j} + k_{tpr}[PR]\nu_k$$

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = r_M \left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_p} \right) M_m \quad (3.35l)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[G])}{dt} = -k_{iG}[G][PR] - k_{fg}[G](\lambda_0 + \nu_0) \quad (3.35m)$$

où le terme T_1 correspond à l'expression :

$$T_1 = \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} \frac{B_j}{k-j+1} \mu_{k-j} \quad (3.36)$$

où $\binom{n}{m}$ désigne le nombre de combinaisons possibles dans un ensemble de n individus en

groupes de m individus définis comme :

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (3.37)$$

et B_j sont les nombres de la série de Bernoulli (c.à.d., $B_0 = 1$, $B_1 = -\frac{1}{2}$, $B_2 = \frac{1}{6}$, etc.).

Enfin, la technique de Hulburt et Katz (1964) a été appliquée afin de fermer le problème, c'est-à-dire approximer μ_3 nécessaire pour l'intégration (3.35i). Cette approximation est donnée par :

$$\mu_3 = \frac{\mu_2}{\mu_0\mu_1} (2\mu_0\mu_2 - \mu_1^2) \quad (3.38)$$

La concentration initiale de AH est calculée sur la base de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (Woloszyn et al., 2013) et les conditions initiales peuvent s'écrire :

$$[I]_{t=0} = [I]_0 \quad (3.39)$$

$$[M]_{t=0} = [M]_0 = \frac{m_M}{V_0 M_m} \quad (3.40)$$

$$[AH]_{t=0} = \frac{k_1 ([M]_0)^2}{k_{-1} + k_i [M]_0} \quad (3.41)$$

$$V(0) = V_0 \quad (3.42)$$

$$[G]_{t=0} = [G]_0 = \frac{m_{GDP}}{V_0 M_{GDP}} \quad (3.43)$$

Les variables restantes sont initialement nulles.

Les variables m_{GDP} et m_M représentent les masses initiales de GDP et de monomère respectivement. V_0 représente le volume initial du système réactionnel.

Le terme de concentration $[G]$, décrit dans l'équation (3.35m), représente la concentration en site actif de la poudrette de pneus pouvant être amorcée par des radicaux libres. Ces sites sont généralement des doubles liaisons comme montré sur la figure (3.6).

3.3.2.2 Modèle de diffusion

Un autre point à prendre en compte est l'augmentation de la viscosité du système réactionnel due à la transformation du monomère en polymère. La mobilité des macromolécules et, éventuellement (à des taux de conversion très élevés) des molécules plus petites, est considérablement réduite, affectant ainsi la cinétique des réactions (Marten et Hamielec, 1982).

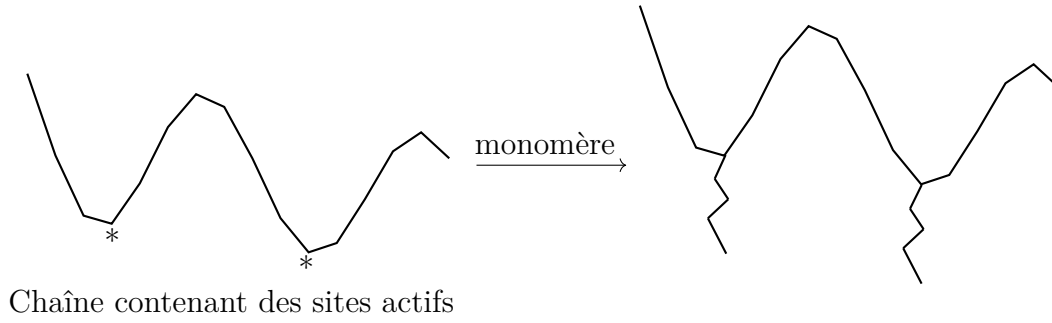


FIGURE 3.6 – Greffage de chaînes sur des sites actifs

Les équations présentées ensuite amènent les paramètres cinétiques k_{tc} , k_{td} , k_p , et f , utilisés dans les simulations, à changer lorsque le volume libre total disponible dans le système diminue. Les équations décrivant l'évolution des cinétiques de réactions sont décrites ci-dessous (Woloszyn et al., 2013) :

Première phase :

Initialement, lorsque le volume libre est important et que la viscosité est faible, toutes les molécules diffusent librement et les réactions sont limitées chimiquement. Dans cette première étape de la polymérisation, les réactions de terminaison sont légèrement influencées par l'augmentation de la viscosité comme indiqué dans l'équation suivante :

$$k_{t,seg} = k_{t0}(1 + \delta_c C_p M_m) \quad (3.44)$$

où C_p représente la concentration de polystyrène libre dans le système réactionnel et $k_{t,seg}$ à la nouvelle valeur de la constante de terminaison que ce soit par recombinaison, par dismutation ou par radicaux libres.

Deuxième phase :

La deuxième étape de la polymérisation commence lorsque la terminaison devient contrôlée par la diffusion. La viscosité croissante et la diminution du volume libre entravent la diffusion des chaînes polymères, ce qui entraîne des vitesses de terminaison nettement inférieures après un point critique c'est-à-dire lorsque K calculé à partir de l'équation (3.45) atteint la valeur critique de K_{cr} calculée à l'aide de l'équation (3.46).

$$K = \overline{M}_w^{0.5} e^{\frac{A}{V_f}} \quad (3.45)$$

$$K_{cr} = A_{cr} e^{\frac{E_{cr}}{RT}} \quad (3.46)$$

$$V_f = [0.025 + \alpha_p(T - T_{gp})] \frac{V_p}{V_t} + [0.025 + \alpha_m(T - T_{gm})] \frac{V_m}{V_t} \quad (3.47)$$

Les constantes cinétiques de terminaison sont modifiées de la manière suivante :

$$k_T = k_{t0} \left(\frac{\overline{M}_{w,cr}}{\overline{M}_w} \right)^n e^{-\left[A \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,cr}} \right) \right]} \quad (3.48)$$

$$k_{t,rd} = k_{t,rd,min} X + k_{t,rd,max} (1 - X) \quad (3.49)$$

$$k_{t,rd,min} = A_{min} k_{p,eff} [M] \quad (3.50)$$

$$k_{t,rd,max} = A_{max} k_{p,eff} [M] \quad (3.51)$$

$$A_{min} = \frac{4}{3} \pi a^2 \sigma^{1/2} \quad (3.52)$$

$$A_{max} = \frac{8}{3} \pi a^3 j_c^{1/2} \quad (3.53)$$

$$k_{t,eff} = \left(\frac{1}{k_{t,seg}} + \frac{1}{k_T} \right)^{-1} + k_{t,rd} \quad (3.54)$$

Troisième phase :

La troisième étape de la polymérisation commence lorsque la diffusion de petites molécules est significativement entravée c'est-à-dire lorsque le volume libre disponible calculé à l'aide de l'équation (3.47) atteint une valeur critique obtenue à partir de l'équation (3.55). À ce stade, la propagation et le transfert de chaîne vers le AH deviennent contrôlés par la diffusion.

$$V_{f,crm} = V_{f,crmo} e^{\frac{-E_{crm}}{RT}} \quad (3.55)$$

$$k_{p,eff} = k_{po} e^{-B \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,crm}} \right)} \quad (3.56)$$

Quatrième phase :

Dans la phase finale, la viscosité du système augmente à un niveau suffisamment élevé pour inhiber la diffusion des radicaux primaires, réduisant ainsi l'efficacité de l'amorceur. Cette étape est négligée de sorte que son efficacité reste constante, cependant des corrections ont été proposé par les auteurs Woloszyn et al. (2013) :

$$C_{rRatio} = \frac{V_{f,creff}}{V_{f,crm}} \quad (3.57a)$$

$$f_{i,eff} = f_{0i} \exp \left[-C \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,creff}} \right) \right] \quad (3.57b)$$

3.3.2.3 Propriétés physico-chimiques

À partir des moments μ_0, μ_1 et μ_2 nous pouvons calculer les masses molaires moyennes en nombre et en poids du polymère libre :

$$\overline{M}_n = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} M_m \approx \frac{\mu_1}{\mu_0} M_m \quad (3.58)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} M_m \approx \frac{\mu_2}{\mu_1} M_m \quad (3.59)$$

Similairement, à partir des variables ξ_0, ξ_1 et ξ_2 nous pouvons calculer les masses molaires moyennes en nombre et en poids du polymère greffé :

$$\overline{M}_{gn} = \frac{\xi_1 + \nu_1}{\xi_0 + \nu_0} M_m \approx \frac{\xi_1}{\xi_0} M_m \quad (3.60)$$

$$\overline{M}_{gw} = \frac{\xi_2 + \nu_2}{\xi_1 + \nu_1} M_m \approx \frac{\xi_2}{\xi_1} M_m \quad (3.61)$$

Le taux de conversion du monomère, noté X est donné par

$$X = \frac{V_0[M]_0 - V[M]}{V_0[M]_0} \quad (3.62)$$

L'efficacité de greffage du monomère, notée GE représente le rapport entre la quantité de styrène qui a polymérisé par greffage et la quantité totale de styrène qui a polymérisé :

$$GE = \frac{\xi_1}{\xi_1 + \mu_1} \quad (3.63)$$

3.3.2.4 Description des paramètres du modèle

Afin de simplifier les notations, le vecteur $\mathbf{x}$ fera référence aux variables d'état du système :

$$\mathbf{x} = \left([\text{I}_{\text{BPO}}], [\text{I}_{\text{DCP}}], [\text{M}], [\text{PR}], [\text{GPR}], [\text{AH}], [\text{MR}], [\text{AR}], \lambda_0, \mu_0, \nu_0, \xi_0, \lambda_1, \mu_1, \nu_1, \xi_1 \lambda_2, \mu_2, \nu_2, \xi_2, V, [\text{G}] \right)^T \quad (3.64)$$

De plus, le vecteur $\boldsymbol{\theta}$ fera référence aux paramètres du système (constante cinétique, énergie d'activation, etc.). Ainsi, nous pouvons résumer le modèle (3.35) par l'équation :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_g(\mathbf{x}, T, \boldsymbol{\theta}) \quad (3.65)$$

Les valeurs nominales de $\boldsymbol{\theta}$ peuvent être trouvées dans la littérature. Citons par exemples (Woloszyn et McAuley, 2011) et (Woloszyn et al., 2013) qui ont développé un modèle décrivant la polymérisation radicalaire du styrène. Ils ont étudié sa polymérisation par radicaux libres et ce en présence des amorceurs : le DCP, à des températures allant de 100 à 150°C ainsi que le BPO, à des températures allant de 70 à 90°C.

Les constantes physiques présentes dans le modèle ainsi que leurs valeurs sont résumées dans le tableau (3.1). Les valeurs des différents paramètres du modèle ainsi que leurs références et une brève description sont présentées dans le tableau (3.2). Les constantes cinétiques sont supposées suivre la loi d'Arrhenius.

Tableau 3.1 – Valeurs des grandeurs physiques dans le modèle

Grandeur	Définition	Valeur	Unité
M_m	Masse molaire du styrène	104.15	g.mol^{-1}
R	Constante universelle des gaz parfaits	1.987	$\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
d_m	Densité du styrène	$923.6 - 0.887 \times (T - 273.15)$	kg.l^{-1}
d_p	Densité du polystyrène	$1.085 - 0.0605 \times (T - 273.15)$	kg.l^{-1}
T_{gm}	Température de transition vitreuse du styrène	185	K
T_{gp}	Température de transition vitreuse du polystyrène	378	K
α_m	Coefficient de l'expansion thermique du styrène	1×10^{-3}	K^{-1}
α_p	Coefficient de l'expansion thermique du polystyrène	4.8×10^{-4}	K^{-1}

Une autre hypothèse est faite sur les constantes cinétiques k_{pG} , k_{tcG} et k_{tdG} : leurs valeurs devraient être plus faibles que k_p , k_{tc} et k_{td} respectivement, cela est due à un manque de mobilité des chaînes greffées par rapport à celles qui sont libres.

Tableau 3.2 – Valeurs nominales des paramètres du modèle

n°	Paramètre	Valeur	Unité	Description	Réf
θ_1	f	0.7	-	Facteur d'efficacité de l'amorceur.	(Yu, 2015)
θ_2	k_{d_0} (BPO)	6.94×10^{13}	s^{-1}	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de décomposition du BPO.	(Woloszyn et al., 2013)

Suite sur la page suivante

TABLE 3.2 Valeurs nominales des paramètres du modèle – Suite

n°	Paramètre	Valeur	Unité	Description	Réf
θ_3	E_{dBPO}	29.19	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse de décomposition du BPO.	(Woloszyn et al., 2013)
θ_4	k_{d0} (DCP)	9.17×10 ¹⁵	s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de décomposition du DCP.	(Kotoulas et al., 2003)
θ_5	$E_{d(DCP)}$	36.54	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse de décomposition du DCP.	(Kotoulas et al., 2003)
θ_6	k_{i10}	1.09×10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse d'initiation du monomère.	(Huang et Lee, 1990; Vivic et al., 2008)
θ_7	E_{i1}	7.051	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse d'initiation du monomère.	(Huang et Lee, 1990; Vivic et al., 2008)
θ_8	k_{10}	7.30×10 ⁶	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de dimérisation du styrène.	(Kotoulas et al., 2003; Woloszyn et al., 2013)
θ_9	E_1	26.44	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse de dimérisation du styrène.	(Kotoulas et al., 2003; Woloszyn et al., 2013)
θ_{10}	k_{-10}	1.14×10 ²	s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de la décomposition de Diels-Alder.	(Kotoulas et al., 2003; Woloszyn et al., 2013)
θ_{11}	E_{-1}	13,533	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse de la décomposition de Diels-Alde.	(Kotoulas et al., 2003; Woloszyn et al., 2013)
θ_{12}	k_{20}	1.63×10 ⁶	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de l'hymolyse induite du styrène.	(Kotoulas et al., 2003; Woloszyn et al., 2013)
θ_{13}	E_2	23.883	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse de décomposition de l'hymolyse induite du styrène.	(Kotoulas et al., 2003; Woloszyn et al., 2013)
θ_{14}	k_{A0}	1.09×10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse d'initiation thermique.	(Kotoulas et al., 2003)
θ_{15}	E_A	7.051	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse d'initiation thermique.	(Kotoulas et al., 2003)
θ_{16}	k_{B0}	1.09×10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse d'initiation thermique.	(Kotoulas et al., 2003)
θ_{17}	E_B	7.051	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse d'initiation thermique.	(Kotoulas et al., 2003)
θ_{18}	k_{C0}	3.93×10 ⁴	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse d'apparition du trimère.	(Kotoulas et al., 2003)
θ_{19}	E_C	21.346	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse d'apparition du trimère.	(Kotoulas et al., 2003)
θ_{20}	k_{p0}	1.09×10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de propagation.	(O'neil et al., 1998)
θ_{21}	E_p	7.051	kcal.mol ⁻¹	Énergie d'activation de la constante de vitesse de propagation.	(O'neil et al., 1998)

Suite sur la page suivante

TABLE 3.2 Valeurs nominales des paramètres du modèle – Suite

n°	Paramètre	Valeur	Unité	Description	Réf
θ_{22}	k_{fm_0}	2.31×10^6	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de transfert de chaîne au monomère.	(Kotoulas et al., 2003) (Tefera et al., 1994)
θ_{23}	E_{fm}	12.672	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse de transfert de chaîne au monomère.	(Kotoulas et al., 2003; Tefera et al., 1994)
θ_{24}	k_{fa_0}	5.79×10^6	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de transfert de chaîne au AH.	(Kotoulas et al., 2003)(Woloszyn et al., 2013)
θ_{25}	E_{fa}	30.80	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse de transfert de chaîne au AH.	(Kotoulas et al., 2003; Woloszyn et al., 2013)
θ_{26}	k_{s_0}	6.99×10^1	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de la β -scission en milieu de chaîne.	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{27}	E_s	7.19	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse de la β -scission en milieu de chaîne.	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{28}	k_{tc_0}	1.34×10^9	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de terminaison par combinaison pour le polymère libre.	(Tefera et al., 1994)
θ_{29}	E_{tc}	2.084	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse de terminaison par combinaison pour le polymère libre.	(Tefera et al., 1994)
θ_{30}	k_{td_0}	1.53×10^8	s^{-1}	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de terminaison par disproportion pour le polymère libre.	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{31}	E_{td}	1.496	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse de terminaison par disproportion pour le polymère libre.	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{32}	k_{tpr_0}	1.06×10^9	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de terminaison par radicaux primaires.	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{33}	E_{tpr}	1.496	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse de terminaison par radicaux primaires.	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{34}	k_{fg_0}	1.92	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de transfert de chaîne au GDP.	(Yu, 2015)
θ_{35}	E_{fg}	1.310	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse de transfert de chaîne au GDP.	(Yu, 2015)
θ_{36}	k_{iG}	2.16×10^8	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse d'initiation sur le GDP par radicaux primaires.	(Yu, 2015)
θ_{37}	E_{iG}	7.068	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse d'initiation sur le GDP par radicaux primaires.	(Yu, 2015)

Suite sur la page suivante

TABLE 3.2 Valeurs nominales des paramètres du modèle – Suite

n°	Paramètre	Valeur	Unité	Description	Réf
θ_{38}	k_{i2}	1.02×10^7	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Constante pré-exponentielle de la constante de vitesse de greffage d'un monomère sur un radical du GDP.	(Huang et Sundberg, 1995c)
θ_{39}	E_{i2}	7.068	kcal.mol^{-1}	Énergie d'activation de la constante de vitesse de greffage d'un monomère sur un radical du GDP.	(Huang et Sundberg, 1995c)
θ_{40}	ϕ_p	0.6	-	Correspond au rapport $\frac{k_{pG}}{k_p}$.	(Yu, 2015)
θ_{41}	ϕ_t	0.4	-	Correspond aux rapports $\frac{k_{tcG}}{k_{tc}}$ et $\frac{k_{tdG}}{k_{td}}$.	(Yu, 2015)
θ_{42}	M_{GDP}	100	g.mol^{-1}	Correspond à la concentration de liaisons actives dans le GDP par quantité de matière.	(Yu, 2015)
θ_{43}	δ_c	10^{-3}	l.g^{-1}	Paramètre de diffusion segmentale pour le styrène	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{44}	A	3.48×10^{-1}	-	Paramètre ajustable pour la 2 ^e phase	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{45}	A_{cr}	9.44	$\text{g}^{0.5}.\text{mol}^{-0.5}$	Paramètre ajustable pour la 2 ^e phase	(Marten et Hamielec, 1982)
θ_{46}	E_{cr}	3.83	kcal.mol^{-1}	Paramètre ajustable pour la 2 ^e phase	(Marten et Hamielec, 1982)
θ_{47}	n	1.75	-	Coefficient relatif à la cinétique de terminaison	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{48}	a	7.5×10^{-10}	$\text{m.num}^{-0.5}$	Distance moyenne quadratique par molécule de monomère	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{49}	σ	7.4×10^{-10}	m	Diamètre de Lennard-Jones du styrène	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{50}	j_c	175	num	Nombre d'unités monomères entre les enchevêtrements d'une chaîne polymère	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{51}	$V_{f\text{crmo}}$	3.06×10^{-2}	-	Paramètre ajustable pour la 3 ^e phase	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{52}	E_{crm}	1.67	kcal.mol^{-1}	Paramètre ajustable pour la 3 ^e phase	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{53}	B	1	-	Paramètre ajustable pour la 3 ^e phase	(Yu, 2015)
θ_{54}	C_{rRatio}	1	-	Paramètre ajustable pour la 4 ^e phase	(Woloszyn et al., 2013)
θ_{55}	C	1	-	Paramètre ajustable pour la 4 ^e phase	(Woloszyn et al., 2013)

3.4 Analyse d'estimabilité paramétrique

Les modèles mathématiques sont des outils puissants pour une multitude de procédés chimiques, que ce soit pour la conception d'un procédé, la sélection de ses conditions opératoires d'intérêt ou son contrôle. Lors d'un travail de modélisation, deux types d'incertitudes entachent les prédictions des modèles ainsi développés :

Les incertitudes structurelles, liées au modèle lui-même, sont causées par une description inexacte du système étudié. Ces incertitudes structurelles peuvent être dues aux hypothèses simplificatrices nécessaires à l'obtention d'un modèle « simulable », ou encore à des erreurs de connaissance des phénomènes mis en jeu. Elles se traduisent par une différence entre les équations du modèle et du système réel.

Les incertitudes paramétriques, liées aux paramètres du modèle utilisés, sont dues aux erreurs d'estimation et de procédures adoptées dans la collecte des données expérimentales utilisées. Les lois phénoménologiques décrivant la réalité (les cinétiques de réaction par exemple) sont souvent très complexes et font intervenir une multitude de paramètres inconnus (liés aux vitesses de réactions).

Nous supposons que le modèle a la bonne structure, et met en jeu plusieurs paramètres inconnus. Nous nous concentrons dans cette partie sur la détermination de ces paramètres. L'obtention de prédictions précises du modèle requiert souvent l'estimation de paramètres inconnus et un choix de paramètres à maintenir à leurs valeurs nominales. Avec l'augmentation du nombre de phénomènes que prend en compte le modélisateur, un modèle peut avoir plusieurs dizaines de paramètres inconnus qui peuvent être trouvés dans la littérature, mais des différences notables peuvent être constatées. Par exemple, les valeurs de certains paramètres cinétiques de la polymérisation du styrène existent avec de grandes disparités entre les valeurs rapportées par différents auteurs (Woloszyn et McAuley, 2011). Cependant, un point important est l'influence de ces paramètres. En effet, ces derniers n'influencent pas sur les sorties du système de la même manière. L'*analyse de sensibilité* est nécessaire pour connaître les paramètres les plus estimables d'un modèle à partir des mesures expérimentales disponibles, afin d'améliorer son caractère prédictif. Il s'agit d'estimer des indices de sensibilité qui quantifient l'influence d'un paramètre ou d'un groupe de paramètres sur les sorties du système.

3.4.1 Méthode d'orthogonalisation

Cette méthode est considérée comme étant l'une des plus populaires (Eghtesadi et McAuley, 2014). Elle permet le classement et la sélection des paramètres et a beaucoup été utilisée pour des procédés complexes (réacteurs de polymérisation, bioréacteurs, etc.) (Yao et al., 2003). Sur la figure (3.7) est présenté son algorithme.

La méthode se base sur la matrice des coefficients de sensibilité $\mathbf{Z}$ qui contient des informations sur l'influence des paramètres sur les prédictions du modèle. Les coefficients de sensibilité sont définis comme étant

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (3.66)$$

et la matrice $\mathbf{Z}$ autour d'un $\boldsymbol{\theta}_0$ nominal est obtenue grâce à :

$$\mathbf{Z}|_{\boldsymbol{\theta}_0} = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (3.67)$$

où $\mathbf{y}$ représente le vecteur des sorties du système et $\boldsymbol{\theta}$ le vecteur des paramètres incertains du modèle. Notons que les coefficients de $\mathbf{Z}$ dépendent de l'instant de la mesure ainsi que du choix de $\boldsymbol{\theta}_0$. L'ordre de grandeur entre les paramètres $\boldsymbol{\theta}$ et les sorties du système $\mathbf{y}$ peut varier de manière drastique. Afin de garantir la consistance de $\mathbf{Z}$, ses éléments sont normés. Elle est ainsi obtenue en multipliant chacun de ces éléments par des facteurs $\bar{\boldsymbol{\theta}}$ et $\bar{\mathbf{y}}$ spécifiques à chaque paramètre et sortie.

$$\mathbf{Z}|_{\boldsymbol{\theta}_0} = \frac{\bar{\boldsymbol{\theta}}}{\bar{\mathbf{y}}} \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (3.68)$$

Son expression est détaillée ci-dessous :

$$\mathbf{Z} = \begin{bmatrix} \frac{\bar{\theta}_1}{\bar{y}_1} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_1} \Big|_{t_1} & \frac{\bar{\theta}_2}{\bar{y}_1} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_2} \Big|_{t_1} & \dots & \frac{\bar{\theta}_{n_\theta}}{\bar{y}_1} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_{n_\theta}} \Big|_{t_1} \\ \frac{\bar{\theta}_1}{\bar{y}_1} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_1} \Big|_{t_2} & \frac{\bar{\theta}_2}{\bar{y}_1} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_2} \Big|_{t_2} & \dots & \frac{\bar{\theta}_{n_\theta}}{\bar{y}_1} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_{n_\theta}} \Big|_{t_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\bar{\theta}_1}{\bar{y}_2} \frac{\partial y_2}{\partial \theta_1} \Big|_{t_1} & \frac{\bar{\theta}_2}{\bar{y}_2} \frac{\partial y_2}{\partial \theta_2} \Big|_{t_1} & \dots & \frac{\bar{\theta}_{n_\theta}}{\bar{y}_2} \frac{\partial y_2}{\partial \theta_{n_\theta}} \Big|_{t_1} \\ \frac{\bar{\theta}_1}{\bar{y}_2} \frac{\partial y_2}{\partial \theta_1} \Big|_{t_2} & \frac{\bar{\theta}_2}{\bar{y}_2} \frac{\partial y_2}{\partial \theta_2} \Big|_{t_2} & \dots & \frac{\bar{\theta}_{n_\theta}}{\bar{y}_2} \frac{\partial y_2}{\partial \theta_{n_\theta}} \Big|_{t_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\bar{\theta}_1}{\bar{y}_{n_y}} \frac{\partial y_{n_y}}{\partial \theta_1} \Big|_{t_N} & \frac{\bar{\theta}_2}{\bar{y}_{n_y}} \frac{\partial y_{n_y}}{\partial \theta_2} \Big|_{t_N} & \dots & \frac{\bar{\theta}_{n_\theta}}{\bar{y}_{n_y}} \frac{\partial y_{n_y}}{\partial \theta_{n_\theta}} \Big|_{t_N} \end{bmatrix} \quad (3.69)$$

Chaque ligne de la matrice $\mathbf{Z}$ correspond à une sortie donnée, d'un instant donné. Chaque colonne correspond à l'un des paramètres inconnus du modèle. Le coefficient de sensibilité $\frac{\bar{\theta}_1}{\bar{y}_2} \frac{\partial y_2}{\partial \theta_1} \Big|_{t_2}$ correspond donc à la mesure de y_2 à l'instant t_2 par rapport au paramètre θ_1 . Les coefficients de pondération doivent être choisis judicieusement puisque ce choix influence les résultats obtenus.

Calcul de la matrice des coefficients de sensibilité

Cette matrice $\mathbf{Z}$ peut être obtenue par l'intégration des équations du modèle et de sensibilité présentées ci-dessous.

Modèle dynamique

Soit un modèle dynamique décrivant l'évolution des variables d'état d'un système et composé des équations différentielles ordinaires suivantes

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \\ \mathbf{y} = \mathbf{h}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \end{cases} \quad (3.72)$$

-
1. Poser $L = 1$ (compteur d'itérations). Calculer la norme de chaque colonne de la matrice des coefficients de sensibilité $\mathbf{Z}$ comme définie dans (3.69). Le paramètre le plus estimable correspond à la $j^{\text{ième}}$ colonne avec la norme la plus élevée.
 2. Prendre la $j^{\text{ième}}$ colonne de la matrice $\mathbf{Z}$ et la mettre dans une matrice qu'on notera $\mathbf{X}_L$.
 3. Calculer $\hat{\mathbf{Z}}_L$:
$$\hat{\mathbf{Z}}_L = \mathbf{X}_L (\mathbf{X}_L^T \mathbf{X}_L)^{-1} \mathbf{X}_L^T \mathbf{Z} \quad (3.70)$$
- Calculer la matrice résiduelle :
- $$\mathbf{R}_L = \mathbf{Z} - \hat{\mathbf{Z}}_L \quad (3.71)$$
4. Calculer la norme de chaque colonne de la matrice $\mathbf{R}_L$. Le $(L+1)^{\text{ième}}$ paramètre le plus estimable correspond à la colonne de $\mathbf{R}_L$ avec la plus grande norme.
 5. Augmenter L de 1. Sélectionnez les colonnes qui correspondent aux $(L+1)$ paramètres les plus estimables et les mettre dans $\mathbf{X}_L$.
 6. Répéter les étapes 3-5 jusqu'à classement de tous les paramètres ou jusqu'à difficulté numérique lors de l'inversion matricielle dans l'équation (3.70) (matrice quasi-singulière) ou encore lorsque la norme calculée à l'étape (4.) est inférieure à un seuil d'arrêt.
-

FIGURE 3.7 – Algorithme d'orthogonalisation (Yao et al., 2003)

où $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{n_x}$ correspond au vecteur des variables d'état du système. Notons l'absence ici de l'entrée $\mathbf{u}$ pour des raisons de simplifications des notations.

Équations de sensibilité

Les équations de sensibilité sont explicitement déduites du modèle (3.72) et sont utilisées pour le calcul des coefficients de sensibilité. En prenant

$$\mathbf{x}_\theta = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \theta} \quad (\text{de même pour } \mathbf{y}_\theta = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \theta}) \quad (3.73)$$

nous définissons les équations de sensibilité suivantes :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}}_\theta = \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}, \theta)}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{x}_\theta + \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}, \theta)}{\partial \theta} \\ \mathbf{y}_\theta = \frac{\partial \mathbf{h}(\mathbf{x}, \theta)}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{x}_\theta + \frac{\partial \mathbf{h}(\mathbf{x}, \theta)}{\partial \theta} \end{cases} \quad (3.74)$$

où $\mathbf{x}_\theta \in \mathbb{R}^{n_x \times n_\theta}$ et $\mathbf{y}_\theta \in \mathbb{R}^{n_y \times n_\theta}$.

L'intégration des équations de sensibilité se fait simultanément avec l'intégration du modèle dynamique. Les conditions initiales des équations de sensibilité peuvent s'écrire $\mathbf{x}_\theta(0) = \frac{\partial \mathbf{x}_0}{\partial \theta}$ pour les sensibilités des variables d'état par rapport aux paramètres du modèle. Dans le cas

général, les valeurs $\mathbf{x}_0$ ne dépendent pas de $\boldsymbol{\theta}$ et nous pouvons écrire que $\mathbf{x}_{\boldsymbol{\theta}}(0) = 0$. Nous verrons plus loin que ce cas n'est pas toujours vrai.

Enfin, il existe deux points qui influencent l'estimabilité d'un paramètre donné :

- L'impact de ce paramètre sur les sorties $\mathbf{y}$.
- La corrélation entre l'influence du paramètre sur les sorties et les effets des autres paramètres estimables.

Cette méthode présente l'intérêt d'être simple et applicable à des procédés complexes en plus de nécessiter un temps de calcul faible. Cependant, la matrice des coefficients de sensibilité $\mathbf{Z}$ est évaluée à un $\boldsymbol{\theta}_0$ donné comme montré dans l'équation (3.68). Par conséquent, le résultat de la méthode dépend des valeurs initiales choisies. Or, les valeurs peuvent être très incertaines. De plus, la méthode nécessite un seuil d'arrêt. Ce critère correspond à la norme en dessous de laquelle on considère que les paramètres n'ont plus d'influence significative sur les sorties du système. Ce choix est considéré comme arbitraire car aucune règle ne le définit. Une faible valeur de ce seuil permettrait de classer tous les paramètres (en supposant que la matrice $(\mathbf{X}_L^T \mathbf{X}_L)^{-1}$ soit toujours inversible dans l'équation (3.70)). La méthode est ainsi utilisée dans le but de classer les paramètres inconnus d'un modèle du plus estimable au moins estimable. Lorsqu'un seuil est choisi, l'ensemble des paramètres inconnus du modèle peut être divisés en deux sous-ensembles : $\boldsymbol{\theta}^{\text{est}}$ correspondant aux paramètres estimables du problème et $\boldsymbol{\theta}^{\text{lit}}$ correspondant aux paramètres non-estimables. Les paramètres non estimables sont généralement fixés à des valeurs nominales issues de la littérature ou encore provenant de procédures d'identification paramétrique effectuées avec d'autres expériences.

La méthode est appliquée à l'ensemble des points expérimentaux disponibles.

3.4.2 Méthode de sélection basée sur le modèle

Le problème du choix arbitraire du seuil ainsi que le désir d'obtention d'un modèle précis et fiable ont fait l'objet des travaux (Wu et al., 2011) proposant une méthode basée sur l'erreur quadratique, dans le but de déterminer le nombre de paramètres à estimer à partir de la liste classée par la méthode d'orthogonalisation présentée précédemment. Dans ce qui suit nous décrivons l'algorithme de la méthode. Cette dernière utilise un critère basé sur des considérations statistiques à l'inverse de la première méthode qui propose un choix arbitraire du seuil. L'évaluation des paramètres estimables par cette méthode requiert des données expérimentales et la résolution de plusieurs problèmes de moindres carrés. Malgré cela, la méthode reste relativement rapide à mettre en œuvre.

Algorithme de l'approche de Wu et al. (2011)

1. Classer les paramètres du plus au moins estimable en utilisant l'algorithme d'orthogonalisation comme décrit dans le tableau (3.7).

2. Identifier le premier paramètre de cette liste qui minimise la somme quadratique des déviations des mesures aux prédictions. Ensuite, identifier les deux premiers paramètres de cette liste. Puis les trois premiers. Ainsi de suite jusqu'à identification de tous les paramètres classés.

- Le problème d'identification par la méthode des moindres carrés est résolu en fixant tous les autres paramètres à leurs valeurs nominales :

$$\begin{aligned} \min_{\boldsymbol{\theta}^{\text{est}}} J^{\text{mse}} &= \sum_{i=1}^{n_y} \sum_{m=1}^N \left(\frac{y_i|_{t_m} - \tilde{y}_i|_{t_m}}{\omega_i} \right)^2 \\ \text{s.à. } \boldsymbol{\theta}^{\text{est}} &\in \Theta \end{aligned} \quad (3.75)$$

où $y_i|_{t_m}$ sont les mesures, $\tilde{y}_i|_{t_m}$ sont les prédictions du modèle et ω_i sont des poids de pondération traduisant les incertitudes des mesures.

- Nous noterons la fonction objectif utilisée pour l'identification des L paramètres les plus estimables tout en fixant les $n_\theta - L$ paramètres restants par J_L^{mse} où l'exposant signifie *mean square error*.
- La contrainte $\boldsymbol{\theta}^{\text{est}} \in \Theta$ assure la cohérence physique des paramètres obtenus.

3. Calculer le rapport critique :

$$r_{c,L} = \frac{J_L^{\text{mse}} - J_{n_\theta}^{\text{mse}}}{n_\theta - L} \quad (3.76)$$

pour $L = 1, \dots, n_\theta - 1$

4. Calculer le rapport critique corrigé pour chaque valeur de L :

$$r_{cc,L} = \frac{n_\theta - L}{N n_y} (r_{\text{cKub},L} - 1) \quad (3.77)$$

$$\text{où } r_{\text{cKub},L} = \max \left(r_{c,L} - 1, \frac{2}{n_\theta - L + 2} r_{c,L} \right) \quad (3.78)$$

5. Sélectionner les L paramètres qui correspondent à la valeur la plus faible de $r_{cc,L}$ comme étant les paramètres estimables.

Les deux méthodes proposées ont été utilisées dans cette étude pour estimer les modèles décrivant des réacteurs de polymérisation (Woloszyn et McAuley, 2011).

3.4.3 Données expérimentales

L'estimabilité paramétrique permet donc de déterminer, parmi tous les paramètres $\boldsymbol{\theta}$ du modèle de greffage présentés dans le tableau (3.2), ceux qui sont estimables à partir de données expérimentales disponibles.

Le modèle du réacteur batch doit prédire avec précision l'évolution des masses molaires moyennes $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$, du taux de conversion X et de l'efficacité de greffage GE par rapport au temps.

En raison des connaissances actuelles sur les mécanismes réactionnels lors d'une réaction de polymérisation et des phénomènes d'auto-accélération, les modèles développés sont souvent complexes et contiennent un grand nombre de paramètres incertains. La procédure d'estimabilité des paramètres ainsi que les résultats sont présentés dans ce qui suit.

Le travail de (Yu, 2015) présente un travail expérimental imposant où les variables X , GE , $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ ont été mesurées à différentes conditions expérimentales. Nous définissons le vecteur des mesures comme suit :

$$\mathbf{y} = [X, GE, \overline{M}_n, \overline{M}_w]^T \quad (3.79)$$

Le modèle de greffage comporte un nombre élevé de paramètres (55 exactement). Les mesures des grandeurs physiques énumérées vont nous permettre d'estimer une partie des paramètres inconnus du modèle. Les équations de sensibilité (3.74), correspondant au modèle de greffage, sont intégrées pour chacune des 33 expériences dans (Yu, 2015). Ainsi, la matrice des coefficients de sensibilité $\mathbf{Z}$ peut être calculée selon l'équation (3.69). Le nombre de colonne de la matrice de sensibilité est de 55.

Les valeurs des constantes de vitesse dans les réactions (3.1)-(3.28) peuvent varier de manière significative en raison des différences entre les espèces chimiques présentes. Afin de garantir la consistance du problème, les sorties et les paramètres du système sont normés suivant les valeurs présentées dans le tableau (3.3) et le tableau (3.4) respectivement.

3.4.4 Résultats de l'analyse d'estimabilité

Le résultat de l'algorithme d'orthogonalisation est présenté dans le tableau (3.5). L'algorithme s'est arrêté à l'itération numéro 20 dû à l'incapacité numérique d'inversion matricielle dans l'équation (3.70).

Les résultats utilisant la méthode de Wu et al. (2011) donne un arrêt au paramètre numéro 10.

$\mathbf{y}$	X	M_n	M_w	GE
$\overline{\mathbf{y}}$	1	10^4	10^4	1

Tableau 3.3 – Facteurs de normalisation pour les sorties du système

Ces résultats permettent de mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques prépon-

n° du paramètre $\bar{\theta}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	1	10^{13}	10	10^{15}	10	10^7	1	10^6	10	10^2	10	10^6	10	10^7
n° du paramètre $\bar{\theta}$	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
	1	10^7	1	10^4	10	10^7	1	10^7	1	10^6	10	10^6	10	10^2
n° du paramètre $\bar{\theta}$	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
	1	10^9	1	10^7	1	10^9	1	10^8	1	10	1	1	1	10^2

Tableau 3.4 – Facteurs de normalisation pour les paramètres du modèle

Rang	Paramètre	Numéro	Norme
1	k_{p0}	θ_{20}	8.48
2	f	θ_1	5.06
3	M_{GDP}	θ_{42}	1.52
4	k_{d0} (BPO)	θ_2	1.22
5	ϕ_p	θ_{40}	0.852
6	k_{d0} (DCP)	θ_4	0.608
7	ϕ_t	θ_{41}	0.390
8	k_{fm0}	θ_{22}	0.258
9	k_{tc0}	θ_{28}	0.189
10	k_{i10}	θ_6	0.048
11	δ_c	θ_{43}	0.028
12	k_{fg0}	θ_{34}	0.016
13	k_{iG0}	θ_{36}	0.0062
14	k_{10}	θ_8	0.002
15	k_{20}	θ_{12}	2.23×10^{-4}
16	k_{td0}	θ_{30}	7.54×10^{-5}
17	k_{tpr0}	θ_{32}	1.46×10^{-5}
18	k_{-10}	θ_{10}	5.66×10^{-6}
19	k_{C0}	θ_{18}	1.90×10^{-6}
20	k_{i20}	θ_{38}	9.89×10^{-7}

Tableau 3.5 – Résultats de l'algorithme d'orthogonalisation sur le modèle de greffage

dérants. La propagation est l'une des principales étapes de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que les chaînes macromoléculaires se forment par additions successives d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance. La constante de vitesse de propagation k_{p0} agit sur cette vitesse que ce soit pour l'homopolymérisation mais aussi pour le greffage des chaînes polymères ce qui explique son grand impact sur les sorties y mesurées.

Les paramètres k_{i10} , f , $k_{d0(\text{BPO})}$ et $k_{d0(\text{DCP})}$ correspondent à l'opération d'amorçage qui déclenche la synthèse globale et par conséquent influencent grandement les sorties. De plus, la décomposition des amorceurs se fait tout au long de la synthèse et seule une fraction des radicaux formés amorce effectivement la réaction.

Le paramètre M_{GDP} représente la concentration de sites actifs qui peuvent être attaqués par un radical et entraîner un greffage. Le paramètre affecte donc les résultats de l'efficacité de greffage, mais aussi le taux de conversion.

3.5 Identification des paramètres

Grâce à l'analyse d'estimabilité, nous connaissons l'ensemble θ^{est} des paramètres estimables du modèle. Ainsi, l'identification paramétrique portera sur le sous-ensemble θ^{est} . Les valeurs des paramètres restants, soient θ^{lit} , sont fixées à leurs valeurs nominales ou encore à des valeurs basées sur des connaissances du modélisateur. Cette procédure d'identification consiste en la recherche d'un θ^{est} qui minimise l'écart entre les mesures réelles et les prédictions du modèle. Cela consiste donc en la résolution du problème d'optimisation (3.75) que nous rappelons ici

$$\begin{aligned} \theta^{\text{id}} := \underset{\theta^{\text{est}}}{\operatorname{argmin}} \quad & \sum_{i=1}^{n_y} \sum_{m=1}^N \left(\frac{y_i|_{t_m} - \tilde{y}_i|_{t_m}}{\omega_i} \right)^2 \\ \text{s.à.} \quad & \theta^{\text{est}} \in \Theta \end{aligned} \quad (3.80)$$

Les écarts entre prédictions et mesures sont ainsi minimisés et la valeur optimale des paramètres est notée θ^{id} . Afin d'assurer la cohérence physique des valeurs obtenues pour les différents paramètres, des contraintes (généralement sous forme de bornes) sont introduites dans le problème d'identification. De plus, afin d'assurer le fait que le problème d'identification (3.80) ne privilégie pas la minimisation d'un écart au détriment d'un autre, les coefficients ω_i servent de pondération. Ils assurent que les différents écarts soient du même ordre de grandeur. Les coefficients de pondération ω_i n'ont qu'un indice i faisant référence aux différentes sorties du système mais nous pouvons spécifier des valeurs uniques de ω pour chaque temps t_N ou encore pour chaque expérience. Effectivement, cela permet d'affiner les prédictions du modèle sous certaines conditions opératoires en affectant des valeurs de coefficients de pondérations plus faibles.

Les paramètres estimables, résultat de l'analyse d'estimabilité, sont maintenant prêts à être identifiés. Les valeurs issues de la littérature permettent d'avoir une valeur initiale des paramètres qui sont représentés dans le tableau (3.2).

Le problème d'identification est soumis à

$$\boldsymbol{\theta}_{\min}^{\text{est}} \leq \boldsymbol{\theta}^{\text{est}} \leq \boldsymbol{\theta}_{\max}^{\text{est}} \quad (3.81)$$

pour assurer la cohérence physique des résultats. Ainsi, sur le tableau (3.6) sont présentées les bornes inférieures $\boldsymbol{\theta}_{\min}^{\text{est}}$ et supérieures $\boldsymbol{\theta}_{\max}^{\text{est}}$ pour la résolution du problème d'identification (3.80).

Rang	Paramètre	$\boldsymbol{\theta}$	$\boldsymbol{\theta}_{\min}^{\text{est}}$	$\boldsymbol{\theta}_{\max}^{\text{est}}$	Unité	Référence
1	k_{p0}	θ_{20}	1.02×10^7	7.138×10^9	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(O'neil et al., 1998)
2	f	θ_1	0.3	1	-	(Yu, 2015)
3	M_{GDP}	θ_{42}	0	200	g.mol^{-1}	-
4	k_{d0} (BPO)	θ_2	2.88×10^{12}	1.7×10^{15}	s^{-1}	(Woloszyn et al., 2013)
5	ϕ_p	θ_{40}	0	1	-	-
6	k_{d0} (DCP)	θ_4	3.06×10^{12}	1×10^{16}	s^{-1}	(Kotoulas et al., 2003)
7	ϕ_t	θ_{41}	0	1	-	-
8	k_{fm0}	θ_{22}	2.31×10^6	7.67×10^7	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(Kotoulas et al., 2003; Tefera et al., 1994)
9	k_{tc0}	θ_{28}	2.67×10^8	1.02×10^{11}	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(Tefera et al., 1994)
10	k_{i10}	θ_6	1.02×10^7	7.138×10^9	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(Huang et Lee, 1990; Vicevic et al., 2008)

Tableau 3.6 – Domaine de validité de $\boldsymbol{\theta}^{\text{est}}$ pour le problème d'identification et leurs références bibliographiques

Le problème de l'identification paramétrique est résolu et les résultats de $\boldsymbol{\theta}^{\text{id}}$ sont donnés dans le tableau (3.7). Ces résultats nous montrent que :

- La constante cinétique de propagation k_p est minimale. Cela peut être dû à la mobilité réduite dans le système causée par la présence des granulats.
- De même pour k_{pG} , le résultat pour ϕ_p est faible, cela s'explique par le manque de mobilité pour la réaction de propagation pour le greffage des polymères.
- Les résultats pour k_{tG} , et plus particulièrement pour ϕ_t , montrent que la cinétique de réaction de terminaison pour le greffage est réduite.

Les intervalles de confiance à 95% ont été déterminés et présentés dans la dernière colonne du tableau (3.7) (Gadkar et al., 2005). Ils montrent que les paramètres sont identifiés avec précision.

Paramètre	θ	θ^{id}	Unité	Intervalle de confiance
k_{p_0}	θ_{20}	1.0201×10^7	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$[1.0167 \times 10^7, 1.0235 \times 10^7]$
f	θ_1	0.3905	-	[0.21, 0.57]
M_{GDP}	θ_{42}	41.4	g.mol^{-1}	[33.2, 49.6]
$k_{d_0} \text{ (BPO)}$	θ_2	6.30×10^{14}	s^{-1}	$[6.26 \times 10^{14}, 6.34 \times 10^{14}]$
ϕ_p	θ_{40}	0.105	-	[0.078, 0.122]
$k_{d_0} \text{ (DCP)}$	θ_4	1×10^{16}	s^{-1}	$[0.7 \times 10^{16}, 1.3 \times 10^{16}]$
ϕ_t	θ_{41}	0.369	-	[0.331, 0.408]
$k_{f_{m_0}}$	θ_{22}	7.67×10^7	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$[6.2 \times 10^7, 9.1 \times 10^7]$
$k_{t_{c_0}}$	θ_{28}	3.8×10^8	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$[3.6 \times 10^8, 3.9 \times 10^8]$
$k_{i_{1_0}}$	θ_6	1.02×10^7	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$[8.56 \times 10^6, 1.18 \times 10^7]$

 Tableau 3.7 – Résultat θ^{id} pour le problème d'identification

$m_{\text{GDP}} \text{ (g)}$	$m_M \text{ (g)}$	$m_{\text{BPO}} \text{ (g)}$	$m_{\text{DCP}} \text{ (g)}$
100	400	2.79	3.11

Tableau 3.8 – Conditions expérimentales : masses initiales des réactifs

Les figures (3.9)-(3.11) présentent les prédictions du modèle identifié pour le profil de température donné par la figure (3.12). Ce profil, non optimal, est globalement constitué de deux fonctions constantes par morceaux. La première valeur (aux alentours de 90°C) sert à la décomposition du BPO, tandis que la seconde (aux alentours de 120°C) à celle du DCP.

Une comparaison entre les données expérimentales et les résultats du modèle est présentée sur les figures (3.8a) et (3.8b) pour les sorties X et GE , respectivement. Les résultats donnent une bonne prédiction du taux de conversion. Quant à l'efficacité de greffage, les valeurs expérimentales sont principalement mesurées à la fin de l'opération comme nous pouvons le voir sur la figure (3.8b). Les valeurs intermédiaires de GE sont donc à appréhender avec prudence.

Les figures données correspondent aux conditions expérimentales décrites dans le tableau (3.8). La masse de GDP utilisée correspond au quart de la masse de monomère.

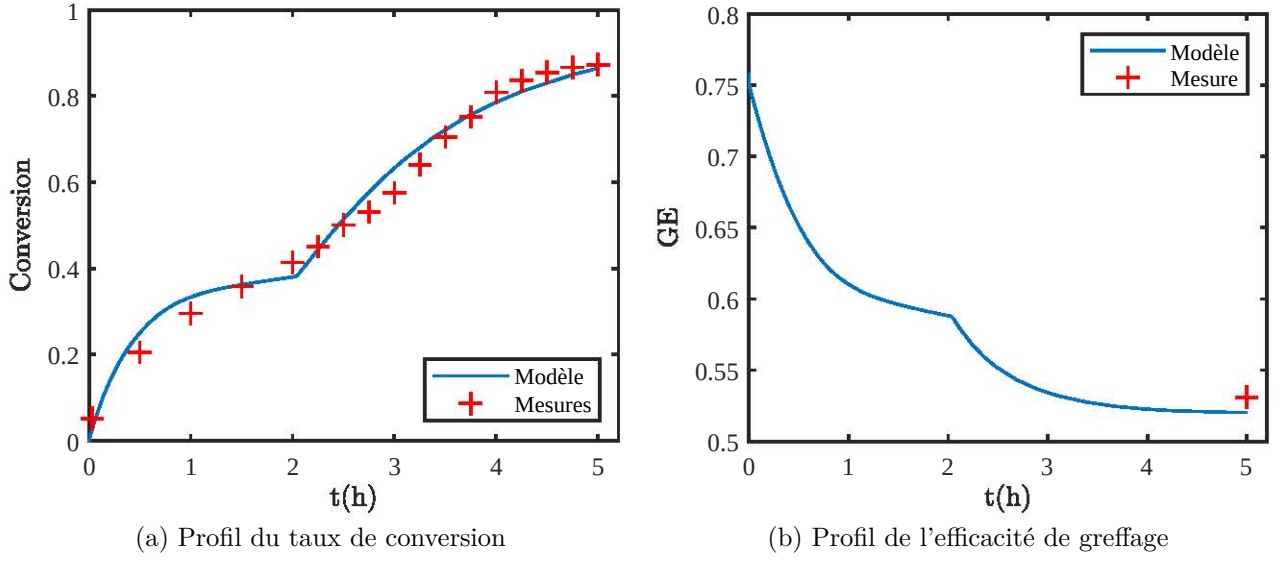


FIGURE 3.8 – Comparaison entre les prédictions et les mesures. (-) modèle identifié. (+) points expérimentaux

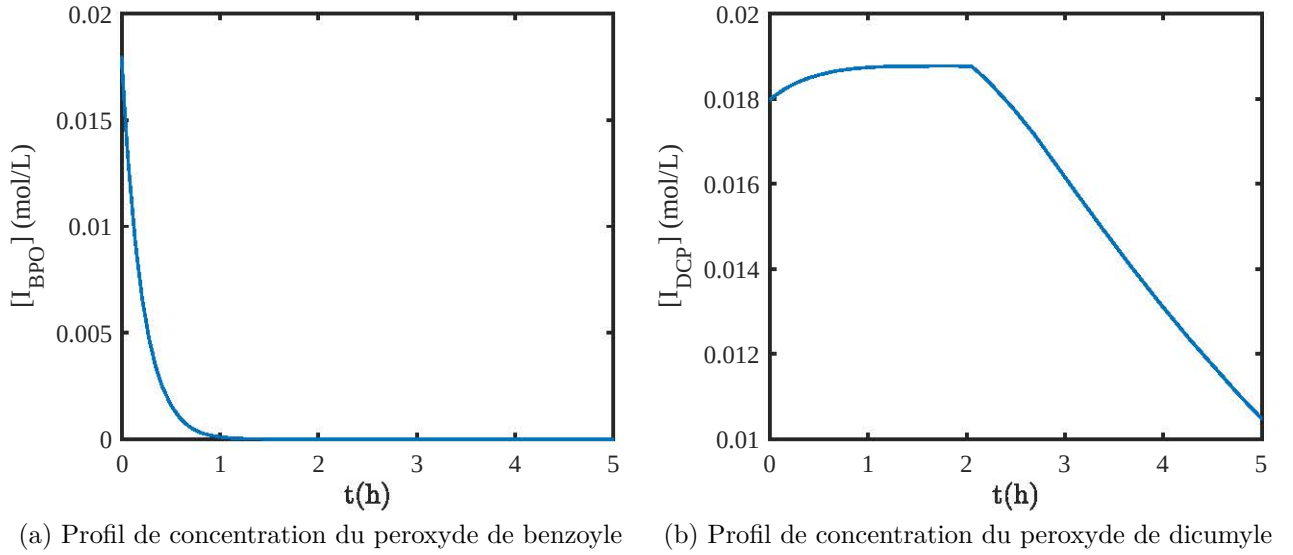


FIGURE 3.9 – Profil de prédiction de la concentration en amorceurs

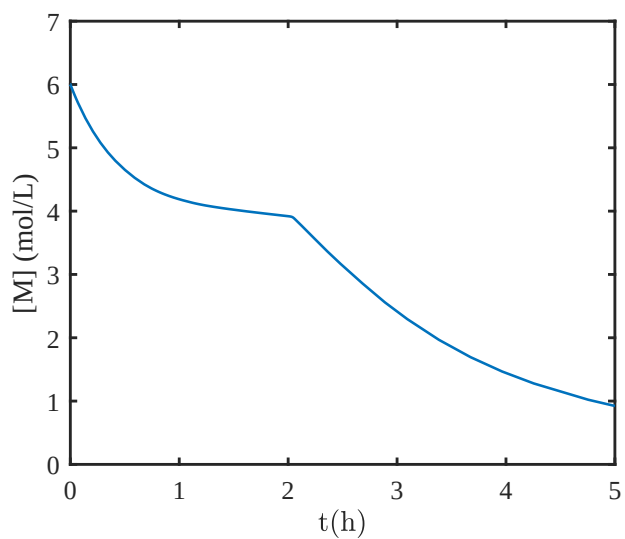


FIGURE 3.10 – Profil de concentration du styrène

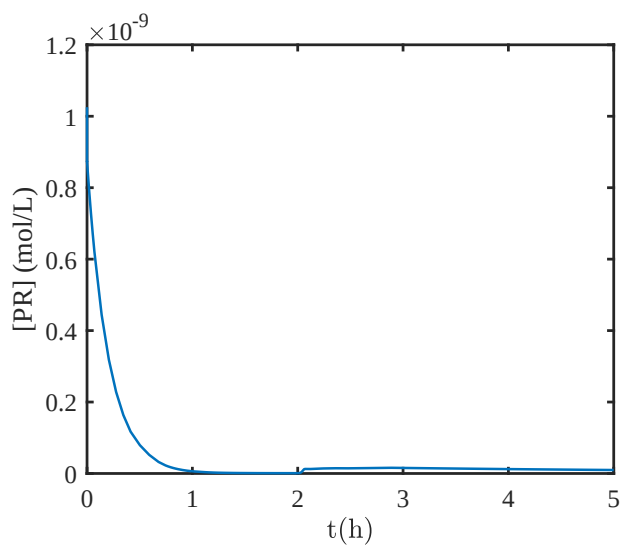


FIGURE 3.11 – Profil de concentration de radicaux primaires

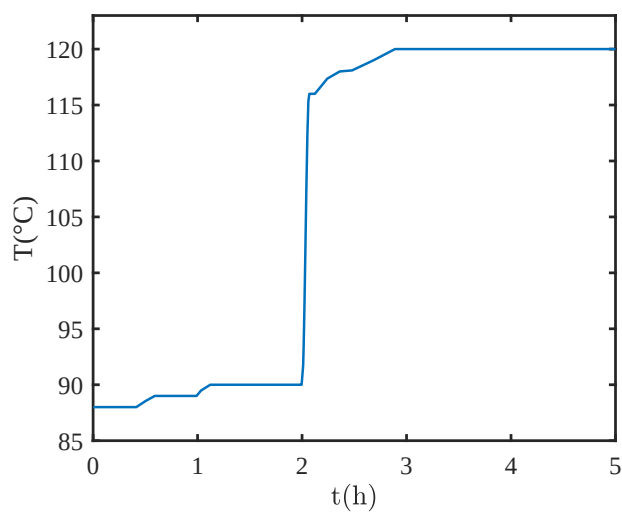


FIGURE 3.12 – Profil de température

3.6 Conclusions

À ce stade de l'étude, un modèle de la réaction de greffage du styrène a été développé et met en jeu 55 paramètres inconnus. Il permet de prédire les variables comme : les constantes cinétiques, les caractéristiques du produit synthétisé, l'efficacité de greffage, etc.

La méthode d'estimabilité développée a montré que seuls 10 paramètres étaient estimables à partir des mesures expérimentales disponibles sur la température, le taux de conversion et l'efficacité de greffage.

Les paramètres estimables ont ensuite été identifiés et leur précision quantifiée à l'aide d'intervalles de confiance. Les prédictions du modèle sont cohérentes avec les mesures expérimentales.

Le modèle ainsi développé est non linéaire et sera utilisé dans les étapes d'optimisation dynamique et d'optimisation dynamique en temps-réel.

Optimisation dynamique du réacteur de greffage des polymères

Dans ce chapitre, le modèle de greffage développé au chapitre précédent sera utilisé pour l'optimisation dynamique du réacteur batch et fed-batch aussi bien en boucle ouverte qu'en boucle fermée. Le modèle sera en outre utilisé pour la mise en œuvre expérimentale des résultats de l'optimisation du réacteur batch.

4.1 Optimisation en boucle ouverte du réacteur batch de greffage des polymères

Dans cette section, deux problèmes d'optimisation dynamique du réacteur batch de greffage des polymères sont étudiés. Il s'agit de la maximisation de l'efficacité de greffage et de la minimisation du temps opératoire. Cette dernière optimisation est expérimentalement mise en œuvre.

4.1.1 Maximisation de l'efficacité de greffage

Le problème d'optimisation considéré ici consiste en la maximisation de l'efficacité de greffage du produit final. Ce choix s'appuie sur le fait que l'efficacité de greffage est directement liée à la quantité de styrène greffé au GDP. Sa maximisation permet d'avoir une adhésion de la poudrette à la matrice polystyrène la plus grande possible. La qualité du produit est donc optimisée.

L'efficacité de greffage est une grandeur qui varie entre 0 et 1, mais en pratique, elle n'égale jamais les extrémités. Une valeur de 0 implique qu'aucune molécule de styrène ne s'est greffée au GDP. Une valeur de 1 implique qu'aucune molécule de styrène n'a homopolymérisé. Les valeurs possibles que peut prendre GE sont donc intermédiaires et ne peuvent être connues à

l'avance car elles dépendent des conditions initiales, du profil de température appliqué et du temps de réaction.

La maximisation de GE va nous permettre de connaître les valeurs admissibles maximales de l'efficacité de greffage.

La résolution de ces problèmes d'optimisation va, de plus, nous donner de précieuses informations sur l'influence des conditions opératoires sur les sorties du procédé, en particulier sur le taux de conversion et l'efficacité de greffage.

Position du problème d'optimisation dynamique

Le problème d'optimisation dynamique est défini à l'aide d'un critère de performance à optimiser, de variables de décision, du modèle du procédé et des contraintes.

Critère de performance

Le critère de performance est ici défini par l'efficacité de greffage à la fin du batch, c'est-à-dire $GE(t_f)$. L'objectif est de le maximiser.

Variables de décision

Les variables de décision identifiées pour maximiser $GE(t_f)$ sont définies par le profil de température $T(t)$ et les masses initiales m_{I_1} et m_{I_2} des amorceurs BPO et DCP respectivement.

Modèle du procédé

Le modèle du procédé utilisé ici est celui développé et identifié au chapitre précédent.

Contraintes

Deux contraintes sont définies pour garantir un fonctionnement optimal du réacteur. Il s'agit d'assurer un taux de conversion à la fin du temps opératoire X_f et veiller à ce que la température du réacteur ne dépasse pas une valeur maximale (150°C) imposée pour garantir la faisabilité expérimentale des profils optimaux.

Le problème d'optimisation est ainsi défini par :

$$(T^{\text{opt}}, m_{I_1}^{\text{opt}}, m_{I_2}^{\text{opt}}) = \underset{T(t), m_{I_1}, m_{I_2}}{\operatorname{argmax}} \quad J = GE(t_f) \quad (4.1a)$$

$$\text{s.à.} \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_g(\mathbf{x}, T, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}}); \quad \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0; \quad t \in [0; t_f] \quad (4.1b)$$

$$X(t_f) \geq X_f \quad (4.1c)$$

$$T \leq T_{\max} \quad (4.1d)$$

où m_{I_1} et m_{I_2} correspondent à la masse initiale de BPO et de DCP respectivement. Ces dernières peuvent varier suivant le problème d'optimisation considéré. La masse initiale introduite d'amorceurs dans le réacteur sera donc optimisée.

La masse initiale de styrène m_M est fixée à 400g pour tous les problèmes d'optimisation et sera prise comme référence. Le temps final t_f , le taux de conversion final X_f et la masse initiale de GDP m_{GDP} sont quant à eux fixés à différentes valeurs. Tous les problèmes d'optimisation considérés sont explicités dans le tableau (4.1) et sont au nombre de 9.

n°	$m_M(\text{g})$	$m_{\text{GDP}}(\text{g})$	$t_f(\text{h})$	$X_f(-)$
1	400	200	7	0.6
2	400	200	7	0.7
3	400	200	7	0.75
4	400	200	7	0.8
5	400	200	7	0.85
6	400	200	7	0.90
7	400	100	7	0.85
8	400	300	7	0.85
9	400	400	7	0.85

Tableau 4.1 – Problèmes d'optimisation considérés

La résolution de ces problèmes d'optimisation dynamique a été réalisée en utilisant la méthode de paramétrisation des variables de décision (CVP) comme expliqué dans la section (2.2). Le profil de température a été approximé à l'aide d'une fonction constante par morceaux comme suit :

$$\begin{cases} T(t) = T_i & \text{pour } t_{i-1} \leq t < t_i \\ T(t) = 0 & \text{ailleurs} \end{cases} ; \quad i = 1, \dots, N \quad (4.2)$$

Les variables de décision sont donc composées du vecteur $\mathbf{T}$ de longueur N :

$$\mathbf{T} = (T_1, T_2, \dots, T_N)^T \quad (4.3)$$

ainsi que des masses m_{I_1} et m_{I_2} . Soit un total de $N + 2$ variables de décision, c'est-à-dire

$$\mathbf{z} = (m_{I_1}, m_{I_2}, T_1, T_2, \dots, T_N)^T \quad (4.4)$$

Les valeurs de la fonction objectif, des contraintes d'inégalité, ainsi que leurs gradients par rapport aux variables de décision sont calculées par l'intégration du modèle et des équations de sensibilité.

Le principe de la boucle ouverte est explicité sur la figure (4.1) pour lequel les entrées calculées sont directement appliquées au procédé.

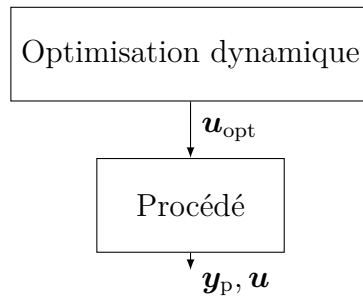


FIGURE 4.1 – Schéma de mise en œuvre en boucle ouverte.

Les résultats des différents profils de température, correspondants aux problèmes d'optimisation dans le tableau (4.1) et à une discrétisation de $N = 5$, sont présentés sur les figures (4.2). Le profil optimal de température présente une augmentation régulière afin de satisfaire le taux de conversion requis. Cette forme de profil optimal est cohérente avec l'objectif de l'optimisation. En effet, à température constante, le taux de conversion augmente avec le temps alors que l'efficacité de greffage diminue. Par conséquent, la température doit augmenter afin d'atteindre le taux de conversion souhaité, mais pas trop pour garantir une valeur finale élevée d'efficacité de greffage. De ce fait, plus nous voudrions favoriser le taux de conversion, plus nous défavoriserons l'efficacité de greffage comme montré sur la figure (4.3) qui est une approximation du front de Pareto, ainsi que sur la figure (4.5).

Les résultats pour m_{I_1} et m_{I_2} sont présentés directement sur les profils de température des figures (4.2).

La contrainte sur le taux de conversion est active et cela pour tous les problèmes d'optimisation car elle est égale à la valeur finale fixée dans le problème d'optimisation. Les profils du taux de conversion et de l'efficacité de greffage sont présentés sur les figure (4.4) et (4.5) respectivement.

Les valeurs maximales obtenues de $GE(t_f)$ sont données dans le tableau (4.2). Si nous comparons les résultats de $GE(t_f)$ entre les expériences 5,7,8 et 9, l'efficacité de greffage augmente avec la masse de GDP introduite. Les concentrations en sites actifs, pouvant être initiés et

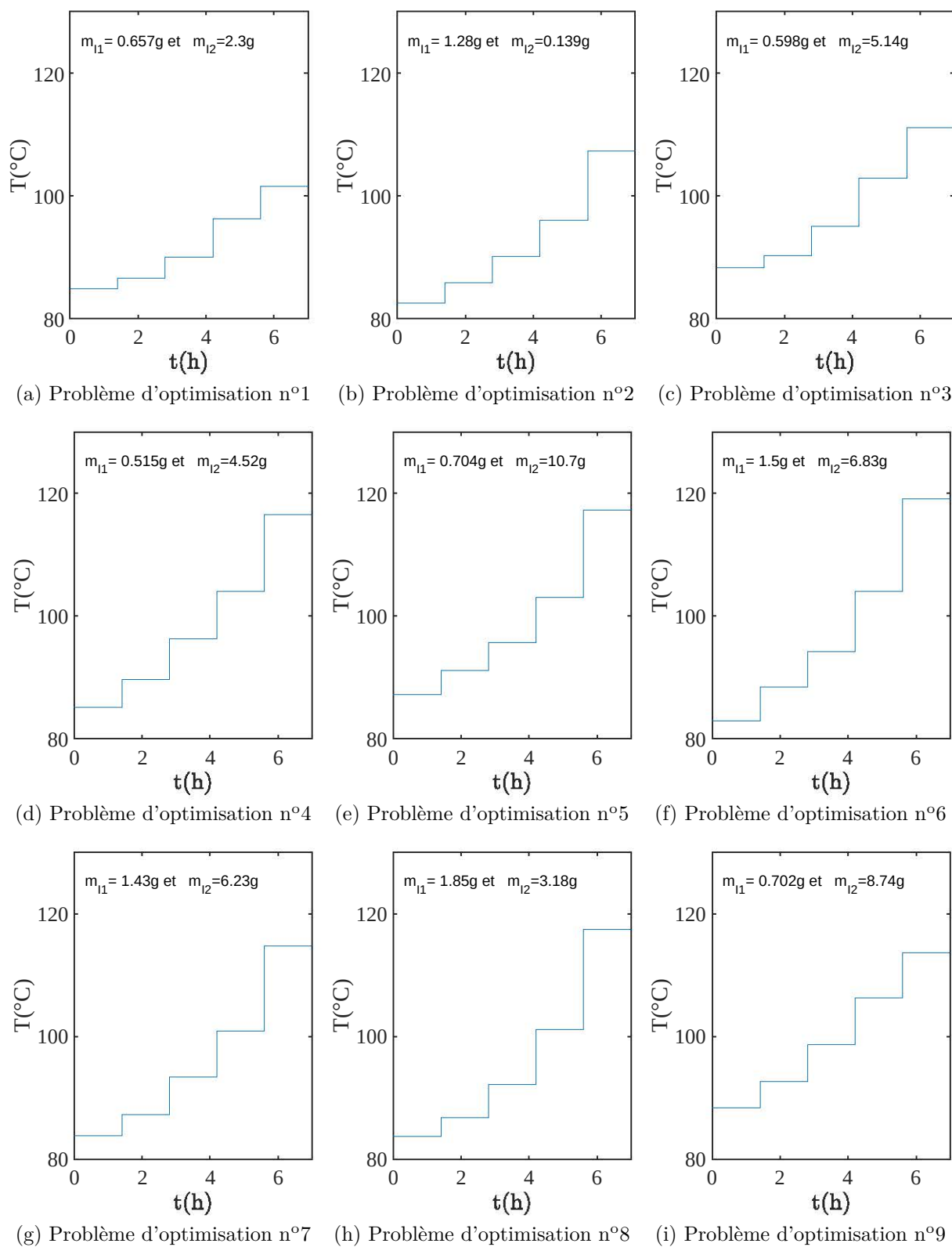


FIGURE 4.2 – Profils de température obtenus pour différents problèmes d'optimisation

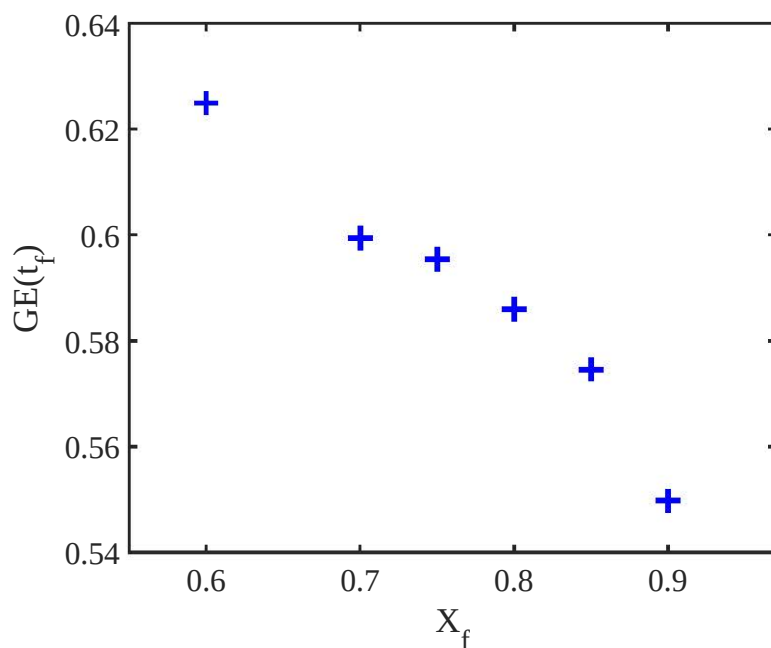


FIGURE 4.3 – Efficacité de greffage terminale en fonction des différentes contraintes considérées pour les mêmes conditions initiales.

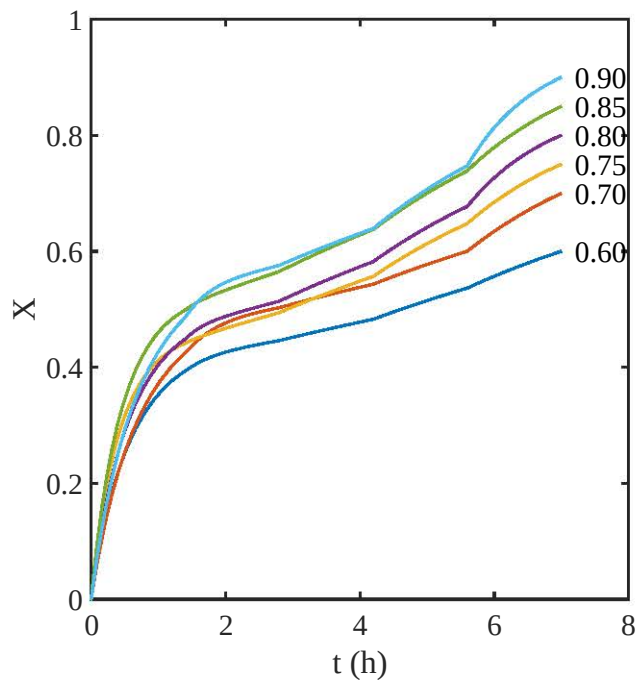


FIGURE 4.4 – Profil du taux de conversion pour les différentes contraintes considérées

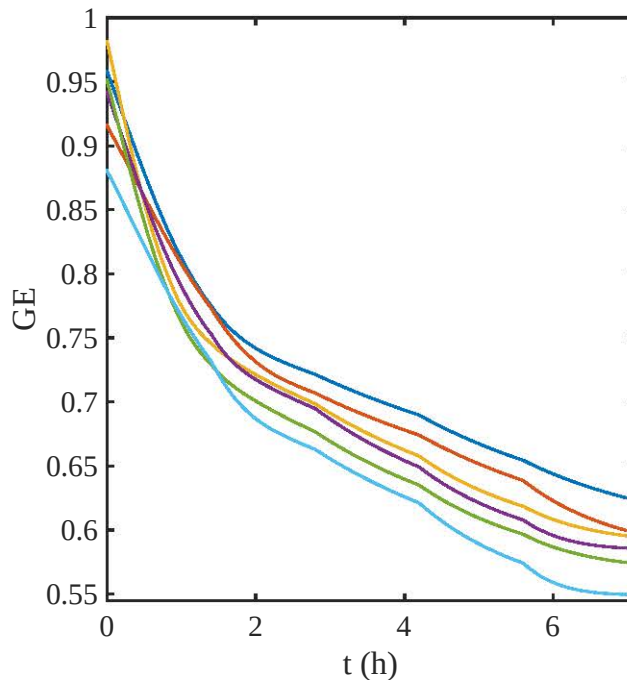


FIGURE 4.5 – Profil d'efficacité de greffage pour les différentes contraintes considérées

donc pouvant mener au greffage, augmentent avec la masse de GDP présente.

Ces valeurs vont nous permettre de connaître les maxima de GE et ainsi définir de nouveaux problèmes d'optimisation plus pertinents pour un industriel, par exemple où le coût opératoire est minimisé.

n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$GE(t_f)$	0.6249	0.5994	0.5955	0.5859	0.5746	0.5497	0.5346	0.5843	0.6117

Tableau 4.2 – Résultats des problèmes d'optimisation (équation (4.1))

Les problèmes d'optimisation résolus jusqu'ici reviennent à favoriser la réaction de greffage au détriment de l'homopolymérisation du styrène. Une contrainte sur le taux de conversion assure une consommation satisfaisante du styrène.

Pour différentes compositions, la résolution du problème d'optimisation nous a permis de connaître l'influence qu'ont les conditions initiales sur les maxima de $GE(t_f)$. Différentes compositions en styrène et poudrette ont été considérées et montrent les tendances d'évolution de GE et X . Cependant, le système étudié est non linéaire et complexe. Les tendances obtenues ne sont valables que dans ces conditions c.à.d. les conditions pour lesquelles le modèle a été identifié. D'autres phénomènes peuvent jouer un rôle décisif si l'on passe à une production industrielle ou si l'homogénéité du système n'est plus garantie.

4.1.2 Minimisation du temps opératoire

Le problème de temps minimal a été étudié par de nombreux auteurs pour les procédés de polymérisation (Gentric et al., 1999). Il est directement lié à l'amélioration de la productivité d'une installation. Dans notre cas d'étude, il s'agit de trouver la politique de température et d'addition d'amorceurs qui permet de minimiser la durée de la réaction en tenant compte des contraintes terminales sur le taux de conversion et sur l'efficacité de greffage.

La première contrainte, sur le taux de conversion, permet une consommation satisfaisante du monomère. Quant à la seconde, elle porte sur l'efficacité de greffage, et permet de s'assurer que le styrène polymérise avec le GDP.

Position du problème d'optimisation dynamique

Le problème d'optimisation dynamique se présente de la manière suivante :

$$\min_{T(t), m_{I_1}, m_{I_2}, t_f} \quad J = t_f \quad (4.5a)$$

$$\text{s.à.} \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_g(\mathbf{x}, T, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}}); \quad \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0; \quad t \in [0; t_f] \quad (4.5b)$$

$$X(t_f) \geq X_f \quad (4.5c)$$

$$GE(t_f) \geq GE_f \quad (4.5d)$$

$$T \leq T_{\max} \quad (4.5e)$$

Tout comme dans la section précédente, la résolution de ce problème d'optimisation dynamique a été réalisée en utilisant la méthode de paramétrisation du vecteur de variables de décision comme expliqué dans la section (2.2). Le profil de température a été approximé par une fonction constante par morceaux ($N = 5$). Cela conduit à un problème d'optimisation statique qui est résolu par une méthode d'optimisation basée sur le gradient calculé à l'aide des équations de sensibilité.

Les données d'optimisation sont résumées dans le tableau (4.3).

$m_M(\text{g})$	$m_{\text{GDP}}(\text{g})$	$X_f(-)$	$GE_f(-)$
400	400	0.85	0.60

Tableau 4.3 – Conditions du problème d'optimisation à temps minimal

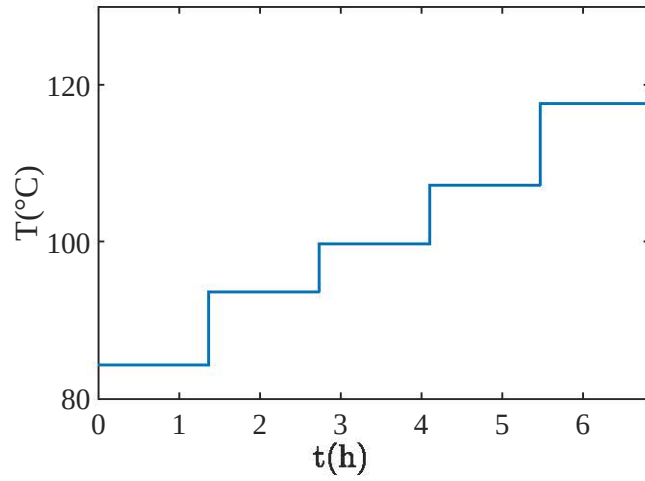
Le profil optimal de température est présenté sur la figure (4.6a). Ce profil présente la même augmentation progressive que pour les problèmes étudiés précédemment. Quant aux masses initiales en amorceurs, leurs valeurs optimales sont données dans le tableau (4.4). Elles sont proches des valeurs expérimentales utilisées pour les opérations non optimales par Yu (2015).

Les figures (4.6b) et (4.6c) présentent le profil des contraintes en fonction du temps. Les contraintes terminales des équations (4.5c) et (4.5d) sont actives car leurs valeurs sont égales à la valeur fixée dans le problème d'optimisation.

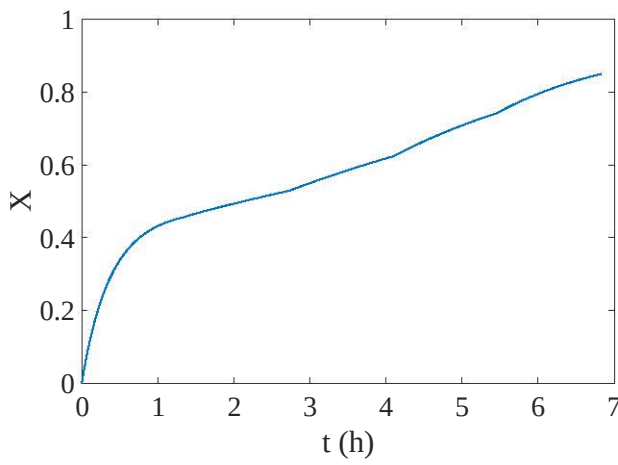
Dans tous les cas considérés, le profil de température optimal obtenu augmente progressivement avec le temps. Cela est typique des réactions parallèles pour lesquelles une réaction est

$m_{I_1}(\text{g})$	$m_{I_2}(\text{g})$
4.2	2.3

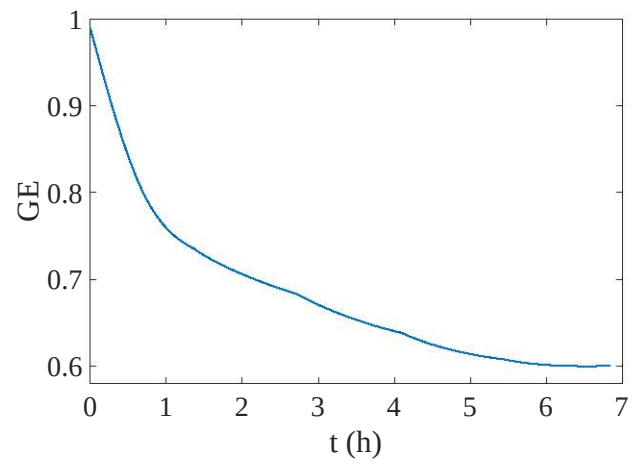
Tableau 4.4 – Résultat des masses optimales d'amorceurs



(a) Profil de température



(b) Profil du taux de conversion



(c) Profil de l'efficacité de greffage

FIGURE 4.6 – Problème de minimisation du temps final

favorisée par rapport à l'autre.

Le temps opératoire est minimal pour le dernier cas étudié et a une valeur de 6.83h. Le problème de temps final est pertinent pour la production et notamment, pour cette raison, la suite ne traitera que de problèmes à temps minimal.

Toutefois, les mêmes démarches peuvent être suivies pour un autre problème d'optimisation. Par exemple, la minimisation des coûts opératoires, sous réserve que ceux-ci puissent être exprimés précisément en fonction des états et des variables de décision.

Le profil de température obtenu n'est pas réalisable dans la pratique puisqu'il implique une augmentation instantanée de la température entre les intervalles. Nous supposons négligeable les sauts de température lors d'une mise en œuvre expérimentale. L'hypothèse est justifiée du fait que la dynamique du système est lente (plusieurs heures de réactions). Si de plus grands sauts de température avaient été obtenus (saut de 80 à 150°C par exemple) une contrainte supplémentaire aurait été ajoutée au problème d'optimisation. Cette contrainte définirait une valeur ΔT maximale entre deux températures consécutives.

4.1.3 Mise en œuvre expérimentale de l'optimisation en boucle ouverte

Après l'étude en simulation du réacteur, cette partie est maintenant consacrée à la mise en œuvre expérimentale des résultats de l'optimisation. Nous disposons du profil optimal de température qui minimise le temps opératoire, du temps opératoire minimal et des masses initiales optimales des amorceurs. Ce profil est maintenant appliqué au réacteur batch sans modification pendant le temps t_f et avec les masses optimales des amorceurs. En boucle ouverte, l'opération consiste à essayer de suivre au mieux le profil de température obtenu.

Les étapes expérimentales sont décrites dans la section (3.2). La réaction est conduite dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe permettant la régulation de la température par circulation d'un fluide caloporteur. Le bain d'huile permet de fixer la température de la double enveloppe avec une grande précision ($<0.1^\circ\text{C}$). De plus, une sonde thermique en contact avec le milieu réactionnel permet de nous assurer du bon fonctionnement du dispositif et que la température désirée est appliquée.

Des échantillons sont prélevés au fur et à mesure que la réaction se poursuit et sont analysés suivant le protocole décrit dans les sections (3.2.2) et (3.2.3) pour mesurer l'efficacité de greffage et le taux de conversion respectivement. Deux mesures sont effectuées par échantillon.

Les mesures expérimentales et les résultats de simulation sont présentés sur la figure (4.7). La figure (4.7a) compare le profil optimal de température et le profil effectivement appliqué au réacteur. On peut noter le très bon accord entre les deux profils.

Quant aux figure (4.7b) et (4.7c), elles comparent les profils du taux de conversion et de l'efficacité de greffage, respectivement. Les résultats du modèle sont répétés en ligne continu sur les figures.

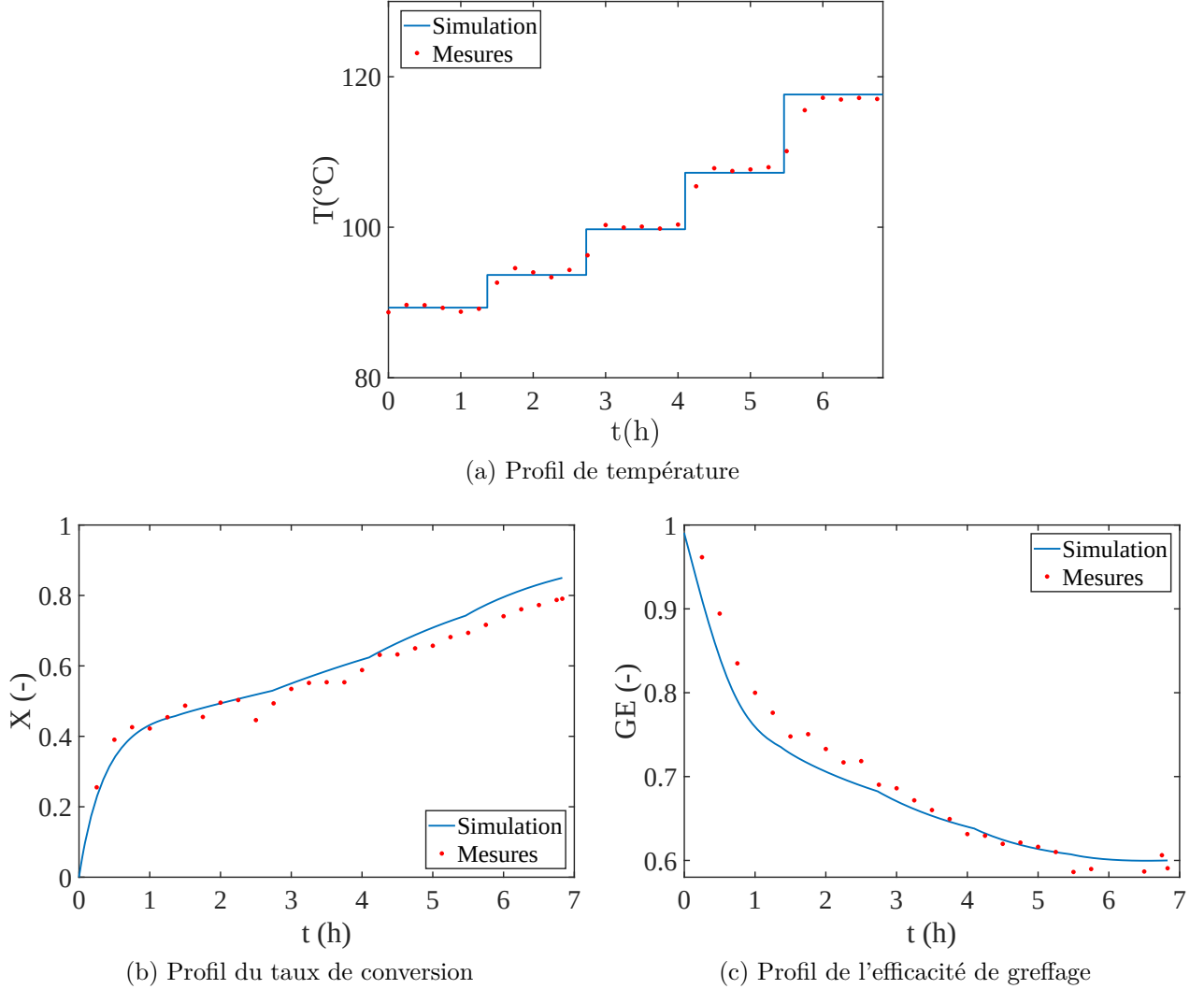


FIGURE 4.7 – Mise en œuvre expérimentale en boucle ouverte.

On peut noter que le modèle décrit bien les tendances d'évolution du taux de conversion ainsi que de l'efficacité de greffage. Cependant, les contraintes terminales pour le problème d'optimisation, ne sont pas respectées. Ceci est surtout le cas pour le taux de conversion final. Ainsi, le produit final a une consommation 5% inférieure à celle prescrite. Cela peut être dû à la présence de perturbations extérieures : des différences entre la température calculée et celle appliquée, des amorceurs contenant des impuretés... Les incertitudes de modélisation, probables en vue de la quantité de paramètres présents, peuvent subsister malgré la procédure d'analyse d'estimabilité et de modélisation. Le modèle, pour cette expérience, prédit de plus grandes valeurs pour le taux de conversion. Malgré cela, il apporte de précieuses prédictions pour l'efficacité de greffage ainsi que pour l'évolution de la réaction.

4.2 Optimisation en boucle ouverte d'un réacteur semi-continu de greffage des polymères

Nous nous intéressons à la réaction de greffage des polymères effectuée dans un réacteur semi-continu. Ce dernier est semblable au réacteur batch, les principaux changements proviennent du fait que le volume réactionnel change durant la réaction et que la concentration des réactifs est contrôlée par un débit d'alimentation.

Nous supposons une entrée unique d'alimentation, qui est composée d'un mélange du monomère et des amorceurs. Le débit d'alimentation sera donc composé de styrène, de BPO et de DCP. Les quantités d'amorceurs seront elles aussi optimisées. Le GDP étant solide, il sera introduit entièrement au début de la réaction. Ainsi, le nombre de variables de décision du problème d'optimisation augmente par l'introduction du débit volumique comme nouvelle variable manipulable.

Nous nous limiterons à une quantité de GDP de 400g et une quantité totale (la masse initialement présente dans le réacteur et la masse introduite par l'alimentation) de monomère de 400g afin de comparer nos résultats avec les résultats présentés précédemment.

Les équations du modèle (3.35) doivent être modifiées, en particulier pour la modélisation de la variation de la concentration en monomère et amorceurs ainsi que du volume réactionnel. Les modifications apportées peuvent être résumées par :

$$\frac{d(V[I])}{dt} = -k_d[I]V + Q_v[I]_e \quad (4.6)$$

$$\frac{d(V[M])}{dt} = r_M V + Q_v[M]_e \quad (4.7)$$

$$\frac{dV}{dt} = r_M \left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_p} \right) V M_m + Q_v \quad (4.8)$$

où $[I]_e$ et $[M]_e$ représentent les concentrations en entrée des amorceurs et du monomère respectivement. Q_v représente le débit volumique d'alimentation.

Le modèle dynamique pour le réacteur semi-continu peut être résumé par :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_{sc}(\mathbf{x}, T, Q_v, \boldsymbol{\theta}) \quad (4.9)$$

$$\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 \quad (4.10)$$

où l'indice sc correspond à « semi-continu » et les variables d'entrée sont T et Q_v .

Le problème de minimisation du temps opératoire est considéré et le problème d'optimisa-

tion peut s'écrire de la manière suivante :

$$\min_{T(t), Q_v(t), \mathbf{m}, t_f} \quad J = t_f \quad (4.11a)$$

$$\text{s.à.} \quad m_M^e + m_M = 400\text{g} \quad (4.11b)$$

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_{\text{sc}}(\mathbf{x}, T, Q_v, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}}) \quad (4.11c)$$

$$\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0; \quad t \in [0 ; t_f] \quad (4.11d)$$

$$X(t_f) \geq X_f \quad (4.11e)$$

$$GE(t_f) \geq GE_f \quad (4.11f)$$

$$T \leq T_{\text{max}} \quad (4.11g)$$

$$\int_0^{t_f} Q_v dt = V_{\text{tot}}^e \quad (4.11h)$$

où le vecteur $\mathbf{m} = (m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_1}^e, m_{I_2}^e, m_M^e)^T$ regroupe les variables de décision indépendantes du temps; les masses $m_{I_1}^e$, $m_{I_2}^e$ et m_M^e correspondent à la masse de BPO, la masse de DCP et la masse de monomère de l'alimentation, respectivement.

Le volume V_{tot}^e représente le volume total d'alimentation, il est calculé sur la base de $m_{I_1}^e$, $m_{I_2}^e$ et m_M^e et de leurs densités comme suit :

$$V_{\text{tot}}^e = \frac{m_{I_1}^e}{d_{BPO}} + \frac{m_{I_2}^e}{d_{DCP}} + \frac{m_M^e}{d_m} \quad (4.12)$$

où d_{BPO} , d_{DCP} et d_m représente la masse volumique du BPO, DCP et styrène, respectivement.

La contrainte (4.11h) assure que la quantité de monomère est totalement traitée. Les conditions d'optimisation sont identiques à celle du tableau (4.3) de la section précédente. Ceci permettra de comparer les résultats avec le problème d'optimisation pour le réacteur batch.

Le profil de température et le profil de débit volumique sont approximés par des fonctions constantes par morceaux et le problème d'optimisation dynamique est transformé en un problème NLP et résolu à l'aide d'une méthode de gradient calculé à l'aide des équations de sensibilité. Le nombre d'intervalles de temps est fixé à $N = 4$ pour un total de 14 variables de décision. Les résultats sont présentés sur la figure (4.8) et sur le tableau (4.5). L'évolution des variables d'état est présentée sur la figure (4.9).

m_{I_1}	m_{I_2}	$m_{I_1}^e$	$m_{I_2}^e$	m_M^e
2.5g	2.15g	2g	1g	81.6g

Tableau 4.5 – Résultat pour les variables de décision indépendantes du temps

Les résultats du tableau (4.5) montrent qu'approximativement un cinquième du styrène

(soit une masse de 81.6g pour une masse totale de 400g) est introduit progressivement pendant la réaction.

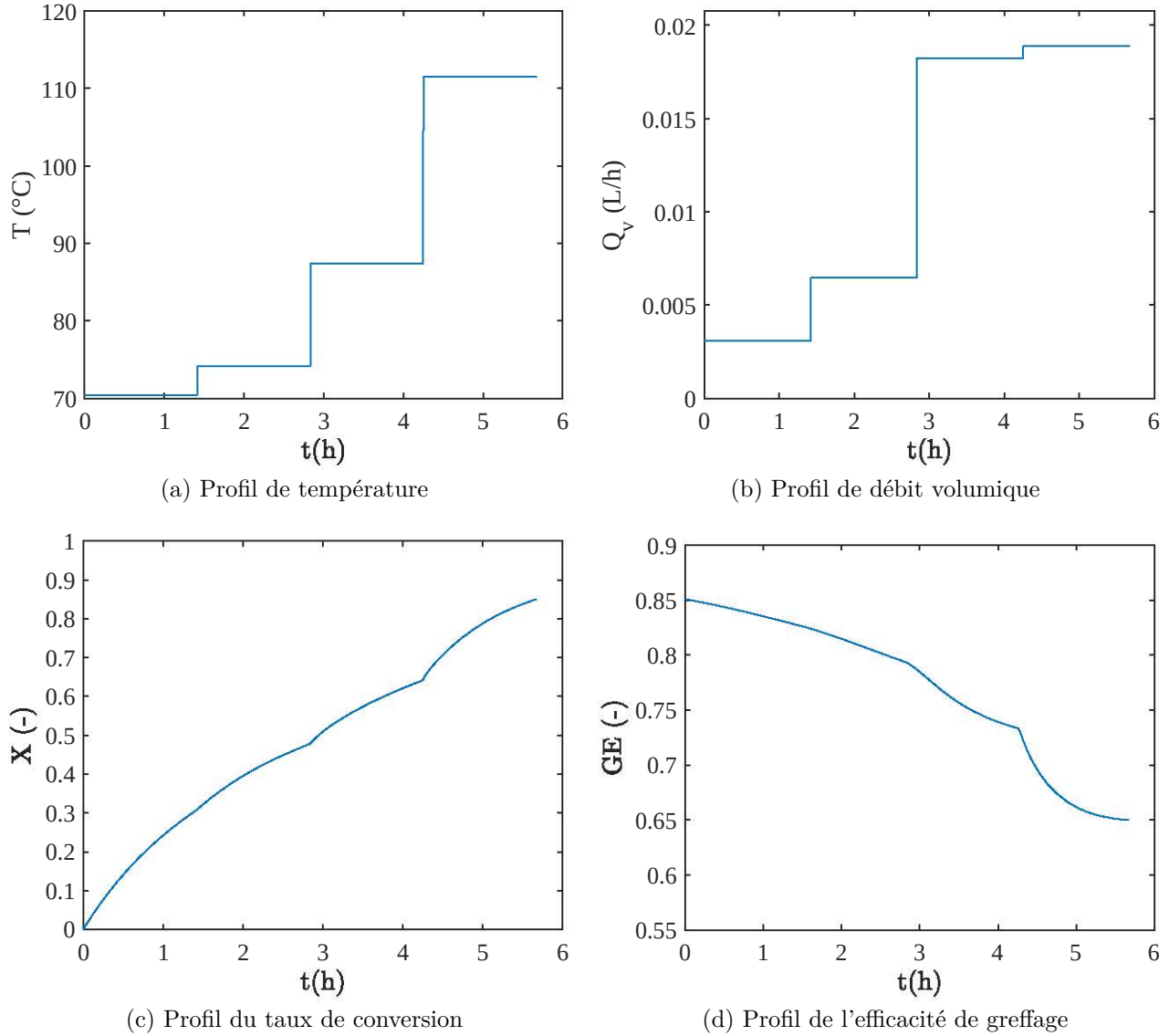


FIGURE 4.8 – Problème d'optimisation du réacteur semi-continu

Le débit d'alimentation permet d'avoir une certaine quantité d'amorceurs non décomposés toujours présente dans le réacteur. Cela a deux conséquences : la première est que la réaction peut s'effectuer à des températures relativement plus faible grâce à un apport continu en amorceurs. La deuxième conséquence, qui est liée à la première, est que l'initiation thermique n'est plus nécessaire.

Le temps opératoire est plus faible comparé à l'expérience avec le réacteur batch et vaut $t_f = 5,67\text{h}$. L'inverse aurait été impossible puisque le réacteur fermé peut être déduit en

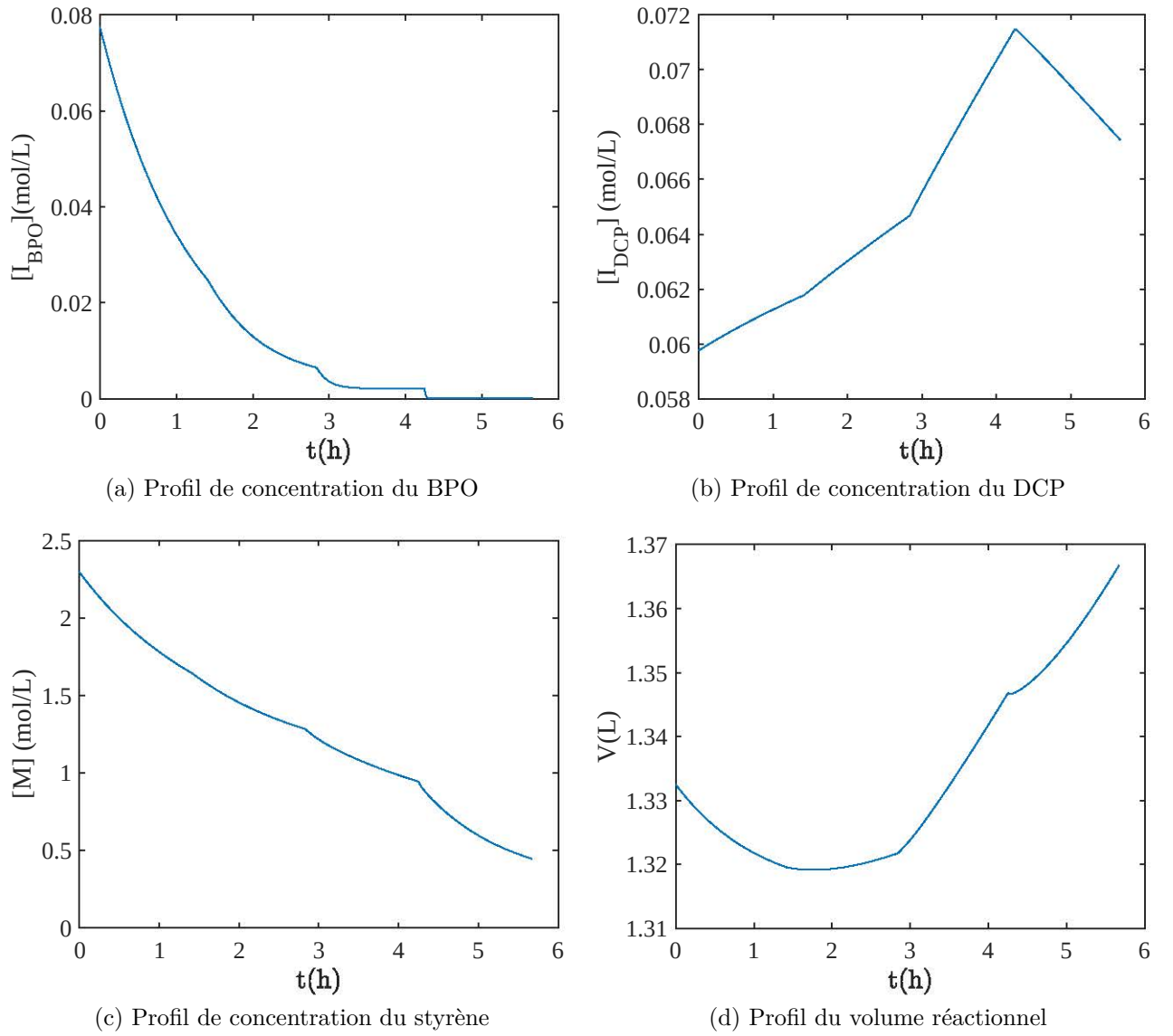


FIGURE 4.9 – Profil des variables d'état du réacteur semi-continu

supposant un débit d'alimentation Q_v nul tout au long de l'opération. Malgré cette remarque, le gain en temps est intéressant, voire conséquent, mais une mise en œuvre expérimentale nous est, pour l'instant, impossible. L'hypothèse d'un mélange homogène n'est plus valide en vue de nos dispositifs car le mélange réactionnel est composé de différentes phases et la viscosité du milieu augmente avec l'évolution du système. La conséquence directe est que le liquide introduit risque de ne pas se mélanger à la masse réactionnelle et donc de ne pas participer (ou peu) à la réaction de greffage.

4.3 Optimisation en boucle fermée du réacteur batch de greffage des polymères

L'objectif ici est de développer une approche de D-RTO pour que le procédé soit tout le temps optimal pendant toute la durée de son fonctionnement. Le problème de minimisation du temps opératoire sera considéré. L'utilisation des mesures expérimentales en ligne va nous permettre de compenser, en partie, l'effet des erreurs de modélisation et des perturbations externes.

Cependant, les mesures directes sur le procédé sont restreintes. Seul le taux de conversion peut être mesuré pendant le fonctionnement du réacteur et cela avec un délai de mesure de 15 minutes au moins (temps nécessaire à l'évaporation de tout le styrène d'un échantillon) comme décrit dans la section (3.2.3). Ainsi, nous supposons qu'un temps de 30 minutes est nécessaire pour obtenir une mesure du taux de conversion, résoudre tous les problèmes numériques et appliquer les nouvelles entrées optimales au procédé. Cela permet de s'assurer, pendant l'expérience, du bon fonctionnement de la boucle fermée que ce soit d'un point de vue expérimental ou numérique. Ce temps laisse à l'expérimentateur la possibilité de s'adapter en cas de problème imprévu pendant l'opération.

Dans une première partie, des simulations numériques seront menées afin de garantir l'efficacité de la méthodologie ainsi que de s'assurer du bon fonctionnement de chaque partie de la boucle fermée.

Dans une seconde partie, l'implantation expérimentale sera décrite et les résultats seront présentés et analysés.

4.3.1 Simulation de la D-RTO

Deux schémas ont été présentés précédemment sur la figure (1.4) pour la D-RTO en monocouche et la figure (1.5) pour la D-RTO couplée à une couche de commande prédictive. Ces derniers seront simulés dans ce qui suit.

Les variables de décision sont calculées de manière itérative sur un horizon qui rétrécit au fur et à mesure que la réaction se poursuit. Elles sont ensuite directement appliquées au réacteur pour le premier schéma considéré.

Dans le second schéma, les variables de décision sont utilisées pour résoudre un problème de commande prédictive. Le résultat de ce dernier est appliqué au réacteur.

Les problèmes d'optimisation dynamique sont résolus à l'aide d'une méthode de gradient calculé grâce aux équations de sensibilité. La variable de décision est paramétrée en constante par morceaux.

Le problème de D-RTO est similaire à celui considéré pour la boucle ouverte. Ce problème peut s'énoncer comme suit (Bousbia-Salah et al., 2017) :

$$\begin{aligned}
 & \min_{T(t), t_f} J = t_f \\
 & \text{s.à.} \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_g(\mathbf{x}, T, \boldsymbol{\theta}^{\text{id}}); \quad \mathbf{x}(t_{0,\text{opt}}) = \hat{\mathbf{x}}_k \\
 & \quad t \in [t_{0,\text{opt}}; t_f] \\
 & \quad X(t_f) \geq X_f \\
 & \quad GE(t_f) \geq GE_f \\
 & \quad T \leq T_{\max}
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

La principale différence avec le problème en boucle ouverte est que la paramétrisation de la variable de décision suit un horizon de commande. Cela permet de réduire la dimension du problème d'optimisation et de diminuer les minima locaux. Lors du démarrage de l'opération, aucun changement ne peut être effectué du point de vue conceptuel. Il est donc nécessaire de garantir des conditions numériques favorables malgré la perte en optimalité engendrée par le choix d'un entier N petit. De plus, les conditions initiales ne sont plus optimisées et les valeurs des masses des amorceurs sont fixées à celles obtenues en boucle ouverte. En effet, ces grandeurs sont obligatoirement fixées au tout début de l'opération, donc à $t = 0$ et non à $t = t_{0,\text{opt}}$.

Les conditions initiales de l'état $\hat{\mathbf{x}}_k$, utilisées dans le problème d'optimisation, sont données par l'observateur et correspondent à l'estimation de l'état du système au temps $t_{0,\text{opt}}$. Le modèle est intégré du temps courant $t_{0,\text{opt}}$ jusqu'au temps final t_f pour chaque itération lors de la résolution du problème d'optimisation. Cet intervalle se réduit au fur et à mesure que l'on avance dans le temps.

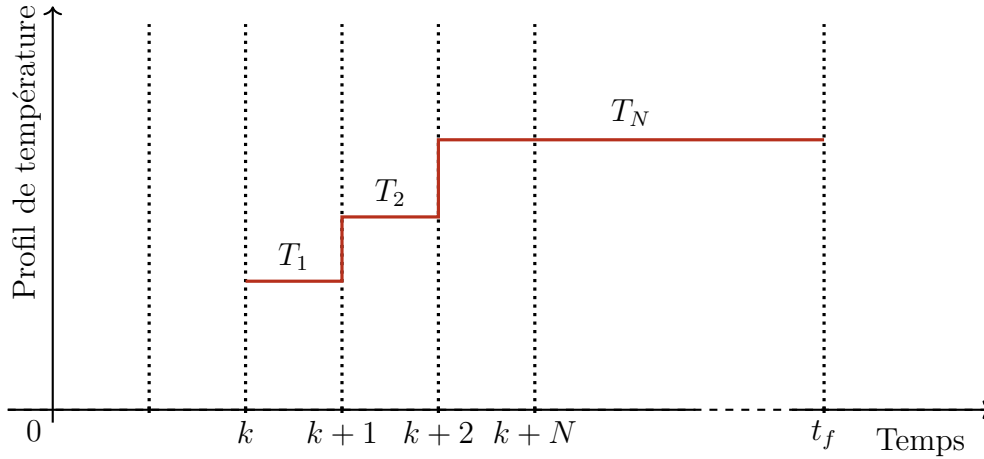


FIGURE 4.10 – Discretisation du profil de température pour la D-RTO.

Approximation du profil de température

Plus spécifiquement, le problème d'optimisation (4.13) est résolu sur un horizon de commande. Le profil de température est approximé par une fonction constante par morceaux de $N = 3$ intervalles (voir figure (4.10)) comme suivant :

$$\begin{cases} T(t) = T_i \\ t_{i-1} \leq t < t_i \end{cases} ; \quad i = 1, \dots, N \quad (4.14)$$

où t_0 correspond à $t_{0,\text{opt}}$.

La première constante T_1 est appliquée au réacteur de t_0 à $t_1 = t_0 + \Delta t$, la deuxième constante T_2 sera appliquée de t_1 à $t_2 = t_1 + \Delta t$. Enfin, la dernière constante T_3 est appliquée sur tout l'horizon de prédiction soit de t_2 jusqu'au temps final t_f . Le choix de la valeur numérique de Δt est fixé à 1 heure. Cette valeur permet d'avoir un profil relativement proche de l'optimalité puisque les temps de réactions sont grands. Des valeurs plus petites de Δt permettraient de gagner en optimalité mais rendrait complexe la mise en œuvre expérimentale, le suivi du profil de température et la gestion d'optima locaux.

La figure (4.10) illustre l'approximation du profil de température. Cela permet de diminuer la dimension du problème à N pour le profil de température et 1 pour t_f ; soit un NLP final de dimension $N + 1$.

4.3.2 Introduction de l'incertitude paramétrique

Pour simuler la D-RTO, nous disposons d'un modèle mathématique, dont la structure est supposée précise, avec des paramètres perturbés autour de leurs valeurs nominales (ou « faux paramètres »). Quant au procédé, nous l'avons simulé à l'aide du même modèle, mais avec les valeurs identifiées des paramètres. Le tableau (4.6) fournit les valeurs identifiées et perturbées des paramètres utilisés respectivement pour le procédé simulé et pour le modèle.

Pour simuler l'imprécision des « mesures » (les guillemets servent à préciser que ce sont des mesures issues de simulations numériques), un bruit blanc de l'ordre de 5% est rajouté à la sortie du procédé simulé.

Paramètre	Procédé	Modèle	Unité
k_p	1.02×10^7	1.50×10^7	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Tableau 4.6 – Paramètre perturbé

L'algorithme de la méthode est décrit sur le figure (4.11).

1. Initialiser les itérations et le temps : $k = 0$ et $t = 0$.
2. Résoudre le problème d'optimisation (4.13) pour $t_{0,\text{opt}} = 0$. Cela donne les variables optimales pour : la température $\mathbf{T} = (T_1, T_2, T_3)^T$ et pour le temps final de la réaction t_f .
3. Appliquer la première température obtenue T_1 pendant 60 minutes. Affecter $t := t + 60\text{min}$ et $k := k + 1$.
4. Prélever un échantillon du mélange réactionnel et commencer la mesure du taux de conversion.
5. Appliquer la deuxième température obtenue T_2 pendant que la mesure se termine, soit 30 minutes (temps nécessaire pour la mesure). Avancer dans le temps : affecter $t := t + 30\text{min}$ et $k := k + 1$.
6. Utiliser la mesure ainsi obtenue pour estimer l'état du système $\hat{\mathbf{x}}_k$.
7. Résoudre le problème d'optimisation (4.13) pour $t_{0,\text{opt}} = t$ et pour $\mathbf{x}_0 = \hat{\mathbf{x}}_k$. Cela donne les variables optimales suivantes : la température $\mathbf{T} = (T_1, T_2, T_3)^T$ et le temps final de la réaction t_f .
8. Refaire les étapes (3) à (7) jusqu'à ce que t_f soit atteint et arrêter la réaction.

FIGURE 4.11 – Algorithme descriptif des simulations de D-RTO

4.3.3 Simulation de la D-RTO sans commande prédictive

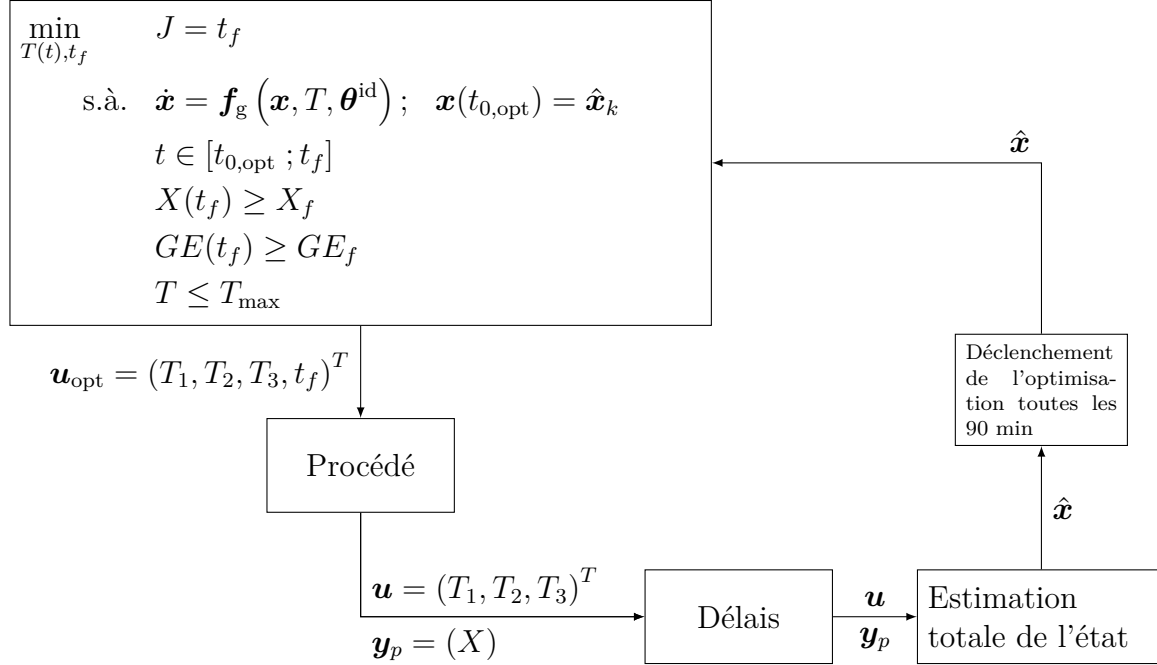
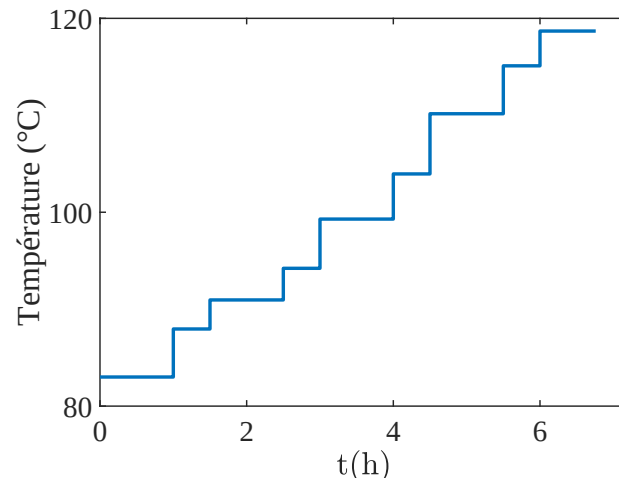


FIGURE 4.12 – Schéma de mise en œuvre de la D-RTO sur le procédé de greffage

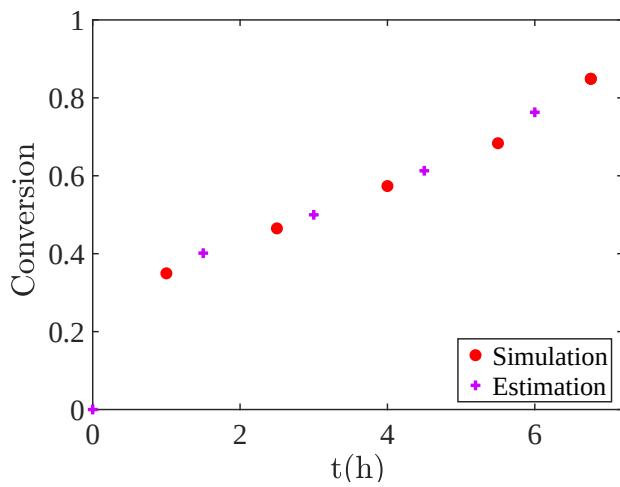
Comme montré sur la figure (4.12), le problème d'optimisation est résolu à chaque fois qu'une estimation de l'état est effectuée ; soit 90 minutes entre deux itérations où le problème d'optimisation est résolu. Au cours de ce laps de temps, les températures appliquées au réacteur correspondent à T_1 (pour une durée de 60 minutes) et à T_2 (pour une durée de 30 minutes). La durée 30 minutes correspond au temps nécessaire à l'obtention de la mesure.

Notre choix pour l'observateur s'est porté sur l'observateur à horizon glissant et plus particulièrement pour l'estimation totale de l'état. La première raison étant le faible nombre de mesures disponibles et la seconde découle du caractère lent de la réaction. Les temps de calcul, que ce soit le temps d'estimation ou le temps de résolution du problème d'optimisation, sont ainsi considérés négligeables devant le temps de réaction.

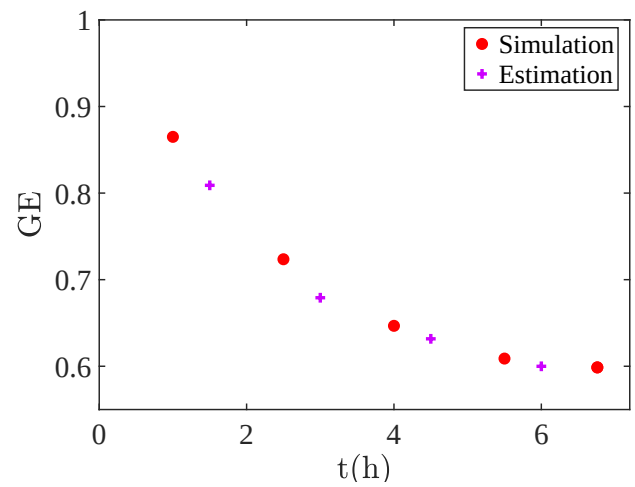
Les résultats des simulations sont présentés sur la figure (4.13). Le profil de température présente les mêmes caractéristiques de variation que pour les simulations en boucle ouverte. Ces variations correspondent à une augmentation progressive et permettent de favoriser la réaction de greffage du styrène. Cette forme de température optimale est cohérente avec l'objectif de l'optimisation, puisqu'à température constante, le taux de conversion augmente avec le temps alors que l'efficacité de greffage diminue. Par conséquent, la température devrait augmenter afin d'assurer le taux de conversion souhaité, mais pas trop, afin de garantir la valeur finale spécifiée de l'efficacité de greffage.



(a) Profil de température



(b) Profil du taux de conversion



(c) Profil de l'efficacité de greffage

FIGURE 4.13 – Simulation de la boucle fermée (sans commande prédictive)

En analysant les résultats, on peut voir que les contraintes terminales d'inégalité sur les deux sorties du procédé sont satisfaites et actives. D'un autre côté, la faible différence entre les valeurs « vraies » et « estimées » montre que l'observateur est performant. Il permet d'estimer l'état du système malgré la faible quantité d'information et le retard de la mesure.

4.3.4 Simulation de la D-RTO avec une couche de commande prédictive

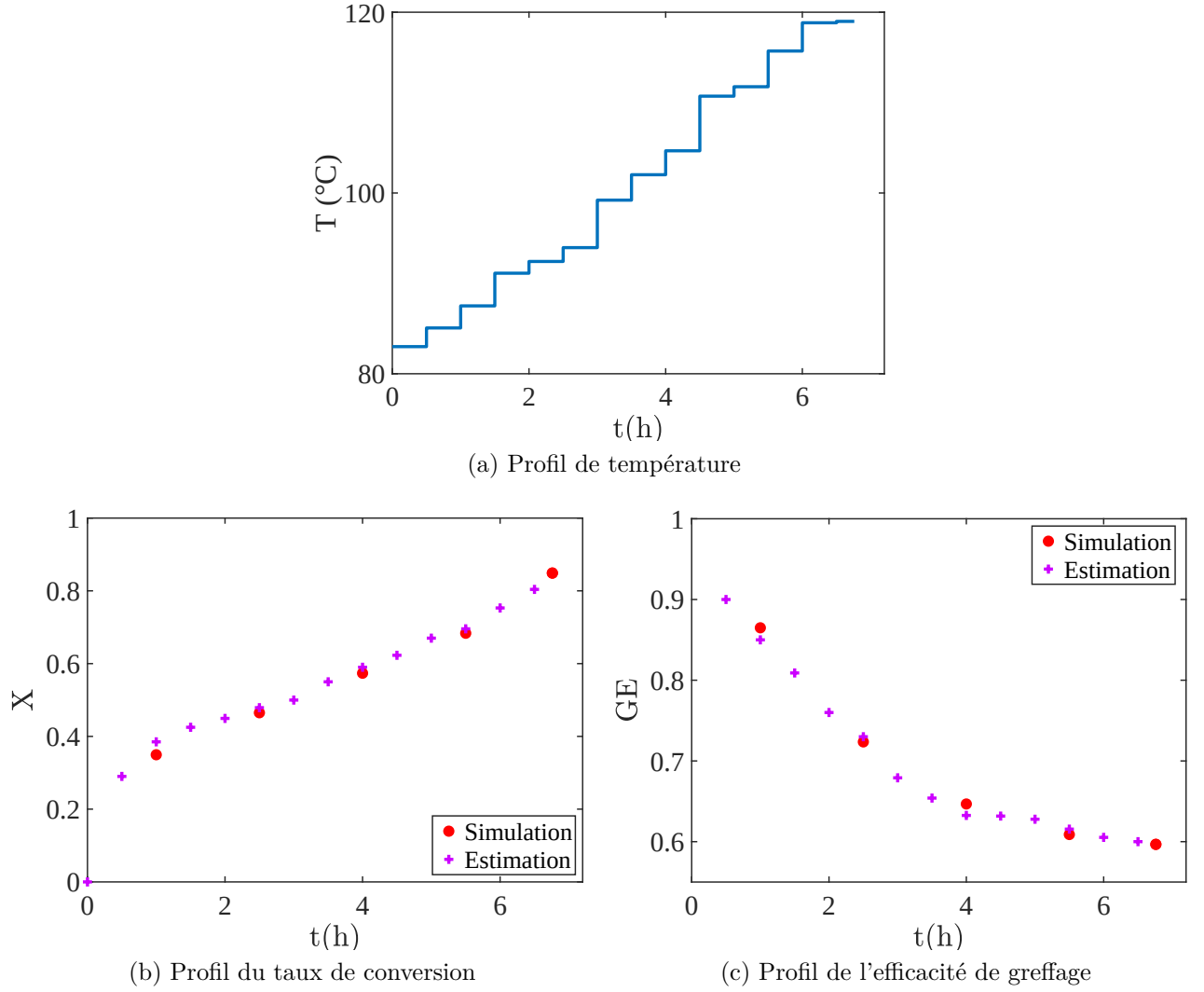


FIGURE 4.14 – Simulation de la boucle fermée (avec commande prédictive)

Le schéma utilisé est le même que celui présenté dans la version monocouche, mais en introduisant une couche de commande prédictive. La même incertitude paramétrique est conservée ; cela permettra de comparer leurs performances.

Le MPC aura une période de déclenchement égale à 30 minutes. Le modèle utilisé pour le MPC est le même que celui utilisé pour la D-RTO.

Dans d'autres applications, le MPC peut faire appel à un modèle moins performant et différent de la D-RTO afin d'être le plus rapide possible, l'utilisation d'un modèle réduit par exemple.

La dynamique de notre cas d'étude étant très lente, les problèmes liés au temps de calcul ne sont pas présents et sont donc supposés négligeables car il faut approximativement une minute pour résoudre le problème d'optimisation lié à la D-RTO, 20 secondes pour le problème de MPC et 30 secondes pour une estimation totale de l'état.

Les résultats sont présentés sur la figure (4.14) avec un nombre plus important de constantes par morceaux pour le profil de température. Ceci est dû à la fréquence élevée de mise en œuvre du MPC. Le profil de température qui résulte du MPC est notée u^{mpc} . Il est présentée sur la figure (4.14a).

À ce stade, des remarques importantes doivent être faites. Premièrement, le succès de la version monocouche dépend fortement de la précision du modèle utilisé dans la couche d'optimisation. Deuxièmement, l'approche à une couche a une certaine « période morte » (90 minutes précisément) dans laquelle le système de commande n'a aucun retour d'informations provenant des mesures. Si une perturbation survient durant cette période, elle peut conduire le procédé à la violation d'une contrainte. Cette violation ne sera corrigée qu'à l'itération suivante. Cette « période morte » est réduite dans le problème en double couche par l'introduction du MPC qui aura par définition une fréquence plus importante et donc une « période morte » plus courte. En ce sens, l'approche à deux couches semble être un meilleur choix car la couche MPC (qui peut utiliser un modèle plus simple du procédé par exemple) agit plus souvent que la couche d'optimisation. Cependant, comme on peut le voir dans les équations (1.19) et (1.21a), la fonction objectif de la couche MPC est plus un objectif de performance de contrôle qu'un objectif économique. Par conséquent, il est donc possible que les résultats obtenus par le MPC soient optimaux en termes de suivi de contrôle pour certaines variables mais pas en terme de productivité. Des efforts devraient être faits pour développer une stratégie à deux couches dans laquelle le MPC prend en compte la productivité du procédé et pas seulement le suivi d'un ensemble de variables.

Malgré ces différences conceptuelles, les résultats des deux schémas en boucle fermée sont semblables. Ils arrivent à respecter les contraintes malgré l'incertitude paramétrique.

4.3.5 Mise en œuvre expérimentale de la D-RTO

Les résultats présentés dans ce travail démontrent que l'intégration de l'optimisation dynamique en temps-réel est une approche très prometteuse pour obtenir un fonctionnement optimal (meilleure productivité, rejet des perturbations, augmentation des bénéfices, etc.) dans les perspectives de la conduite optimale des procédés de polymérisation.

Les approches de D-RTO à deux couches et à une couche ont été simulées et vu le faible écart entre les deux, seule l'approche en monocouche sera mise en œuvre expérimentalement sur le réacteur batch de greffage des polymères.

D'un point de vue expérimental, un capteur thermique est placé au centre du mélange

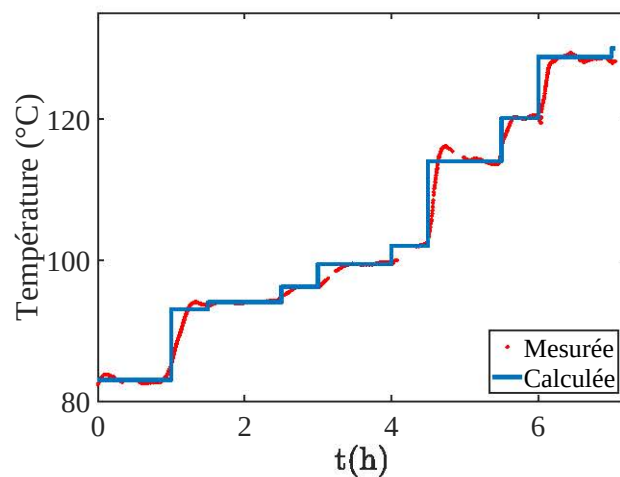
réactionnel permettant ainsi de mesurer et d'enregistrer, au fur et à mesure, la température interne du réacteur. La figure (4.12) présente le schéma de la boucle fermée utilisée pour la mise en œuvre de la D-RTO et le problème optimal considéré. Pour rappel, la composition initiale utilisée est la même que pour la mise en œuvre en boucle ouverte. Le tableau (4.3) fournit la composition initiale et les valeurs des contraintes.

Cette mise en œuvre expérimentale a été répétée 3 fois et seul la troisième est présentée ici. Ceci est dû à des considérations techniques. Plusieurs bugs informatiques peuvent survenir entre les différents logiciels utilisés : le capteur (pour la mesure de la température), l'optimiseur pour la résolution de problèmes NLP issus de la D-RTO et de l'observateur.

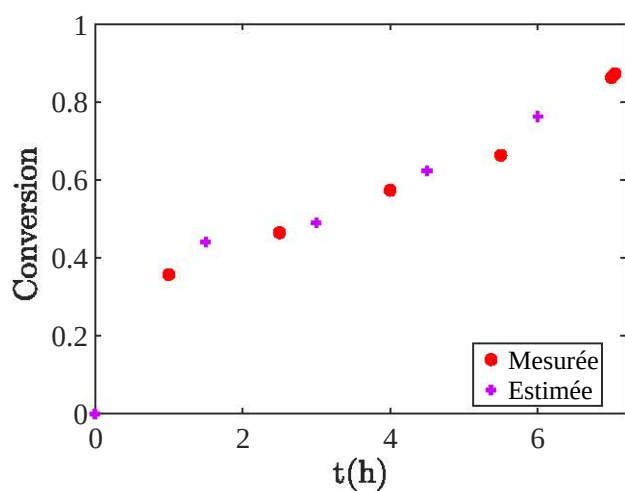
Sur la figure (4.15) sont présentés les résultats expérimentaux. La figure (4.15a) illustre le profil de température (courbe continue) résultant de la résolution du problème d'optimisation et un deuxième profil (courbe discontinue) correspondant à la température mesurée du réacteur. Les dépassements de la courbe en discontinue que l'on peut observer reste maîtrisable.

Les résultats montrent que les valeurs qu'atteint le profil de température (principalement à la fin du temps opératoire) sont plus importantes que précédemment, c'est-à-dire en comparant entre les dernières valeurs de température de la figure (4.14a) de simulation et de la figure (4.15a) de l'expérience. Ces écarts sont le résultat d'une surévaluation du taux de conversion par le modèle ou de perturbations extérieures impossibles à maîtriser. Le profil de température est optimal. Il minimise, au mieux et ce malgré les perturbations, le temps réactionnel. Il est complexe de quantifier le gain de la D-RTO car conceptuellement, lors d'une mise en œuvre optimale, nous ne pouvons pas connaître l'optimum réel du procédé. Cependant, nous retrouvons le même profil croissant que pour tout les problèmes précédents. Ce profil favorise la réaction de greffage du styrène grâce à la contrainte terminales sur l'efficacité de greffage.

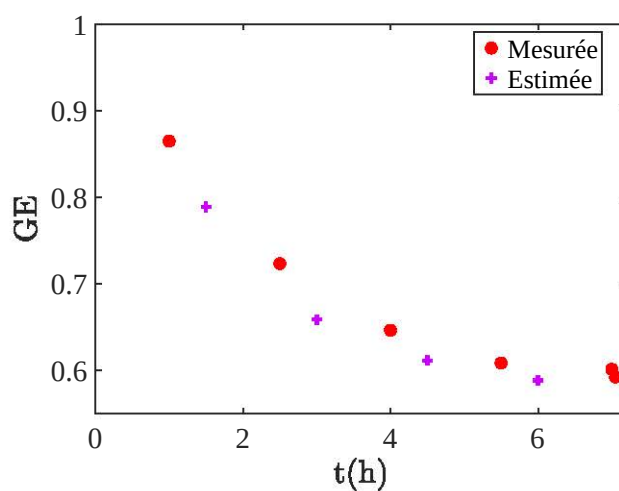
Le résultat le plus intéressant est que les contraintes terminales considérées sur GE et X sont atteintes, respectées et actives. Leurs valeurs ont été mesurées 3 fois et sont de 85% pour le taux de conversion et de 60% pour l'efficacité de greffage. Ceci reste intéressant malgré l'augmentation du temps final nécessaire à la réaction par rapport à la mise en œuvre en boucle ouverte.



(a) Profil de température.



(b) Profil du taux de conversion.



(c) Profil de l'efficacité de greffage.

FIGURE 4.15 – Mise en œuvre expérimentale de la boucle fermée

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, deux problèmes d'optimisation dynamique, en boucle ouverte, du réacteur batch sont présentés et résolus. Le premier maximise l'efficacité de greffage tandis que le second minimise le temps réactionnel. Ceci a été suivi par la mise en œuvre expérimentale du problème du temps minimum. Les résultats obtenus mettent en évidence une surestimation du taux de conversion par la modèle. Cependant, les mesures et les simulations sont globalement concordantes.

Un problème d'optimisation plus théorique a été proposé pour un réacteur fed-batch pour lequel le profil du débit volumique a été optimisé en plus de celui de la température.

Enfin, la mise en œuvre expérimentale de la D-RTO du problème du temps minimum dans un réacteur batch a été présentée. Deux schémas de D-RTO (monocouche et couche MPC) ont été ensuite évalués par simulation. Leurs capacités à converger vers l'optimum, sous incertitudes paramétriques, ont été vérifiées. L'observateur à horizon glissant a été utilisé pour estimer l'état du réacteur.

La D-RTO en monocouche a été mise en œuvre expérimentalement et les résultats confirment que la méthodologie arrive à satisfaire les contraintes du problème d'optimisation considéré.

Application à la conception d'expériences optimales

Dans ce chapitre, l'approche D-RTO développé et mise en œuvre dans les chapitres précédents, sera utilisée pour le design d'expériences optimales et l'identification de paramètres inconnus du modèle, en une seule expérience (un seul « run »).

5.1 Introduction

Le développement de modèles dynamiques est au cœur de la conception, la simulation, le dimensionnement, l'optimisation et le contrôle des procédés. La précision des prédictions de ces modèles dépend des hypothèses faites lors de la modélisation, de la structure des équations et de la précision des paramètres du modèle. Ces derniers sont généralement déterminés à l'aide d'une combinaison de collecte de données expérimentales et d'identification numérique. La précision des paramètres ainsi identifiés est fortement influencée par la qualité des informations recueillies.

Dans le design d'expériences optimales (DEO), les entrées qui garantissent l'identifiabilité du modèle sont déterminées puis appliquées au procédé réel étudié. Les sorties mesurées sont obtenues et sont ensuite utilisées par une procédure d'identification. Cependant, ces expérimentations sont souvent coûteuses en particulier à cause des matières premières utilisées, de la consommation d'énergie, du temps, etc.

Elles peuvent engendrer des problèmes de sécurité si les expériences à réaliser ne sont pas correctement conçues ou si le procédé est mal connu (Qian et al., 2014). Pour surmonter ces problèmes, des approches basées sur le modèle sont développées pour concevoir au mieux ces expériences. Les mesures ou sorties du procédé sont ensuite utilisées pour estimer les paramètres inconnus. Cette notion d'optimalité vise non seulement à réduire le nombre d'expériences nécessaires à la détermination de paramètres mais aussi à augmenter la précision avec laquelle ils sont déterminés.

Deux types de méthodes d'identification paramétrique peuvent être distingués à ce stade : les approches en boucle ouverte et en boucle fermée.

Pour les méthodes en boucle ouverte, les variables d'entrée à appliquer au procédé sont déterminées et fixées à leurs valeurs optimales. Cela revient à concevoir un plan d'expérience de façon optimale. Bien que ce soit une méthode courante, son utilisation pour les procédés instables n'est pas appropriée puisque les expériences sont sensibles aux perturbations.

Dans les méthodes en boucle fermée, les entrées et les sorties sont contrôlées pendant les expériences, comme pour l'optimisation en temps-réel, et les entrées pour les expériences sont continuellement déterminées et recalculées (Yakut et al., 2013).

Dans ce travail, nous supposons que la structure du modèle décrivant le procédé est précise, alors que les valeurs des paramètres du modèle ou une partie d'entre eux sont inconnues et doivent être estimées. Ce cas est plutôt général en génie des procédés avec les modèles phénoménologiques (Franceschini et Macchietto, 2008).

En réalité, l'idée de concevoir des expériences de manière optimale a été discutée depuis les années soixante (Mehra, 1974). La détermination des paramètres se fait classiquement en les calculant à partir d'expériences en boucle ouverte. La planification, l'exécution et l'analyse des expériences sont réalisées consécutivement.

À l'inverse, dans les approches en boucle fermée, les entrées à appliquer au procédé sont recalculées de manière itérative pour maximiser la qualité de l'information qui peut être obtenue des expériences.

L'objectif de ce chapitre est d'utiliser l'approche de l'optimisation dynamique en temps-réel (D-RTO) afin de concevoir des expériences optimales pour l'identification de paramètres. L'idée est de combiner la conception des entrées optimales avec l'identification des paramètres inconnus dans la même expérience. L'indice de performance ou la fonction objectif (du problème d'optimisation découlant de la D-RTO) sera défini de façon à maximiser l'information contenue dans les sorties mesurées (Telen et al., 2016). Ceci est réalisé par la maximisation de la sensibilité des variables de sortie du modèle par rapport aux paramètres inconnus du modèle.

5.2 Approche de la conception d'expériences optimales

L'approche développée est basée sur les ingrédients suivants : un modèle du procédé, une estimation des variables d'état non mesurées ainsi que des paramètres inconnus du modèle, des équations de sensibilité et de l'optimisation dynamique en temps-réel ; comme illustrée sur la figure (5.1). Ces ingrédients sont détaillés ci-dessous :

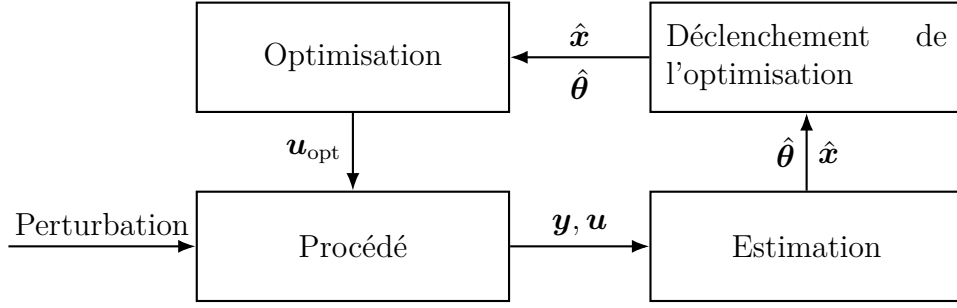


FIGURE 5.1 – Schéma de l'identification optimale des paramètres

5.2.1 Modèle du procédé

Le procédé est un réacteur fermé dans lequel la copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène a lieu et est détaillé dans Gentric et al. (1997, 1999). Le modèle développé décrit les principaux phénomènes mis en jeu, à savoir la formation de radicaux, la nucléation des particules, la capture de radicaux par les micelles et les particules, les réactions de terminaison, de propagation, de transfert vers le monomère ainsi que des phénomènes de transfert de chaleur. Les variables d'état considérées sont : la concentration en monomère, le nombre de particules par unité de volume et les moments de la distribution des masses moléculaires. Les phénomènes de transfert de chaleur seront omis car nous ne nous intéressons qu'au profil de température du milieu réactionnel. Tout les détails de la procédure de modélisation peuvent être retrouvés dans Gentric (1997).

Un réacteur batch est donc utilisé pour la production de polymère à partir de 2 monomères : le styrène et l' α -méthylstyrène. Quatre composants essentiels sont nécessaires pour mettre en œuvre la réaction de copolymérisation en émulsion : le milieu de dispersion qui est généralement de l'eau, le monomère qui est souvent légèrement soluble dans l'eau, l'amorceur qui est soluble dans l'eau et un émulsifiant.

La réaction de copolymérisation en émulsion entre le styrène et l' α -méthylstyrène dans un réacteur batch est décrite par le modèle dont les équations sont les suivantes :

$$\frac{dM}{dt} = -R_p = -k_p M_p \frac{N_p}{N_a} \bar{n} \quad (5.1a)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{R_a N_a}{1 + \left(\frac{\epsilon N_p}{S}\right)} \quad (5.1b)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = R_t + R_{trM} \quad (5.1c)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = R_p \quad (5.1d)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = 2L^2(R_t + R_{trM}) \quad (5.1e)$$

avec

$$S = S_0 - k_v (X M_0)^{\frac{2}{3}} N_p^{\frac{1}{3}} \quad (5.2a)$$

$$k_v = \left(\frac{36\pi M_M^2}{\omega_p^2 \rho_p^2 (a_s N_a)^3} \right) \quad (5.2b)$$

$$k_p = k_{psty} \exp(a f_{MS}) \quad (5.2c)$$

$$R_a = 2f k_d A \quad (5.2d)$$

$$R_t = \frac{R_a \bar{n} N_p}{N_p + \frac{S}{\epsilon}} \quad (5.2e)$$

$$R_{trM} = k_{trM} M_p \frac{N_p \bar{n}}{N_a} \quad (5.2f)$$

$$L = \frac{R_p}{R_t + R_{trM}} \quad (5.2g)$$

où X représente le taux de conversion, S la concentration en émulsifiant, M_0 la concentration initiale en monomère, A la concentration en amorceur, k_{psty} la vitesse de propagation de l'homopolymerisation du styrène et f_{MS} la fraction molaire initiale de l' α -methylstyrène. Les vitesses d'amorçage, de polymérisation, de terminaison et de transfert au monomère sont représentées par R_a , R_p , R_t et R_{trM} respectivement.

La concentration en monomère dans les particules M_p suit l'équation suivante :

$$M_p = \begin{cases} \frac{1 - X_c \rho_M}{\left[(1 - X_c) + X_c \frac{\rho_M}{\rho_P} \right]} M_M & ; \quad X \leq X_c \\ \frac{1 - X \rho_M}{\left[(1 - X) + X \frac{\rho_M}{\rho_P} \right]} M_M & ; \quad X > X_c \end{cases} \quad (5.3)$$

Les constantes cinétiques du modèle et les conditions initiales sont données dans le tableau (5.1).

L'intégration des équations différentielles (5.1) fournit les masses moléculaires moyennes en

Variable	Valeur	Unité
Décomposition de l'amorceur	$k_{d0} = 4.5 \times 10^{16}$	s^{-1}
	$E_d = 140.2 \times 10^3$	$J.mol^{-1}$
Efficacité de l'amorceur	$f = 0.5$	-
Propagation	$k_{p0} = 1.1 \times 10^7$	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
	$E_p = 29 \times 10^3$	$J.mol^{-1}$
	$a = -7.3$	-
Nombre moyen de radicaux par particule	$\bar{n} = 0.5$	-
Concentration du monomère à saturation	$M_{pc} = 5.38$	$mol.l^{-1}$
Surface moyenne occupée par 1g d'émulsifiant	$a_s = 1.8 \times 10^5$	$dm^2.g^{-1}$
Facteur lié à l'efficacité des particules à capturer des radicaux issus de la décomposition de l'amorceur	$\epsilon = 5 \times 10^{-16}$	$g.part^{-1}$
Transfert au monomère	$k_{trM0} = 22 \times 10^{10}$	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
	$E_{trM} = 85 \times 10^3$	$J.mol^{-1}$
	$b = -4$	-
Fraction molaire en α -méthylstyrène	$f_{MS} = 0.089$	-
Concentration initiale en monomère	$M_0 = 2.159$	$mol.l^{-1}$
Concentration initiale en amorceur	$A_0 = 1$	$g.l^{-1}$
Concentration initiale en émulsifiant	$S_0 = 4.432$	$g.l^{-1}$

Tableau 5.1 – Valeurs des constantes cinétiques utilisées dans le modèle

nombre et en poids, et l'indice de polydispersité. Ces grandeurs sont exprimées par :

$$\overline{M}_n = M_M \frac{Q_1}{Q_2} \quad (5.4a)$$

$$\overline{M}_w = M_M \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.4b)$$

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (5.4c)$$

Le vecteur des variables d'état est composé de la concentration globale en monomère, du nombre total de particules par unité de volume ainsi que des moments d'ordre zéro, un et deux de la distribution des masses molaires. Il est défini par :

$$\mathbf{x} = (M, N_p, Q_0, Q_1, Q_2)^T \quad (5.5)$$

Le modèle (5.1) du procédé résultant peut être écrit sous la forme générale suivante :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_c(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) \quad \text{avec} \quad \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 \quad \text{et} \quad \mathbf{y} = \mathbf{h}_c(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \quad (5.6)$$

où $\mathbf{x}$, $\mathbf{u}$, $\boldsymbol{\theta}$ et $\mathbf{y}$ sont respectivement les vecteurs d'état, les variables de décision, les paramètres inconnus et les sorties du procédé. Le modèle se compose de 5 équations différentielles ordinaires impliquant 11 paramètres cinétiques qui sont précédemment estimés à partir de mesures expérimentales (Gentric et al., 1997).

5.2.2 Estimation de l'état et des paramètres du modèle

L'estimateur est un observateur à horizon glissant nécessaire pour calculer une estimation $\hat{\mathbf{x}}$ de l'état actuel $\mathbf{x}$ et $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ du vecteur $\boldsymbol{\theta}$ qui ne peuvent être mesurés directement sur le procédé. L'estimation est réalisée en utilisant les variables d'entrée et de mesure respectivement $\mathbf{u}$ et $\mathbf{y}$. Les détails de conception de l'observateur sont présentés dans la section (2.3.4).

L'observateur sera utilisé pour une estimation paramétrique en plus de l'estimation de l'état. Les paramètres auront une dynamique nulle et un état augmenté sera utilisé de la manière suivante :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_c(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) \quad (5.7a)$$

$$\dot{\boldsymbol{\theta}} = \mathbf{0} \quad (5.7b)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}_c(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \quad (5.7c)$$

En posant $\mathbf{x}_a = [\mathbf{x} \ \boldsymbol{\theta}]^T$ le vecteur d'état augmenté, nous obtenons le système équivalent suivant :

$$\dot{\mathbf{x}}_a = \mathbf{f}_a(\mathbf{x}_a, \mathbf{u}) \quad (5.8a)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}_a(\mathbf{x}_a) \quad (5.8b)$$

où $\mathbf{f}_a = [\mathbf{f}_c \ \mathbf{0}]^T$. La taille de l'horizon d'estimation sera fixée à $H = 3$.

5.2.3 Problème d'optimisation dynamique

Dans notre problème d'identification optimale en ligne, l'objectif est de maximiser les informations contenues dans l'expérience. Cela est effectué par la maximisation des sensibilités des sorties du procédé par rapport aux paramètres inconnus du modèle. La fonction objectif, du problème d'optimisation, sera choisie dans ce sens.

L'objectif de l'optimisation dynamique est de déterminer le profil des variables de décision qui optimise un indice de performance sous différentes contraintes. Dans le design d'expériences

optimales, l'indice de performance est déduit de la matrice d'information de Fisher (FIM) définie par :

$$\mathbf{M}_{\text{FIM}} = \mathbf{Z}^T \mathbf{Z} \quad (5.9)$$

où $\mathbf{Z}$ est la matrice de sensibilité des sorties par rapport aux paramètres inconnus à différents temps d'échantillonnage donnée par :

$$\mathbf{Z} = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial y_1}{\partial \theta_1} \right|_{t_1} & \left. \frac{\partial y_1}{\partial \theta_2} \right|_{t_1} & \cdots & \left. \frac{\partial y_1}{\partial \theta_{n_\theta}} \right|_{t_1} \\ \left. \frac{\partial y_1}{\partial \theta_1} \right|_{t_2} & \left. \frac{\partial y_1}{\partial \theta_2} \right|_{t_2} & \cdots & \left. \frac{\partial y_1}{\partial \theta_{n_\theta}} \right|_{t_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial y_2}{\partial \theta_1} \right|_{t_1} & \left. \frac{\partial y_2}{\partial \theta_2} \right|_{t_1} & \cdots & \left. \frac{\partial y_2}{\partial \theta_{n_\theta}} \right|_{t_1} \\ \left. \frac{\partial y_2}{\partial \theta_1} \right|_{t_2} & \left. \frac{\partial y_2}{\partial \theta_2} \right|_{t_2} & \cdots & \left. \frac{\partial y_2}{\partial \theta_{n_\theta}} \right|_{t_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial y_{n_y}}{\partial \theta_1} \right|_{t_{n_t}} & \left. \frac{\partial y_{n_y}}{\partial \theta_2} \right|_{t_{n_t}} & \cdots & \left. \frac{\partial y_{n_y}}{\partial \theta_{n_\theta}} \right|_{t_{n_t}} \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

où n_t , n_θ et n_y représentent, respectivement, le nombre de points d'échantillonnage, le nombre de paramètres inconnus et le nombre de sorties du procédé.

5.2.4 Équations de sensibilité

Les éléments de $\mathbf{Z}$ sont calculés à partir du modèle dynamique (5.6). Les équations de sensibilité sont explicitement déduites du modèle (5.6). En effet, l'analyse de sensibilité nous montre comment les paramètres constants inconnus $\boldsymbol{\theta}$ influencent les états du modèle $\mathbf{x}$ et par conséquent les sorties du modèle $\mathbf{y}$. Les équations de sensibilité sont exprimées par :

$$\frac{\partial \dot{\mathbf{x}}}{\partial \boldsymbol{\theta}} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}_c^T}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\theta}} + \left(\frac{\partial \mathbf{f}_c^T}{\partial \mathbf{u}} \right)^T \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \boldsymbol{\theta}} + \left(\frac{\partial \mathbf{f}_c^T}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)^T \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \boldsymbol{\theta}} = \frac{\partial \mathbf{h}_c}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \boldsymbol{\theta}} + \frac{\partial \mathbf{h}_c}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (5.12)$$

En utilisant la définition suivante : $\mathbf{x}_\theta = \frac{\partial(\mathbf{x})}{\partial \boldsymbol{\theta}}$ la sensibilité de la variable $\mathbf{x}$ par rapport à $\boldsymbol{\theta}$ et sachant que $\mathbf{u}$ ne dépend pas de $\boldsymbol{\theta}$, nous pouvons résumer le modèle dynamique et les

équations de sensibilité par :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_c(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) \quad (5.13a)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}_c(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \quad (5.13b)$$

$$\dot{\mathbf{x}}_{\boldsymbol{\theta}} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}_c}{\partial \mathbf{x}} \right) \mathbf{x}_{\boldsymbol{\theta}} + \frac{\partial \mathbf{f}_c}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (5.13c)$$

$$\mathbf{y}_{\boldsymbol{\theta}} = \left(\frac{\partial \mathbf{h}_c}{\partial \mathbf{x}} \right) \mathbf{x}_{\boldsymbol{\theta}} + \frac{\partial \mathbf{h}_c}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (5.13d)$$

avec les conditions initiales suivantes :

$$\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 \quad \text{et} \quad \mathbf{x}_{\boldsymbol{\theta}}(0) = 0 \quad (5.14)$$

où $\mathbf{x}_{\boldsymbol{\theta}} \in \mathbb{R}^{n_x \times n_{\boldsymbol{\theta}}}$ et $\mathbf{y}_{\boldsymbol{\theta}} \in \mathbb{R}^{n_y \times n_{\boldsymbol{\theta}}}$ sont les matrices de sensibilité, respectivement, de l'état et des sorties par rapport aux paramètres inconnus.

Nous avons ainsi tous les ingrédients nécessaires au calcul de la matrice d'information de Fisher. L'objectif est de maximiser les informations contenues dans les expériences, à savoir la maximisation des sensibilités des sorties du modèle par rapport aux paramètres inconnus. À cette fin, différents critères d'optimisation peuvent être utilisés comme fonction objectif par exemple la A-, D- ou E-optimalité (Franceschini et Macchietto, 2008).

Dans notre travail, l'objectif est de minimiser le volume de la région de confiance commune. Cela est réalisée par la maximisation du déterminant de la FIM, c'est-à-dire la D-optimalité. La solution du problème d'optimisation est basée sur la méthode de paramétrisation du vecteur de contrôle (CVP) (Goh et Teo, 1988). Le problème d'optimisation (d'identification optimale) générant les entrées optimales dans ce sens peut s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\boldsymbol{\theta}}(k) : \quad & \max_{\mathbf{u}} \quad J_{\text{FIM}} = \det(\mathbf{M}_{\text{FIM}}) \\ \text{s.à.} \quad & \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_c(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \hat{\boldsymbol{\theta}}_k) \quad ; \quad \mathbf{x}(t_k) = \hat{\mathbf{x}}_k \\ & \dot{\mathbf{x}}_{\boldsymbol{\theta}} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}_c}{\partial \mathbf{x}} \right) \mathbf{x}_{\boldsymbol{\theta}} + \frac{\partial \mathbf{f}_c}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad ; \quad \mathbf{x}_{\boldsymbol{\theta}}(t_k) = 0 \\ & u_{\min} \leq \mathbf{u} \leq u_{\max} \end{aligned} \quad (5.15)$$

où $\mathbf{u} = (T_1, T_2, \dots, T_{n_u})^T$ représente le vecteur des températures utilisées pour approximer le profil de température du réacteur au moyen d'une fonction constante par morceaux, $u_{\min}$ et $u_{\max}$ sont respectivement les bornes inférieures et supérieures pour la température. Le problème NLP est résolu grâce à des méthodes de descente de gradient.

L'identification des paramètres et la conception d'expériences optimales sont implémentées dans une boucle fermée de D-RTO. À partir du procédé réel auquel les variables de décision

optimales sont appliquées, à un instant d'échantillonnage t_k , les sorties ainsi que les entrées sont utilisées par l'observateur pour estimer les paramètres inconnu $\hat{\theta}_k$ et le vecteur d'état $\hat{x}_k$. Ces estimations sont ensuite utilisées comme conditions initiales dans l'optimiseur pour déterminer le vecteur des variables de décision à appliquer à l'itération suivante. La condition initiale correspondante pour les variables de sensibilité est égale à zéro.

Dans un premier temps, nous supposons qu'un paramètre cinétique, c'est-à-dire le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse de propagation noté k_{p0} , est inconnu et est représenté par θ . L'objectif est de concevoir des expériences optimales qui permettront son identification de manière rapide et précise. Dans un second temps, deux paramètres E_d et E_p seront supposés inconnus.

Deux variables d'état sont mesurées, à savoir la concentration globale de monomère M et le nombre de particules N_p . Nous pouvons donc écrire le vecteur de sortie de la manière suivante :

$$\mathbf{y} = (x_1, x_2)^T \quad (5.16)$$

5.3 Cas d'un seul paramètre inconnu

La variable de décision est initialement approximée en utilisant une fonction constante par morceaux sur 6 intervalles de temps identiques. Les horizons de prédiction et de commande sont égaux et le premier rétrécit à chaque itération d'optimisation. Plus on avance dans le temps, plus l'horizon de prédiction rétrécit. Les conditions de simulation pour l'optimisation et l'estimation sont résumées dans le tableau (5.2).

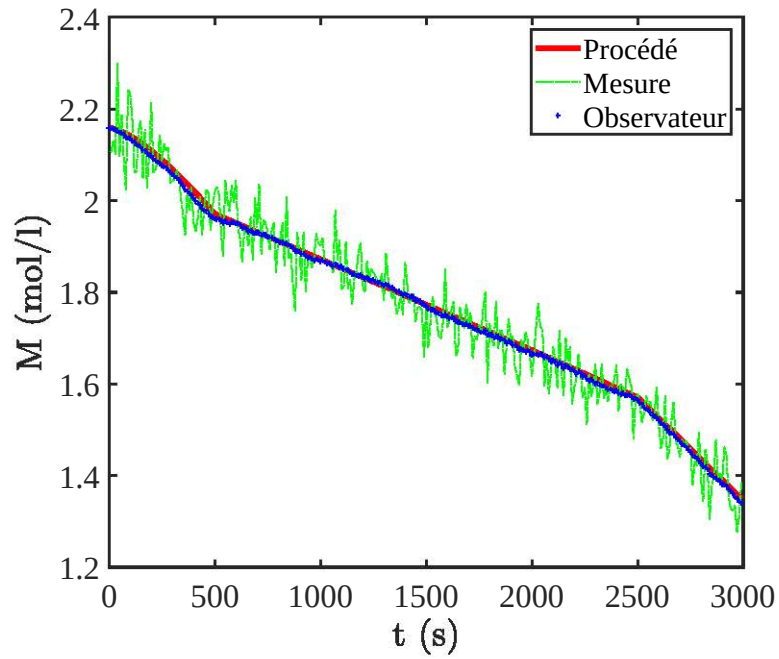
Paramètres	Valeurs
Périodicité de l'estimation	10 secondes
H	3
Périodicité de l'échantillonnage	10 secondes
Périodicité de l'optimiseur	500 secondes
$u_{\min}$	40°C
$u_{\max}$	70°C
t_f	3000 secondes

Tableau 5.2 – Paramètres d'optimisation en ligne et d'estimation

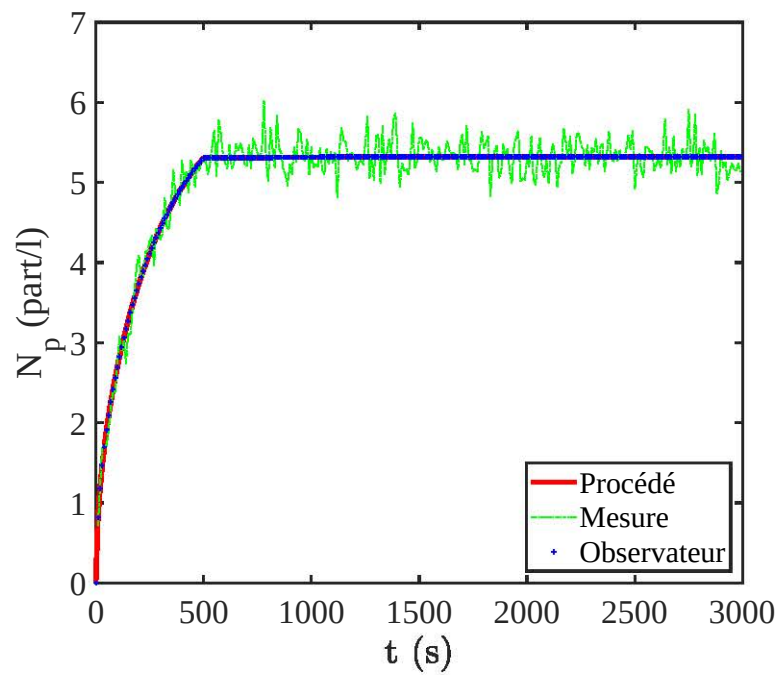
La figures (5.2) montrent les variables d'état mesurées (soit x_1 et x_2) avec trois profils différents. Le profil en continu est donné par l'intégration des équations du modèle (5.6) et correspond à l'état réel du procédé, le profil en (+) correspond aux estimations données par l'observateur et le profil en discontinu correspond aux sorties du procédé. Ces dernières sont obtenues en ajoutant 5% de bruit à l'état réel du procédé. Le faible écart entre les valeurs de l'état réel et des estimations montre que l'estimateur réalise de bonnes performances. Les

estimations du paramètre convergent vers la valeur réelle comme le montre la figure (5.3b). Un faible écart est constaté entre le procédé et les estimations, principalement au début de la réaction, période à laquelle le paramètre utilisé dans les calculs est erroné.

Le profil de température, présenté sur la figure (5.3a), est égal en début de mise en oeuvre à la borne supérieure $u_{\max}$. La valeur de la température descend ensuite brusquement à la valeur de la borne inférieure $u_{\min}$. Un tel profil ressemble au profil *bang bang* que l'on obtient généralement en résolvant des problèmes de conception d'expériences optimales. Le profil de température est obtenu pour maximiser la sensibilité de x_1 et de x_2 par rapport au paramètre.

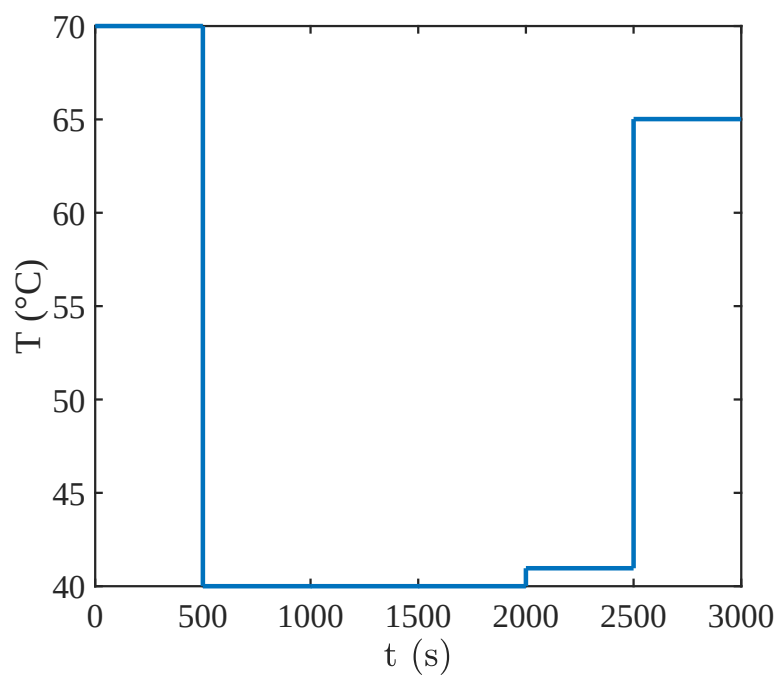


(a) Profil de concentration en monomère

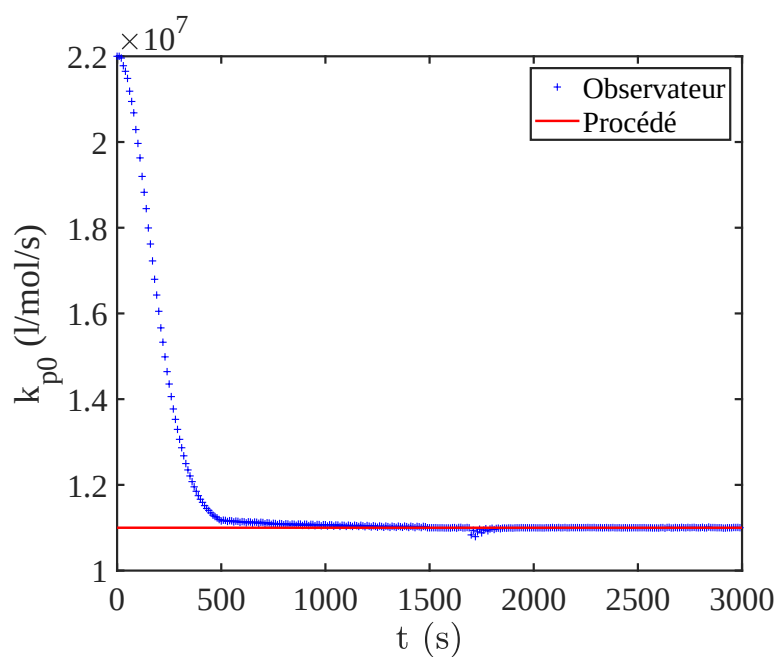


(b) Profil du nombre total de particules

FIGURE 5.2 – Conception d'expériences optimales : cas d'un seul paramètre inconnu



(a) Profil de température optimal



(b) Profil du paramètre θ

FIGURE 5.3 – Conception d'expériences optimales : cas d'un seul paramètre inconnu

5.4 Cas de deux paramètres inconnus

Dans ce cas, deux paramètres, à savoir l'énergie d'activation pour la réaction de décomposition de l'amorceur E_d et celle de la réaction de propagation E_p , sont supposées inconnus. Les phénomènes de décomposition de l'amorceur et de propagation des radicaux sont déterminants pour la réaction de polymérisation ainsi étudiée et contribuent fortement au résultat obtenu que ce soit pour le taux de conversion final ou pour les masses moléculaires moyennes.

Les paramètres de simulation de l'optimisation et de l'estimation sont résumés dans le tableau (5.3).

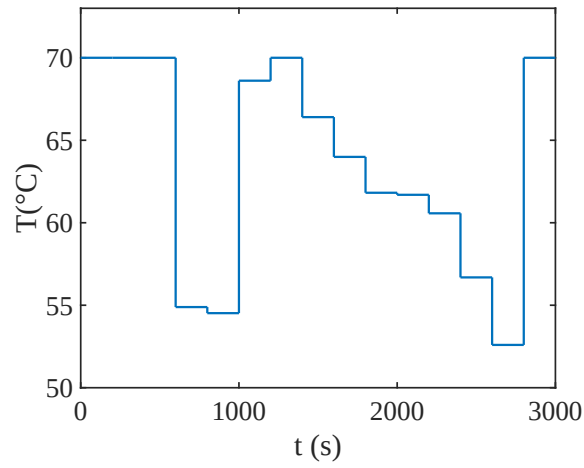
Paramètres	Valeurs
Périodicité de l'estimation	100 secondes
H	3
Périodicité de l'échantillonnage	100 secondes
Périodicité de l'optimiseur	200 secondes
$u_{\min}$	40°C
$u_{\max}$	70°C
t_f	3000 secondes

Tableau 5.3 – Paramètres d'optimisation en ligne et d'estimation

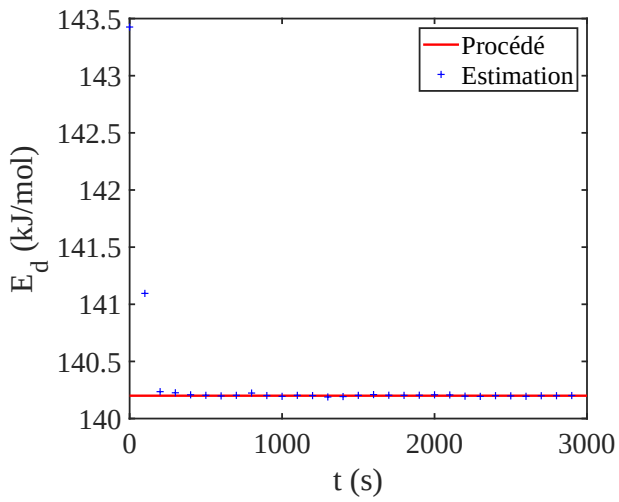
Les figures (5.4d) et (5.4e) montrent les variables d'état mesurées, à savoir x_1 et x_2 . Le nombre de mesures disponibles est restreint comparé au premier cas d'étude. Malgré cela, les paramètres inconnus convergent vers les valeurs du procédé comme nous pouvons le constater sur les figures (5.4b) et (5.4c). Le paramètre E_d converge en 2 itérations car la réaction de polymérisation est initiée par la décomposition de l'amorceur. Les variables d'état sont donc très sensibles à des variations de E_d . Les premières mesures sur x_1 et sur x_2 permettent de l'identifier rapidement.

Le profil de température présenté sur la figure (5.4a) maximise les informations contenues dans les expériences. Tout comme le cas d'un seul paramètre, la valeur de la température est égale à celle de la borne supérieure $u_{\max}$ au début de la réaction. Ensuite, sa valeur descend drastiquement mais sans atteindre la borne inférieure cette fois-ci. Le profil peut être aussi qualifié de type *bang bang* car plusieurs sauts de température sont effectifs.

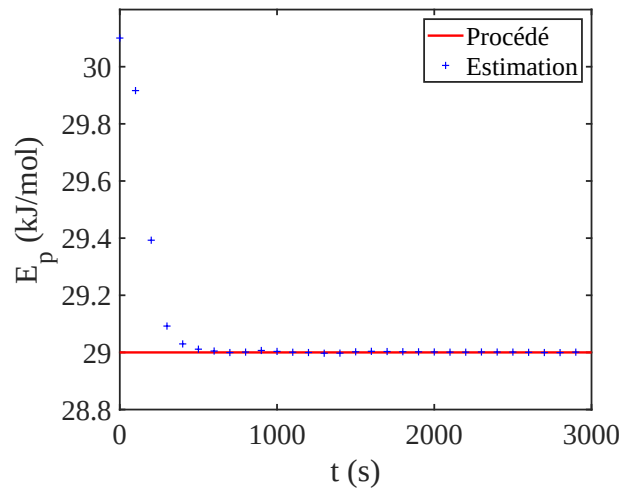
Le résultat du profil de température découle du problème d'optimisation considéré. Il vise à maximiser l'information contenu dans les expériences et mesures à venir. Plus spécifiquement, il vise à maximiser les sensibilités des variables de sorties (x_1 et x_2 mesurées) par rapport aux paramètres inconnus. Ces dernières sont présentées sur les figures (5.5) et servent au calcul du déterminant de la FIM.



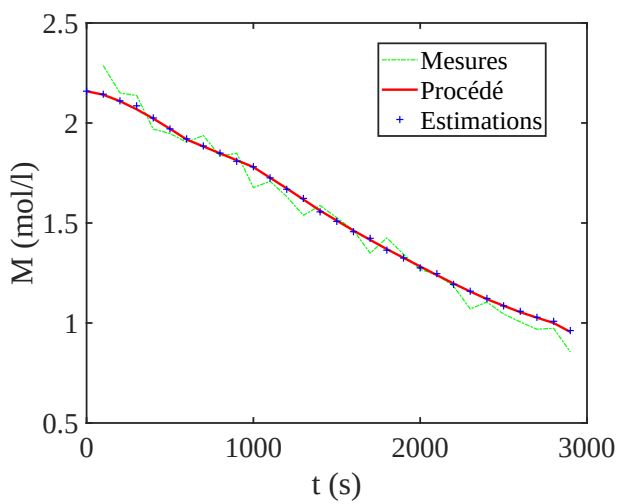
(a) Profil de température optimal



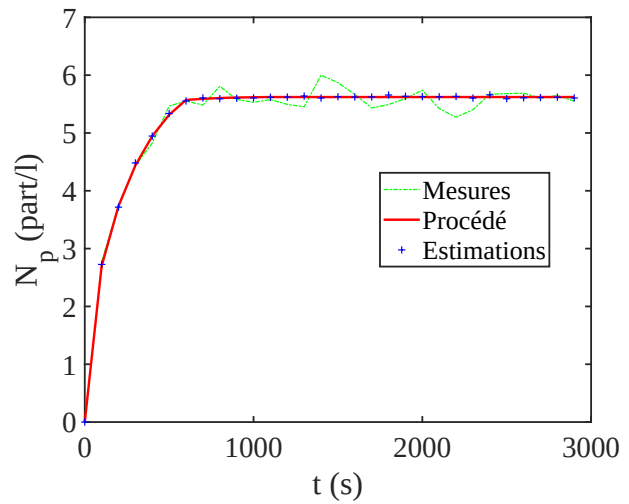
(b) Profil du paramètre θ_1



(c) Profil du paramètre θ_2



(d) Profil de concentration en monomère



(e) Profil du nombre total de particules

FIGURE 5.4 – Conception d'expériences optimales : cas de deux paramètres inconnus

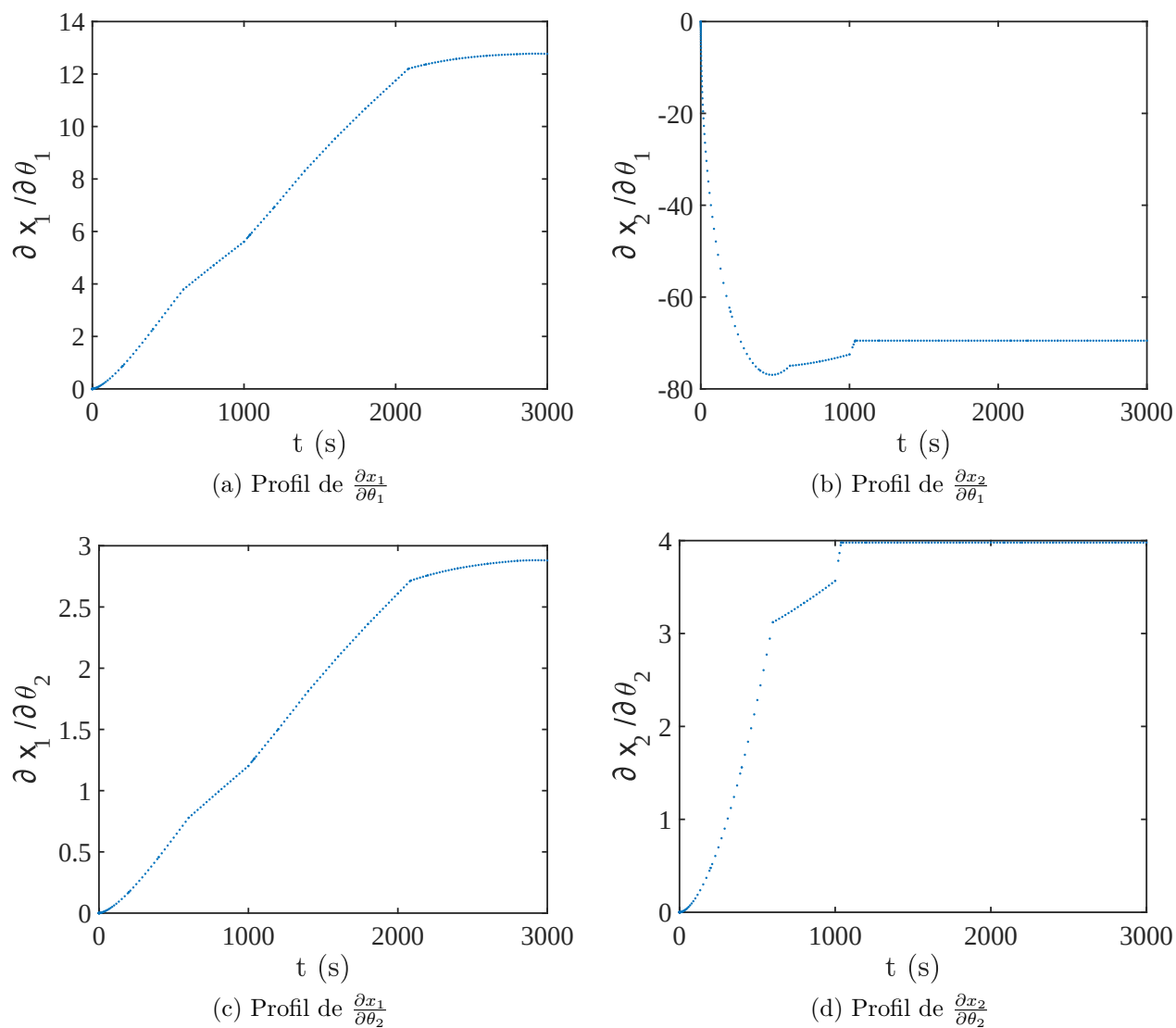


FIGURE 5.5 – Conception d'expériences optimales : cas de deux paramètres inconnus

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons traité le problème du design d'expériences optimales. Le système non linéaire considéré consiste en un réacteur fermé où la copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène est mise en jeu. L'approche pour l'identification optimale en boucle fermée a été illustrée par deux cas : la perturbation de la constante de propagation et la perturbation des énergies d'activation de décomposition et de propagation.

Dans les deux exemples, l'estimateur à horizon glissant permet d'estimer correctement les paramètres. Le problème d'optimisation a été résolu avec succès et permet l'obtention des entrées maximisant les informations contenues dans les mesures. Le couple observateur/problème d'optimisation permet d'une part de diminuer la quantité d'expériences nécessaires mais aussi d'augmenter la précision avec laquelle un modèle peut être identifié.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a permis de développer une approche de D-RTO pour l'optimisation d'un réacteur de polymérisation par greffage. Cette approche est d'abord validée en simulation, et ensuite mise en œuvre expérimentalement à l'échelle d'un réacteur de laboratoire.

Nous avons implémenté le schéma de contrôle optimal sur des réacteurs fermés de polymérisation. L'objectif est de contrôler les caractéristiques finales du produit de synthèse ainsi que d'identifier des paramètres cinétiques inconnus du modèle de procédé. Pour cela, nous nous sommes basés sur la stratégie de la commande prédictive non linéaire et sur la théorie des observateurs. Plus spécifiquement, un observateur à horizon glissant a été utilisé pour l'estimation d'état dans un premier cas et pour l'estimation d'état et de paramètres inconnus du modèle dans un second cas. En ce qui concerne ce dernier, les paramètres constants et initialement inconnus du modèle ont été estimés en ligne pour un réacteur de polymérisation en émulsion.

Dans le premier chapitre, nous avons introduit la RTO classique suivi de la D-RTO. Différents schémas conceptuels sont proposés pour déterminer les entrées optimales à appliquer au procédé.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les principales méthodes et techniques nécessaires à la mise en œuvre de la D-RTO. L'observateur que nous utilisons est un observateur à horizon glissant. Un tel choix d'observateur est adapté pour les systèmes considérés : les réactions de polymérisation étudiées opèrent dans des temps de l'ordre de l'heure tandis que les temps de calcul de l'observateur sont de quelques secondes. L'observateur permet de plus d'introduire des contraintes qui peuvent se traduire par des bornes inférieures (et/ou supérieures) pour les variables estimées.

Dans le troisième chapitre, le réacteur fermé, dont le comportement est fortement non linéaire, est décrit, modélisé et les paramètres inconnus de ce dernier sont estimés. Le cas d'étude à proprement dit concerne un procédé de recyclage de pneus usagés. La polymérisation par greffage du styrène avec des granulats de pneus est étudiée. Le modèle phénoménologique proposé prédit les performances et la cinétique de polymérisation.

Les méthodes expérimentales d'analyse sont présentées suivies du dispositif expérimental étudié (réacteur batch à échelle de laboratoire). Les prédictions du modèle ainsi obtenus sont comparées aux mesures expérimentales correspondantes.

Dans le quatrième chapitre, le procédé est optimisé pour la maximisation de l'efficacité de greffage et la minimisation du temps réactionnel tous deux soumis à deux contraintes ter-

minales. La mise en œuvre expérimentale en boucle ouverte du procédé confirme la présence d'incertitudes et montrent un bon accord entre les simulations et les mesures.

La mise en œuvre de la D-RTO nous permet d'améliorer les performances du procédé et de pallier les incertitudes paramétriques dont souffre le modèle. Cela se traduit par le respect des contraintes terminales qui peuvent varier d'une mise en fonctionnement à l'autre à cause d'éventuelles perturbations extérieures.

Nous avons utilisé un schéma de contrôle efficace sur le plan du temps de calcul et sur la capacité à converger vers l'optimum du procédé. À chaque itération d'échantillonnage, nous devons résoudre un problème d'estimation et un problème d'optimisation dynamique. Ce dernier détermine les entrées optimales à appliquer au procédé. Les deux problèmes sont résolus à l'aide d'une méthode de gradient calculé grâce aux équations de sensibilité. Les performances de cette stratégie de contrôle ont été testées en utilisant le modèle identifié dans le troisième chapitre.

Les résultats montrent que l'observateur utilisé présente de bonnes performances malgré le caractère fortement non linéaire du système et le faible nombre de sorties mesurées. Les contraintes qui assurent un produit final spécifique sont respectées grâce au schéma d'optimisation proposé. Ce résultat est intéressant car à ce jour, peu de travaux expérimentaux viennent valider les résultats théoriques de schémas de contrôle optimal sur des procédés complexes.

Dans le cinquième chapitre, la D-RTO est utilisée pour le design d'expériences optimales. Cela permet de diminuer le nombre d'expériences nécessaires à l'identification paramétrique et ainsi de permettre des économies de coût et de temps dans des conditions de sécurité optimale. L'approche développée est basée sur les mêmes éléments que ceux utilisés dans les chapitres précédents. Elle est appliquée à un réacteur de copolymérisation dont la dimension (nombre de variables d'état et de paramètres inconnus du modèle) est nettement inférieure à la dimension du réacteur étudié.

Bien que les résultats obtenus dans le cadre de ce travail soient très intéressants pour la conduite optimale des procédés en général, et les réacteurs de polymérisation en particulier, des améliorations des approches développées sont encore nécessaires. On peut notamment citer :

1. Développer davantage le DEO pour les systèmes de grande dimension et le valider sur le réacteur de polymérisation par greffage.
2. Améliorer l'instrumentation du réacteur pilote en mettant en œuvre la spectroscopie Raman pour notamment mesurer le taux de conversion en ligne ainsi qu'un contrôle précis de la température.
3. Valider le modèle identifié du réacteur à l'aide de mesures expérimentales additionnelles obtenues dans des conditions opératoires différentes de celles qui ont permis son identification.
4. Étudier la stabilité et la robustesse de la boucle fermée aussi bien en optimisation qu'en

DEO.

5. Mise en œuvre de l'approche de D-RTO à l'échelle pilote, avant de passer à l'échelle industrielle.

Bibliographie

- M. S. Bazaraa, H. D. Sherali, et C. M. Shetty. Nonlinear Programming : Theory and Algorithms. Wiley, 2006.
- L. T. Biegler. Nonlinear programming strategies for dynamic chemical process optimization. *Theoretical Foundations Of Chemical Engineering*, 48 : 541–554, 2014.
- L. Biegler, I. Grossmann, et A. Westerberg. A note on approximation techniques used for process optimization. *Computers & Chemical Engineering*, 9 : 201–206, 1985.
- L. Biegler, X. Yang, et G. Fischer. Advances in sensitivity-based nonlinear model predictive control and dynamic real-time optimization. *Journal of Process Control*, 30 : 104–116, 2015.
- D. Bonvin et B. Srinivasan. On the use of models for dynamic real-time optimization. *Chemical Process Control VIII*. 2012.
- R. Bousbia-Salah, F. Lesage, et A. Latifi. Design of experiments based on dynamic real-time optimization approach. *Computer Aided Chemical Engineering*, 40 : 2269–2274. 2017.
- C. G. Broyden. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms. *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications*, 6 : 76–90, 1970.
- A. Brydon, G. M. Burnett, et G. G. Cameron. Free-radical grafting of monomers to polydienes. ii. kinetics and mechanism of styrene grafting to polybutadiene. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 12 : 1011–1021, 1974.
- G. G. Cameron et M. Y. Qureshi. Free radical grafting of monomers to polydienes. iv. kinetics and mechanism of methyl methacrylate grafting to polybutadiene. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 18 : 3149–3161, 1980.
- Y. Cao, D. Acevedo, Z. K. Nagy, et C. D. Laird. Real-time feasible multi-objective optimization based nonlinear model predictive control of particle size and shape in a batch crystallization process. *Control Engineering Practice*, 69 : 1–8, 2017.
- B. Chachuat, B. Srinivasan, et D. Bonvin. Adaptation strategies for real-time optimization. *Computers & Chemical Engineering*, 33 : 1557–1567, 2009.
- S. Coiai, E. Passaglia, F. Ciardelli, D. Tirelli, F. Peruzzotti, et E. Resmini. Modification of cross-linked rubber particles by free radical polymerization. *Macromolecular Symposia*, 234 : 193–202, 2006.

- H. Cox. On the estimation of state variables and parameters for noisy dynamic systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 9 : 5–12, 1964.
- W. C. Davidon. Variable metric method for minimization. *SIAM Journal on Optimization*, 1 : 1–17, 1991.
- D. DeHaan et M. Guay. Extremum-seeking control of state-constrained nonlinear systems. *Automatica*, 41 : 1567–1574, 2005.
- Z. Eghtesadi et K. B. McAuley. Mean square error based method for parameter ranking and selection to obtain accurate predictions at specified operating conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 : 6033–6046, 2014.
- M. Ellis, M. Heidarinejad, et P. D. Christofides. Economic model predictive control of nonlinear singularly perturbed systems. *Journal of Process Control*, 23 : 743–754, 2013.
- M. Ellis, H. Durand, et P. D. Christofides. A tutorial review of economic model predictive control methods. *Journal of Process Control*, 24 : 1156–1178, 2014.
- A. R. Fletcher. A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal*, 13 : 317–322, 1970.
- J. Forbes, T. Marlin, et J. MacGregor. Model adequacy requirements for optimizing plant operations. *Computers & Chemical Engineering*, 18 : 497–510, 1994.
- G. Franceschini et S. Macchietto. Model-based design of experiments for parameter precision : State of the art. *Chemical Engineering Science*, 63 : 4846–4872, 2008.
- G. François, B. Srinivasan, et D. Bonvin. Use of measurements for enforcing the necessary conditions of optimality in the presence of constraints and uncertainty. *Journal of Process Control*, 15 : 701–712, 2005.
- G. François. Optimisation en temps réel : Optimiser les performance des procédés chimique malgré l’incertitude et les erreurs de modélisation. Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Lorraine, 2014.
- G. François, B. Srinivasan, et D. Bonvin. Comparison of Six Implicit Real-Time Optimization Schemes. *Journal Européen des Systèmes Automatisés*, 46 : 291–305, 2012.
- K. G. Gadkar, R. Gunawan, et F. J. Doyle. Iterative approach to model identification of biological networks. *BMC Bioinformatics*, 6 : 155, 2005.
- W. Gao, S. Wenzel, et S. Engell. A reliable modifier-adaptation strategy for real-time optimization. *Computers & Chemical Engineering*, 91 : 318–328, 2016.
- C. Gentric, F. Pla, et J. Corriou. Experimental study of the nonlinear geometric control of a batch emulsion polymerization reactor. *Computers & Chemical Engineering*, 21 Supplement : S1043–S1048, 1997.

- C. Gentric, F. Pla, M. Latifi, et J. Corriou. Optimization and non-linear control of a batch emulsion polymerization reactor. *Chemical Engineering Journal*, 75 : 31–46, 1999.
- C. Gentric. Optimisation Dynamique Et Commande Non Lineaire D'un Reacteur De Polymerisation En Emulsion. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997.
- C. Goh et K. Teo. Control parametrization : A unified approach to optimal control problems with general constraints. *Automatica*, 24 : 3–18, 1988.
- D. Goldfarb. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 24 : 23–26, 1970.
- S. Gros, B. Srinivasan, et D. Bonvin. Optimizing control based on output feedback. *Computers & Chemical Engineering*, 33 : 191–198, 2009.
- M. Guay et D. Dochain. A time-varying extremum-seeking control approach. *Automatica*, 51 : 356–363, 2015.
- A. E. Hamielec, J. W. Hodgins, et K. Tebbens. Polymer reactors and molecular weight distribution : Part ii. free radical polymerization in a batch reactor. *AIChE Journal*, 13 : 1087–1091, 1967.
- E. L. Haseltine et J. B. Rawlings. Critical evaluation of extended kalman filtering and moving-horizon estimation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 : 2451–2460, 2005.
- T. Hirmajer, M. Fikar, E. Balsa-Canto, et J. R. Banga. Application of a control vector parameterization method using an interior point algorithm. 122–127, Anaheim, CA, USA, 2008.
- N.-J. Huang et D. C. Sundberg. Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. i. a detailed kinetic model for solution polymerization. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 33 : 2533–2549, 1995a.
- N.-J. Huang et D. C. Sundberg. Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. ii. grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using aibn initiator in solution polymerization. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 33 : 2551–2570, 1995b.
- N.-J. Huang et D. C. Sundberg. Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. iii. grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using benzoyl peroxide initiator in solution polymerization. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 33 : 2571–2586, 1995c.
- Y. J. Huang et L. J. Lee. Optimization of diffusion-controlled free radical polymerizations in lumped-parameter systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 39 : 2353–2375, 1990.

- H. Hulburt et S. Katz. Some problems in particle technology : A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 19 : 555–574, 1964.
- M. Z. Jamaludin et C. L. Swartz. A bilevel programming formulation for dynamic real-time optimization. *IFAC-PapersOnLine*, 48 : 906–911, 2015.
- M. Z. Jamaludin et C. L. Swartz. Approximation of closed-loop prediction for dynamic real-time optimization calculations. *Computers & Chemical Engineering*, 103 : 23–38, 2017.
- J. Kadam, M. Schlegel, W. Marquardt, R. Tousain, D. van Hessem, J. van den Berg, et O. Bosgra. A two-level strategy of integrated dynamic optimization and control of industrial processes—a case study. *Computer Aided Chemical Engineering*, 511–516. 2002.
- A. Keramopoulos et C. Kiparissides. Development of a comprehensive model for diffusion-controlled free-radical copolymerization reactions. *Macromolecules*, 35 : 4155–4166, 2002.
- P. Kühn, M. Diehl, T. Kraus, J. P. Schlöder, et H. G. Bock. A real-time algorithm for moving horizon state and parameter estimation. *Computers & Chemical Engineering*, 35 : 71–83, 2011.
- C. Kotoulas, A. Krallis, P. Pladis, et C. Kiparissides. A comprehensive kinetic model for the combined chemical and thermal polymerization of styrene up to high conversions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204 : 1305–1314, 2003.
- M. Krstić et H.-H. Wang. Stability of extremum seeking feedback for general nonlinear dynamic systems. *Automatica*, 36 : 595–601, 2000.
- J. S.-I. Kwon, M. Nayhouse, G. Orkoulas, D. Ni, et P. D. Christofides. A method for handling batch-to-batch parametric drift using moving horizon estimation : Application to run-to-run mpc of batch crystallization. *Chemical Engineering Science*, 127 : 210–219, 2015.
- T. Larsen, N. Andersen, O. Ravn, et N. Poulsen. Incorporation of Time Delayed Measurements in a Discrete-time Kalman Filter, 4 : 3972–3977. *Decision and Control, 1998. Proceedings of the 37th IEEE Conference on*, 1998.
- P. Manaresi, V. Passalacqua, et F. Pilati. Kinetics of graft polymerization of styrene on cis-1,4-polybutadiene. *Polymer*, 16 : 520–526, 1975.
- M. Mansour et J. Ellis. Comparison of methods for estimating real process derivatives in on-line optimization. *Applied Mathematical Modelling*, 27 : 275–291, 2003.
- A. G. Marchetti. Modifier-Adaptation Methodology for Real-Time Optimization. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.
- F. L. Marten et A. E. Hamielec. High-conversion diffusion-controlled polymerization of styrene. i. *Journal of Applied Polymer Science*, 27 : 489–505, 1982.

- R. Mehra. Optimal input signals for parameter estimation in dynamic systems—survey and new results. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 19 : 753–768, 1974.
- H. Michalska et D. Q. Mayne. Moving horizon observers and observer-based control. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 40 : 995–1006, 1995.
- D. Müller, B. Dercks, E. Nabati, M. Blazek, T. Eifert, J. Schallenberg, U. Piechottka, et K. Dadhe. Real-time optimization in the chemical processing industry. *Chemie Ingenieur Technik*, 89 : 1464–1470, 2017.
- D. Navia, D. Villegas, I. Cornejo, et C. de Prada. Real-time optimization for a laboratory-scale flotation column. *Computers & Chemical Engineering*, 86 : 62–74, 2016.
- J. Nocedal et S. J. Wright. Numerical Optimization. Springer-Verlag New York, 2006.
- S. Ochoa, J.-U. Repke, et G. Wozny. Integrating real-time optimization and control for optimal operation : Application to the bio-ethanol process. *Biochemical Engineering Journal*, 53 : 18–25, 2010.
- G. A. O’neil, M. B. Wisnudel, et J. M. Torkelson. Gel effect in free radical polymerization : Model discrimination of its cause. *AIChE Journal*, 44 : 1226–1231, 1998.
- J. Qian, M. Nadri, P. D. Moroşan, et P. Dufour. Closed loop optimal experiment design for on-line parameter estimation. *2014 European Control Conference (ECC)*, 1813–1818, 2014.
- C. V. Rao, J. B. Rawlings, et J. H. Lee. Constrained linear state estimation—a moving horizon approach. *Automatica*, 37 : 1619–1628, 2001.
- C. Rao, J. Rawlings, et D. Mayne. Constrained state estimation for nonlinear discrete-time systems : Stability and moving horizon approximations. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 48 : 246–258, 2003.
- J. B. Rawlings, D. Angeli, et C. N. Bates. Fundamentals of economic model predictive control. *2012 IEEE 51st IEEE Conference on Decision and Control (CDC)*, 3851–3861, 2012.
- D. Robertson et J. Lee. A least squares formulation for state estimation. *Journal of Process Control*, 5 : 291–299, 1995.
- F. J. Serralunga, P. A. Aguirre, et M. C. Mussati. Including disjunctions in real-time optimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 : 17200–17213, 2014.
- D. F. Shanno. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 24 : 647–656, 1970.
- S. Skogestad. Plantwide control : The search for the self-optimizing control structure. *Journal of Process Control*, 10 : 487–507, 2000.

- N. Tefera, G. Weickert, R. Bloodworth, et J. Schweer. Free radical suspension polymerization kinetics of styrene up to high conversion. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195 : 3067–3085, 1994.
- D. Telen, B. Houska, F. Logist, et J. V. Impe. Multi-purpose economic optimal experiment design applied to model based optimal control. *Computers & Chemical Engineering*, 94 : 212–220, 2016.
- T. Tosukhowong, J. M. Lee, J. H. Lee, et J. Lu. An introduction to a dynamic plant-wide optimization strategy for an integrated plant. *Computers & Chemical Engineering*, 29 : 199–208, 2004.
- G. Verros, T. Latsos, et D. Achilias. Development of a unified framework for calculating molecular weight distribution in diffusion controlled free radical bulk homo-polymerization. *Polymer*, 46 : 539–552, 2005.
- M. Vicevic, K. Novakovic, K. Boodhoo, et A. Morris. Kinetics of styrene free radical polymerisation in the spinning disc reactor. *Chemical Engineering Journal*, 135 : 78–82, 2008.
- J. D. Woloszyn et K. B. McAuley. Application of parameter selection and estimation techniques in a thermal styrene polymerization model. *Macromolecular Reaction Engineering*, 5 : 453–466, 2011.
- J. D. Woloszyn, P. Hesse, K.-D. Hungenberg, et K. B. McAuley. Parameter selection and estimation techniques in a styrene polymerization model. *Macromolecular Reaction Engineering*, 7 : 293–310, 2013.
- L. Würth, R. Hannemann, et W. Marquardt. Neighboring-extremal updates for nonlinear model-predictive control and dynamic real-time optimization. *Journal of Process Control*, 19 : 1277–1288, 2009.
- S. Wu, K. A. McLean, T. J. Harris, et K. B. McAuley. Selection of optimal parameter set using estimability analysis and mse-based model-selection criterion. *International Journal of Advanced Mechatronic Systems*, 3 : 188–197, 2011.
- N. Yakut, T. Barz, D. L. Cárdenas, H. Arellano-Garcia, et G. Wozny. Online model-based redesign of experiments for parameter estimation applied to closed-loop controller tuning. *Chemical Engineering Transactions*, 32 : 1195–1200, 2013.
- K. Yao, B. Shaw, B. Kou, K. McAuley, et D. Bacon. Modeling ethylene/butene copolymerization with multi-site catalysts : Parameter estimability and experimental design. *Polymer Reaction Engineering*, 11 : 563–588, 2003.
- N. Yu. Study of the kinetics of free radical polymerization of styrene in a Three dimensional network and applications for used tire recycling. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France, 2015.

Titre : Optimisation dynamique en temps-réel d'un procédé de polymérisation par greffage

Mots clés : Procédé de polymérisation par greffage, Optimisation dynamique en temps-réel, Estimateur d'état à horizon glissant, Conception optimale d'expériences, Mise en œuvre expérimentale

Résumé : D'une manière schématique, l'optimisation dynamique de procédés consiste en trois étapes de base : (i) la modélisation, dans laquelle un modèle (phénoménologique) du procédé est construit, (ii) la formulation du problème, dans laquelle le critère de performance, les contraintes et les variables de décision sont définis, (iii) et la résolution, dans laquelle les profils optimaux des variables de décision sont déterminés. Il est important de souligner que ces profils optimaux garantissent l'optimalité pour le modèle mathématique utilisé. Lorsqu'ils sont appliqués au procédé, ces profils ne sont optimaux que lorsque le modèle décrit parfaitement le comportement du procédé, ce qui est très rarement le cas dans la pratique. En effet, les incertitudes sur les paramètres du modèle, les perturbations du procédé, et les erreurs structurelles du modèle font que les profils optimaux des variables de décision basés sur le modèle ne seront probablement pas optimaux pour le procédé. L'application de ces profils au procédé conduit généralement à la violation de certaines contraintes et/ou à des performances sous-optimales. Pour faire face à ces problèmes, l'optimisation dynamique en temps-réel constitue une approche tout à fait intéressante. L'idée générale de cette approche est d'utiliser les mesures expérimentales associées au modèle du procédé pour améliorer les profils des variables de décision de sorte que les conditions d'optimalité soient vérifiées sur le procédé (maximisation des performances et satisfaction des contraintes). En effet, pour un problème d'optimisation sous contraintes, les conditions d'optimalité possèdent deux parties : la faisabilité et la sensibilité. Ces deux parties nécessitent différents types de mesures expérimentales, à savoir les valeurs du critère et des contraintes, et les gradients du critère et des contraintes par rapport aux variables de décision.

L'objectif de cette thèse est de développer une stratégie conceptuelle d'utilisation de ces mesures expérimentales en ligne de sorte que le procédé vérifie non seulement les conditions nécessaires, mais également les conditions suffisantes d'optimalité. Ce développement conceptuel va notamment s'appuyer sur les récents progrès en optimisation déterministe (les méthodes stochastiques ne seront pas abordées dans ce travail) de procédés basés principalement sur l'estimation des variables d'état non mesurées à l'aide d'un observateur à horizon glissant. Une méthodologie d'optimisation dynamique en temps réel (D-RTO) a été développée et appliquée à un réacteur batch dans lequel une réaction de polymérisation par greffage a lieu.

L'objectif est de déterminer le profil temporel de température du réacteur qui minimise le temps opératoire tout en respectant des contraintes terminales sur le taux de conversion et l'efficacité de greffage.

Title : Dynamic real-time optimization of a polymer grafting process

Keywords : Polymer grafting process, Dynamic real-time optimization, Moving horizon estimation, Optimal design of experiments, Experimental implementation

Abstract : In a schematic way, process optimization consists of three basic steps : (i) modeling, in which a (phenomenological) model of the process is developed, (ii) problem formulation, in which the criterion of Performance, constraints and decision variables are defined, (iii) the resolution of the optimal problem, in which the optimal profiles of the decision variables are determined. It is important to emphasize that these optimal profiles guarantee the optimality for the model used. When applied to the process, these profiles are optimal only when the model perfectly describes the behavior of the process, which is very rarely the case in practice. Indeed, uncertainties about model parameters, process disturbances, and structural model errors mean that the optimal profiles of the model-based decision variables will probably not be optimal for the process.

The objective of this thesis is to develop a conceptual strategy for using experimental measurements online so that the process not only satisfies the necessary conditions, but also the optimal conditions. This conceptual development will in particular be based on recent advances in deterministic optimization (the stochastic methods will not be dealt with in this work) of processes based on the estimation of the state variables that are not measured by a moving horizon observer.

A dynamic real-time optimization (D-RTO) methodology has been developed and applied to a batch reactor where polymer grafting reactions take place. The objective is to determine the on-line reactor temperature profile that minimizes the batch time while meeting terminal constraints on the overall conversion rate and grafting efficiency.