



HAL
open science

Optimisation dynamique et commande non linéaire d'un réacteur de polymérisation en émulsion

Caroline Gentric

► **To cite this version:**

Caroline Gentric. Optimisation dynamique et commande non linéaire d'un réacteur de polymérisation en émulsion. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL147N . tel-01776140

HAL Id: tel-01776140

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776140>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



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>

97 INPL 148N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Thèse

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité
Génie des Procédés

par

Caroline GENTRIC

Ingénieur ENSIGC

Sujet :

**OPTIMISATION DYNAMIQUE ET COMMANDE NON
LINEAIRE D'UN REACTEUR DE POLYMERISATION EN
EMULSION**

Soutenue publiquement le 19 décembre 1997
devant la commission d'examen

Jury

Président	M. A. LATIFI
Rapporteurs	B. W. BROOKS J. D. PERKINS
Examineurs	J.P. CORRIOU Ph. HOBBS F. PLA



D 136 003540 8

136 00 35408

97 INPL 148W

[M] 1997 GENTRIC, C.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Thèse

présentée en vue de l'obtention du titre de

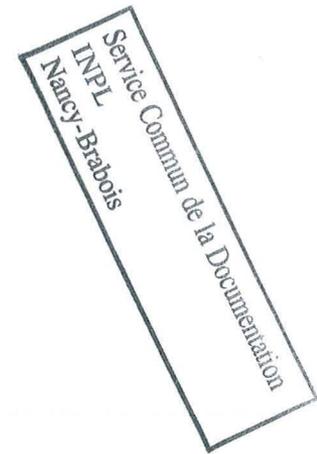
DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité
Génie des Procédés

par

Caroline GENTRIC

Ingénieur ENSIGC



Sujet :

**OPTIMISATION DYNAMIQUE ET COMMANDE NON
LINEAIRE D'UN REACTEUR DE POLYMERISATION EN
EMULSION**

Soutenue publiquement le 19 décembre 1997
devant la commission d'examen

Jury

Président	M. A. LATIFI
Rapporteurs	B. W. BROOKS J. D. PERKINS
Examineurs	J.P. CORRIOU Ph. HOBBS F. PLA

Avant-Propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.

Que Messieurs les Professeurs J. P. Corriou et F. Pla, mes directeurs de thèse, trouvent ici l'expression de toute ma gratitude pour la confiance qu'ils m'ont témoignée et les encouragements qu'ils m'ont apportés tout au long de ce travail.

Mes profonds remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur Brooks de l'université de Loughborough, et à Monsieur le Professeur Perkins de l'Imperial College pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et ce malgré leurs multiples occupations.

Je remercie vivement Monsieur M. A. Latifi, chargé de recherche au CNRS à l'ENSIC, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, et pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Ph. Hobbes de la société Cray Valley Total pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Enfin je n'oublie pas tous mes camarades de l'équipe GP2 et du groupe TASC pour leur aide et grâce auxquels ce travail s'est déroulé dans des conditions très agréables.

Résumé

La demande de polymères de propriétés spécifiques et de haute performance est actuellement très forte. Par ailleurs, l'amélioration de la productivité, et la maîtrise du fonctionnement des réacteurs de polymérisation sont essentielles. L'optimisation et la commande des procédés de polymérisation revêtent par conséquent une très grande importance pour l'industrie des polymères.

En raison des difficultés de modélisation, de la forte non linéarité des systèmes mis en jeu, du manque de mesures en ligne, l'optimisation et la commande de ces réacteurs sont cependant particulièrement ardues. Ceci est d'autant plus vrai pour des procédés complexes tels que la polymérisation en émulsion.

Cette étude porte sur l'optimisation dynamique et la commande non linéaire d'un réacteur discontinu de copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène.

Un modèle dynamique du système, indispensable au développement d'algorithmes d'optimisation et de commande non linéaire, a d'abord été développé. Il s'agit d'un modèle de tendance, qui permet la description des principales variables du procédé : concentration en monomère, nombre de particules, moments de la distribution des masses molaires et température.

L'optimisation dynamique a consisté à rechercher des profils de température permettant de maximiser la productivité, tout en imposant des contraintes sur la qualité du produit final et sur la capacité de refroidissement du réacteur. Elle a montré que, pour une réaction de polymérisation en émulsion, cet objectif pouvait être réalisé en maintenant une température maximale pendant l'étape de nucléation, et en diminuant ensuite la température suivant la masse molaire souhaitée du polymère final. La réduction de la durée de l'opération discontinue est alors importante.

Une étude en simulation de la commande non linéaire géométrique (de type linéarisation entrée/sortie par retour d'état statique) du réacteur a montré de bonnes performances de ce type de commande pour la poursuite de profils de température. Un estimateur d'état est par ailleurs indispensable pour effectuer une telle commande : le filtre de Kalman étendu a été utilisé et a permis une bonne estimation des principales variables.

Enfin, l'étude expérimentale a permis de valider les différentes étapes du travail et a confirmé dans l'ensemble les résultats de simulation.

Cette étude complète, incluant modélisation, optimisation dynamique, commande non linéaire et estimation d'état, représente une illustration des possibilités offertes en Génie des Procédés par des techniques récentes de contrôle.

Abstract

The industrial interest in the optimisation and control of polymerisation reactors is great. Indeed, the demand for polymers having special properties and improved performance is strong. Optimisation and control have also a significant impact on polymer plant operability and economics.

However, the optimisation and control of polymerisation reactors are especially difficult for several reasons : modelling difficulties, strong nonlinear behavior, and lack of on-line measurements. This is in particular the case for emulsion polymerisation processes.

This study deals with the dynamic optimisation and nonlinear control of a batch emulsion polymerisation reactor of styrene and α -methylstyrene.

A dynamic model, necessary for the optimisation and nonlinear control algorithms, was first developed. It consists in a tendency model, allowing the description of the main process variables : monomer concentration, particle number, moments of the molecular weight distribution and temperature.

The aim of the dynamic optimisation was to compute temperature profiles allowing the productivity maximisation, while imposing constraints on the final product quality and on the cooling limitations of the reactor. It showed that, for an emulsion polymerisation reaction, this objective could be achieved through imposing a maximal temperature during the nucleation step, and then decreasing the temperature according to the desired final molecular weight. Batch time reduction is then important.

A simulation study of the nonlinear geometric control (through input/output linearisation with static state feedback) of the reactor showed a good behavior of this type of control for temperature trajectory tracking. A state estimator is necessary to achieve such a control : the extended Kalman filter was employed and allowed a good estimation of the main variables.

Finally, the experimental study allowed a validation of the different steps and confirmed the simulation results.

This complete study, including modelling, dynamic optimisation, nonlinear control and state estimation, represents an illustration of what can be achieved in Chemical Engineering by modern control techniques.

Table des matières

Introduction	13
I Modélisation	15
Introduction	17
1 Principes de la polymérisation en émulsion et de sa modélisation	19
1.1 Système	19
1.2 Mécanismes	20
1.3 Aspects thermodynamiques	22
1.4 Aspects cinétiques	23
1.4.1 Schéma cinétique	23
1.4.2 Expression de la vitesse de polymérisation	23
1.4.3 Concentration en monomère dans les particules	23
1.4.4 Nombre de particules par unité de volume	24
1.4.5 Nombre moyen de radicaux par particule	24
1.4.6 Anomalie cinétique : l'effet de gel	26
1.5 Cas de la copolymérisation	26
1.5.1 Schéma cinétique	26
1.5.2 Vitesses de consommation des monomères	27
1.5.3 Composition du copolymère	27
1.5.4 Concentration en monomère dans les particules	27
1.5.5 Nombre de particules par unité de volume et nombre moyen de radicaux par particule	28
2 Modélisation du réacteur de polymérisation en émulsion	29
2.1 Spécificités du système étudié : styrène/ α -méthylstyrène	29
2.1.1 Polymérisations du styrène et de l' α -méthylstyrène	29
2.1.2 Mécanismes de dépropagation	30
2.2 Modélisation cinétique	32
2.2.1 Hypothèses	32
2.2.2 Schéma cinétique	33
2.2.3 Bilans matière	34
2.2.4 Calcul des constantes cinétiques	37
2.3 Modélisation des caractéristiques moyennes de la distribution des masses molaires	39
2.3.1 Aspect théorique : le modèle de tendance	39

2.3.2	Application du modèle de tendance à la copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène	40
2.3.3	Calcul des constantes cinétiques	42
2.4	Validation du modèle cinétique et de la distribution des masses molaires . .	42
2.4.1	Conversion	42
2.4.2	Nombre de particules par unité de volume	42
2.4.3	Masses molaires moyennes	46
2.4.4	Vérification des hypothèses	46
2.5	Bilans thermiques	51
2.6	Résumé du modèle complet	55
	Conclusion	56

II Optimisation dynamique **57**

	Introduction	59
--	------------------------	----

3 Approche bibliographique **61**

3.1	Commande optimale des réacteurs de polymérisation	61
3.1.1	Optimisation des réacteurs de polymérisation en phase homogène .	61
3.1.2	Optimisation des réacteurs de polymérisation en émulsion	65
3.2	Résolution des problèmes de commande optimale par collocation orthogonale et programmation quadratique séquentielle	66
3.2.1	Position du problème	66
3.2.2	Discrétisation du problème algébro-différentiel en un problème de programmation non linéaire	67
3.2.3	Extension de la collocation orthogonale aux éléments finis	70
3.2.4	Propriétés de la stratégie utilisée	72
3.2.5	Résolution du problème algébrique par programmation quadratique successive	73

4 Optimisation dynamique du réacteur de polymérisation en émulsion **77**

4.1	Position du problème	77
4.1.1	Introduction	77
4.1.2	Rappel du modèle dans l'espace d'état	77
4.1.3	Critère	79
4.1.4	Contraintes	80
4.1.5	Domaine de recherche	80
4.1.6	Résolution	80
4.2	Recherche d'une température réactionnelle constante optimale	80
4.2.1	Présentation du problème	80
4.2.2	Normalisation des variables	81
4.2.3	Domaine de recherche	81
4.2.4	Initialisation	82
4.2.5	Résultats	82
4.3	Recherche d'un profil de température optimal	85
4.3.1	Présentation du problème	85
4.3.2	Recherche sans introduction d'éléments finis	86

4.3.3	Recherche de profils discontinus de température	87
4.3.4	Recherche d'un profil de température avec contrainte sur la vitesse de refroidissement	91
4.3.5	Minimisation du temps de réaction et de la polydispersité	95
Conclusion	97
III	Commande non linéaire et observation d'état	99
Introduction	101
5	Commande non linéaire géométrique	103
5.1	Principes généraux de la commande non linéaire géométrique	103
5.1.1	Notions de géométrie différentielle	104
5.1.2	Linéarisation entrée/sortie	107
5.1.3	Linéarisation entrée/état	110
5.1.4	Linéarisation totale	111
5.1.5	Comparaison linéarisation entrée / sortie - linéarisation entrée / état	111
5.1.6	Applications de la commande non linéaire aux procédés de polymé- risation	111
5.2	Simulation de la commande non linéaire du réacteur discontinu de polymé- risation en émulsion	116
5.2.1	Synthèse du régulateur	116
5.2.2	Résultats de simulation	119
6	Estimation d'état	127
6.1	Principes généraux du filtre de Kalman	127
6.1.1	Le filtre de Kalman linéaire	128
6.1.2	Le filtre de Kalman étendu	129
6.1.3	Extensions du filtre de Kalman	130
6.1.4	Applications du filtre de Kalman étendu aux réacteurs de polymé- risation	131
6.2	Simulation de la commande non linéaire couplée à l'observation d'état du réacteur discontinu de polymérisation en émulsion	135
6.2.1	Cas où seule la température du milieu réactionnel est mesurée . . .	135
6.2.2	Cas où la température du milieu réactionnel et la conversion sont mesurées	143
Conclusion	144
IV	Etude expérimentale	147
Introduction	149
7	Techniques expérimentales	151
7.1	Polymérisation	151
7.1.1	Réactifs	151
7.1.2	Le réacteur et son environnement	151
7.1.3	Paramètres opératoires	152
7.1.4	Mode opératoire	153

7.1.5	Analyse cinétique	153
7.1.6	Caractérisation du latex	155
7.1.7	Distribution des masses molaires	157
7.2	Contrôle de la température	159
7.2.1	Description de l'installation pilote	159
7.2.2	L'acquisition de données	160
7.2.3	L'actionneur : la vanne trois-voies	161
7.2.4	Schéma de la commande en température	162
8	Résultats expérimentaux de commande	167
8.1	Conditions d'application	167
8.2	Poursuite de profils de température	168
8.2.1	Résultats sans filtrage de l'entrée	168
8.2.2	Résultats en présence de filtrage de l'entrée	168
8.3	Vérification de la qualité des estimations par comparaison avec des mesures hors-ligne	172
8.3.1	Résultats sans filtrage de l'entrée	172
8.3.2	Résultats avec filtrage de l'entrée	178
8.4	Comparaison de la qualité du polymère obtenue à celle attendue à la suite de l'étape d'optimisation	178
8.5	Etude en présence de perturbation	181
8.6	Tentative d'amélioration de l'estimation de la conversion par mesure en ligne de la densité du milieu	181
	Conclusion	184
	Conclusion et perspectives	187
	Notations	189
	Références	192
	Annexes	201
A	Paramètres physiques et cinétiques	203
B	Paramètres opératoires et relatifs au réacteur	205
C	Influence du nombre de points de collocation sur l'interpolation	207
D	Détail des équations du filtre de Kalman étendu	211

Introduction

L'industrie des polymères a connu un développement très important ces dernières années. Parmi les procédés de polymérisation, la polymérisation en émulsion est très largement utilisée en raison des propriétés particulières des polymères qu'elle permet de produire.

Beaucoup de polymérisations impliquent des réacteurs discontinus ou semi-continus, qui ne possèdent pas les capacités de production des réacteurs continus. En revanche, leur grande souplesse d'utilisation fait d'eux des outils privilégiés pour la production de volumes petits à moyens de polymères de spécialité.

Un contrôle précis de la production et des propriétés des produits est devenu un des problèmes majeurs de l'industrie des polymères. Or des difficultés particulières sont liées à l'optimisation et au contrôle des réacteurs de polymérisation, parmi lesquelles :

- le manque de modèles descriptifs du procédé,
- la forte non linéarité,
- la difficulté de formuler l'objectif de l'optimisation en termes de propriétés d'usage des polymères,
- le manque de mesures en ligne.

Un modèle est indispensable pour optimiser le procédé par rapport à un critère technico-économique. Par ailleurs, les techniques de commande basées sur des modèles du procédé sont très intéressantes car elles permettent de mieux réaliser les objectifs assignés de poursuite en tenant compte de la non linéarité du système par exemple. Dans le domaine de la polymérisation en émulsion, différents types de modèles ont été développés dans la littérature. La plupart sont des modèles de connaissance totale, très complets, qui conduisent à un grand nombre d'équations (algébriques, différentielles ordinaires et aux dérivées partielles). Les modèles de tendance décrivent quant à eux de façon plus simple la manière dont les paramètres opératoires affectent les concentrations des principaux composés et les caractéristiques moléculaires et structurales moyennes du polymère. C'est ce dernier type de modèle qui est le plus adapté à l'optimisation et la commande des procédés.

Si l'optimisation statique classique permet par exemple de trouver les paramètres de fonctionnement optimaux et invariants dans le temps d'un réacteur continu, l'optimisation dynamique doit être employée lorsqu'il s'agit de déterminer des trajectoires de commande optimale pour des réacteurs discontinus ou semi-continus.

Les procédés de polymérisation, caractérisés par leur forte non linéarité, sont très difficiles à contrôler par les techniques classiques de commande linéaire. Ceci est particulièrement vrai pour les procédés discontinus pour lesquels il n'existe pas de point de fonctionnement stationnaire autour duquel il serait possible d'effectuer une linéarisation. En ce sens, les techniques de commande non linéaire développées récemment offrent des

possibilités très intéressantes en vue du contrôle des réacteurs de polymérisation.

Dans ce cadre, la présente étude porte sur l'optimisation dynamique et la commande non linéaire d'un procédé discontinu de copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène (Gentric et al., 1997ab). Elle s'organise en quatre parties principales : la modélisation du procédé, le développement de stratégies de commande optimale, puis de commande non linéaire, et enfin la mise en oeuvre expérimentale de la commande du réacteur.

L'intérêt de cette copolymérisation réside dans le fait que la polymérisation de l' α -méthylstyrène conduit à un polymère ayant des propriétés semblables à celles du polystyrène mais des températures d'usage plus élevées. Pourtant l'homopolymérisation de l' α -méthylstyrène est quasiment impossible par voie radicalaire en raison de sa température plafond et de sa tendance à dépolymériser. Par contre, sa copolymérisation avec d'autres monomères tels que le styrène est possible et conduit à un copolymère de températures d'usage intéressantes.

La première partie de ce mémoire est consacrée à la présentation du système et au développement du modèle. Il s'agit d'un modèle du type modèle de tendance de manière à rendre possibles la détermination de profils de commande optimaux et le calcul de lois de commande non linéaires.

L'optimisation dynamique constitue le coeur de la deuxième partie. Dans un souci d'augmentation de la productivité, la minimisation de la durée de l'opération discontinue a été recherchée. Comme la température est le facteur principal qui influence la vitesse d'un procédé de polymérisation, elle a été naturellement choisie comme variable de commande. Tout en accélérant la polymérisation, une augmentation de la température va aussi modifier un certain nombre de propriétés du polymère. Il est donc important de se fixer des contraintes correspondant à la qualité du produit synthétisé. Ces contraintes sont exprimées en termes de caractéristiques moléculaires, qui sont les seules éventuellement maîtrisables lors de l'étape de synthèse. Les trajectoires optimales sont déterminées par une technique de collocation orthogonale.

La troisième partie présente les résultats de commande et d'observation obtenus en simulation. Il s'agit de poursuivre les profils optimaux calculés précédemment. La commande non linéaire géométrique est en ce sens une méthode performante pour analyser les systèmes non linéaires et concevoir leur contrôle. Dans ce travail, la technique de linéarisation entrée/sortie par retour d'état statique est utilisée. Cette méthode nécessite la connaissance de toutes les variables d'état. Or dans le domaine de la polymérisation, le manque de mesures en ligne constitue souvent un problème important. Il nous a donc été nécessaire d'utiliser un observateur d'état : le filtre de Kalman étendu, classiquement employé dans le domaine des polymères.

La quatrième partie concerne la validation expérimentale des différentes étapes du travail : capacités de prédiction du modèle, profils optimaux calculés, performances de la commande et de l'estimation.

Première partie
Modélisation

Introduction

Les procédés industriels de polymérisation en émulsion ont connu ces dernières années un important développement. Les latex préparés par cette voie sont aujourd'hui utilisés pour une large gamme d'applications : caoutchoucs synthétiques, peintures, adhésifs, encres, revêtements, additifs pour papiers et textiles...

Ce développement est lié aux nombreux avantages que présente ce procédé. En effet, par rapport à la polymérisation en masse, la viscosité du milieu réactionnel reste relativement faible, permettant un meilleur contrôle de l'exothermicité de la réaction. D'autre part, les polymères sont synthétisés avec une vitesse réactionnelle beaucoup plus importante et présentent une masse molaire bien plus élevée. Par rapport à la polymérisation en solution, le problème de la régénération du solvant ne se pose pas. L'absence d'utilisation de solvant fait également de la polymérisation en émulsion un procédé qui répond à des considérations de sécurité et de respect de l'environnement. Par rapport à la polymérisation en suspension, les petites particules, protégées par l'émulsifiant, ont moins tendance à coalescer. Le polymère produit sous forme de latex peut par ailleurs être employé directement pour de nombreuses applications. L'inconvénient majeur de ce procédé est par contre lié à la difficulté de purification du polymère (élimination du tensio-actif et des produits de décomposition de l'amorceur) lorsque l'application l'exige.

Cependant, même si ce type de polymérisation est aujourd'hui très largement utilisé, il est certainement celui dont les mécanismes sont les moins bien connus, principalement en raison de la coexistence de plusieurs phases dans le milieu réactionnel. La modélisation des réactions de polymérisation en émulsion reste donc un problème difficile, essentiellement à cause du grand nombre de mécanismes complexes mis en jeu et relevant à la fois de la science des polymères et des colloïdes : décomposition de l'amorceur, formation et croissance des particules de latex, polymérisation à l'intérieur des particules, phénomènes divers intervenant en phase aqueuse (propagation, terminaison, désorption des radicaux...). Pourtant l'intérêt de cette modélisation est considérable et le succès des démarches d'optimisation et de commande des réacteurs ainsi que de contrôle de la qualité des produits synthétisés dépend essentiellement de la qualité des modèles disponibles.

Plusieurs types de modèles dont la complexité varie avec l'utilisation envisagée sont proposés dans la littérature. Les modèles de connaissance totale, basés sur un inventaire détaillé de tous les phénomènes physiques et de toutes les réactions chimiques mis en jeu, conduisent souvent à des systèmes faisant intervenir un très grand nombre d'équations, et surtout de paramètres mal connus, ne pouvant pas être déterminés avec précision à cause du nombre limité de données dont on dispose. Les modèles reposant sur des bilans de matière et d'énergie permettent de prédire la concentration des principaux composés dans le réacteur ainsi que la température. Les modèles utilisant des bilans de population peuvent aussi prédire la distribution des tailles des particules, la distribution des masses molaires...

Dans le cas de l'optimisation et de la commande des réacteurs, le problème est de disposer d'un modèle précis (capable de prédire l'effet des principaux facteurs opératoires sur les variables du procédé, de représenter les relations complexes entre les conditions réactionnelles, la cinétique et les propriétés du produit) avec un niveau de détail adéquat et un nombre de paramètres accessible à partir des données expérimentales. Le modèle doit aussi être formulé de manière suffisamment simple pour que la résolution numérique soit possible.

Dans cette partie, sont présentés dans un premier chapitre les principes généraux de la polymérisation en émulsion : description du système et des mécanismes mis en jeu, principes de la modélisation de ces réactions, incluant les spécificités de la copolymérisation. Puis, après une présentation des particularités du système styrène/ α -méthylstyrène, le deuxième chapitre est consacré au modèle développé pour ce travail. Ce modèle, avec un certain nombre d'hypothèses, et un nombre limité de paramètres, permet de rendre compte des principaux phénomènes mis en jeu. Il vise la description du système réactionnel : nombre de particules formées, conversion, caractéristiques moléculaires moyennes du polymère, et température du réacteur. Le but de l'étude étant la commande en température du réacteur, seule la conversion globale est prédite. D'autre part, le modèle reste à un niveau de complexité compatible avec la recherche de profils de commande optimaux et avec la synthèse de lois de commande non linéaires.

Chapitre 1

Principes généraux de la polymérisation en émulsion et de sa modélisation

La polymérisation en émulsion est un procédé dans lequel une dispersion aqueuse de monomère (ou de mélange de monomères) est transformée par polymérisation radicalaire en une dispersion stable de particules de polymère. Le produit de la polymérisation en émulsion est appelé latex.

1.1 Système

Le milieu réactionnel est composé principalement :

- du milieu dispersant, l'eau en général,
- du monomère, qui doit être peu soluble dans le milieu dispersant,
- de l'amorceur, soluble dans le milieu dispersant, et insoluble dans le monomère,
- de l'émulsifiant.

Il peut parfois également comporter des agents de transfert et d'autres additifs.

L'amorceur

Il dépend du domaine de température. Pour des températures modérées à hautes (supérieures à 50°C) des amorceurs tels que le persulfate de potassium ou de sodium sont généralement employés. Pour des polymérisations conduites à des températures inférieures à 40-50°C, des amorceurs rédox sont le plus souvent utilisés.

L'émulsifiant

Ses molécules comportent une extrémité hydrophile et un squelette hydrocarboné hydrophobe. En raison des forces d'attraction entre les extrémités hydrophobes, les molécules d'émulsifiant vont former des agrégats, appelés micelles, à partir d'une concentration critique : la concentration micellaire critique (c.m.c.). Une micelle est un ensemble de 50 à 100 molécules d'émulsifiant ayant leur extrémité hydrophile orientée vers la phase aqueuse. Étant donné que l'intérieur des micelles constitue un milieu très hydrophobe, celles-ci peuvent dissoudre une certaine quantité de monomère.

Au début de la polymérisation, on trouve l'émulsifiant sous trois formes :

- dissous dans le milieu dispersant,
- sous forme de micelles (pour la plus grande part),

- adsorbé à la surface des gouttelettes de monomère.

L'émulsifiant joue plusieurs rôles durant la polymérisation :

- Il stabilise les gouttelettes de monomère présentes dans le milieu. Les molécules d'émulsifiant sont adsorbées à la surface avec leurs extrémités hydrophiles dirigées vers la phase aqueuse, réduisant ainsi la tension interfaciale entre les deux phases, et stabilisant les gouttelettes.

- Il joue un rôle essentiel dans la formation des particules de polymère.

- Il stabilise également ces particules de polymère.

Le monomère

Il se trouve sous trois formes avant le début de la polymérisation :

- pour la plupart (plus de 95%), il existe sous forme de gouttelettes de monomère de 1 à 10 μm ,

- il est aussi solubilisé dans les micelles dont le diamètre varie de 0,005 à 0,01 μm ,

- enfin, pour une faible part, il est dissous dans la phase aqueuse.

La distribution du monomère sous ces trois formes dépend de la nature du monomère, de la température, de la concentration et du type d'émulsifiant.

1.2 Mécanismes

Les mécanismes des réactions de polymérisation en émulsion sont souvent décrits suivant trois étapes successives (Smith et Ewart, 1948) :

- **étape 1** : Les particules de polymère sont nucléées. La vitesse globale de polymérisation augmente avec le temps au fur et à mesure que le nombre de particules augmente. A la fin de l'étape 1, le nombre de particules par litre d'émulsion est généralement de l'ordre de 10^{16} - 10^{18} .

- **étape 2** : Il s'agit de l'étape de croissance des particules. Leur nombre reste théoriquement constant jusqu'à la fin de la polymérisation. A cause de la diffusion rapide du monomère des gouttelettes vers les particules, ces dernières sont saturées de monomère aussi longtemps que les gouttelettes existent, et par conséquent la concentration en monomère dans les particules reste constante (elle correspond à la solubilité du monomère dans son polymère). Pendant cette étape, la vitesse de polymérisation reste constante. A la fin de l'étape 2, les gouttelettes de monomère ont disparu, c'est-à-dire que tout le monomère n'ayant pas encore réagi se trouve dans les particules de polymère.

- **étape 3** : La dispersion ne comprend alors plus que deux phases : la phase aqueuse et les particules de polymère. Les particules n'étant plus alimentées en monomère, leur concentration en monomère diminue régulièrement. La vitesse de polymérisation peut augmenter, rester constante ou diminuer suivant que l'effet de gel compense plus ou moins l'effet de la diminution de la concentration en monomère.

Plusieurs mécanismes permettent de décrire l'étape de nucléation :

Théorie de la nucléation micellaire

Cette théorie fut élaborée par Harkins (1947). Elle fut reprise d'un point de vue quantitatif par Smith et Ewart (1948), puis par Gardon (1968abcd).

L'émulsifiant doit être présent en quantité suffisante pour former des micelles. Des radicaux primaires sont produits en phase aqueuse par décomposition de l'amorceur. Ces radicaux sont capturés par les micelles gonflées de monomère. Dans chaque micelle initiée,

le monomère polymérise et la micelle ainsi nucléée se transforme en particule. Cette phase de nucléation s'arrête au moment où il n'y a plus de micelles.

Il est à noter que la surface totale des micelles est très grande : de l'ordre de 100 fois celle des gouttelettes. De ce fait, l'aire interfaciale entre les micelles et l'eau est très grande par rapport à celle existant entre les gouttelettes de monomère et l'eau. Seule une petite fraction des radicaux primaires est absorbée dans les gouttelettes si bien que la polymérisation dans les gouttelettes peut être considérée comme négligeable.

D'autre part, même si quelques radicaux initiateurs se combinent avec le monomère dissous dans la phase aqueuse, les radicaux oligomères formés ne sont jamais assez gros pour précipiter : ils sont également absorbés dans les micelles et continuent à croître dans celles-ci.

Ainsi, les micelles sont le principal lieu de nucléation des particules, et les particules sont le principal lieu de formation de polymère.

Une partie des micelles donne lieu à la nucléation des particules de polymère, et une autre partie se désintègre pour fournir l'émulsifiant nécessaire à la stabilisation de ces particules en croissance. En général, seule une petite partie des micelles est utilisée pour la nucléation.

Cette théorie s'applique assez bien au cas des monomères peu solubles dans l'eau, comme le styrène, et pour des teneurs en émulsifiant bien supérieures à la concentration micellaire critique.

Théorie de la nucléation en phase homogène

Des limitations à la théorie de la nucléation micellaire sont apparues lorsqu'il a fallu rendre compte de la polymérisation de polymères partiellement solubles dans l'eau tels que l'acétate de vinyle et de la polymérisation en l'absence d'émulsifiant.

De nouveaux modèles pour la nucléation ont alors été proposés. Ils font appel à la nucléation en phase homogène (phase aqueuse).

Le premier de ces modèles a été décrit par Roe (1968). Dans la phase aqueuse, où se trouve dissoute une partie du monomère, un radical primaire provenant de la décomposition de l'amorceur réagit sur une molécule de monomère pour donner un radical monomère soluble dans l'eau : c'est la réaction d'amorçage en phase aqueuse. Ce radical croît ensuite en réagissant avec d'autres molécules de monomère pour donner un radical oligomère soluble dans l'eau : c'est la réaction de propagation en phase aqueuse. Lorsque cet oligomère grandit, sa solubilité dans l'eau diminue et il devient une particule stabilisée par l'adsorption d'émulsifiant et qui se gonfle de monomère. Le mécanisme est ensuite identique à celui décrit par Smith et Ewart. Le radical oligomère de la phase aqueuse a aussi la possibilité d'être capturé soit par une particule préexistante de polymère, soit par une micelle gonflée de monomère, si de telles micelles existent. La croissance se poursuit ensuite comme dans le cas précédent.

Le second modèle de nucléation homogène est celui de Fitch (Fitch et Tsai, 1970). Des radicaux oligomères se forment en phase aqueuse selon le mécanisme proposé par Roe, grandissent par propagation jusqu'à une certaine longueur critique où les chaînes coagulent sur elles-mêmes en donnant naissance aux particules primaires. Si le milieu contient suffisamment d'émulsifiant pour assurer la stabilité des particules primaires, elles vont grossir par polymérisation du monomère absorbé, et, en fin de réaction, le nombre de particules final est égal au nombre de particules primaires. Dans le cas contraire, les particules primaires sont instables et flocculent à un certain stade de la polymérisation

conduisant à des agglomérats de particules élémentaires. Elles fusionnent donc, donnant naissance à des particules plus grosses, de surface totale plus faible, et par conséquent plus stables : c'est la floculation limitée. Le nombre de particules final est alors inférieur au nombre de particules primaires.

Un troisième mécanisme possible a été envisagé pour décrire la nucléation : la nucléation dans les gouttelettes de monomère lorsque celles-ci sont suffisamment petites (Hansen et Ugelstad, 1979).

1.3 Aspects thermodynamiques

La polymérisation en émulsion ayant essentiellement lieu au sein des particules, la connaissance de leur composition est essentielle. Durant les deux premières étapes, le monomère est principalement distribué entre les particules de polymère et les gouttelettes de monomère, alors que, pendant la troisième, tout le monomère résiduel se trouve dans les particules. Certains auteurs (Brooks, 1971) ont tenu compte du transfert de matière (de la diffusion du monomère depuis les gouttelettes jusqu'aux particules à travers la phase aqueuse). Cependant, les vitesses de transfert de matière sont en général très grandes pour les polymérisations en émulsion et l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est rapidement atteint au cours de la polymérisation est la plupart du temps vérifiée.

La composition des particules pendant l'étape 3 est fonction de la conversion uniquement et elle peut être obtenue par simple bilan matière.

Par contre, lors des étapes 1 et 2, les particules sont saturées en monomère. Leur concentration en monomère est évaluée à l'équilibre thermodynamique en considérant la compétition entre l'augmentation d'énergie libre interfaciale due au gonflement, et la diminution d'énergie libre due au mélange monomère-polymère.

L'équation de Morton-Kaizerman-Altier (Morton, Kaizerman, Altier, 1954) permet le calcul de Φ_P , fraction volumique de polymère dans les particules :

$$\frac{2M_M\gamma}{RT\rho_M r_o} = \Phi_P^{5/3} \left[-\chi - \frac{\ln(1 - \Phi_P)}{\Phi_P^2} - \frac{1}{\Phi_P} \right] \quad (1.1)$$

où M_M est la masse molaire du monomère, γ la tension interfaciale entre la particule de polymère et le milieu dispersant, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, ρ_M la densité du monomère, r_o le rayon de la particule non gonflée, et χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins pour le couple monomère-polymère.

La fraction massique ω_P de polymère dans la particule peut alors être reliée à Φ_P de la manière suivante :

$$\omega_P = \frac{\Phi_P}{\Phi_P + (1 - \Phi_P) \frac{\rho_M}{\rho_P}} \quad (1.2)$$

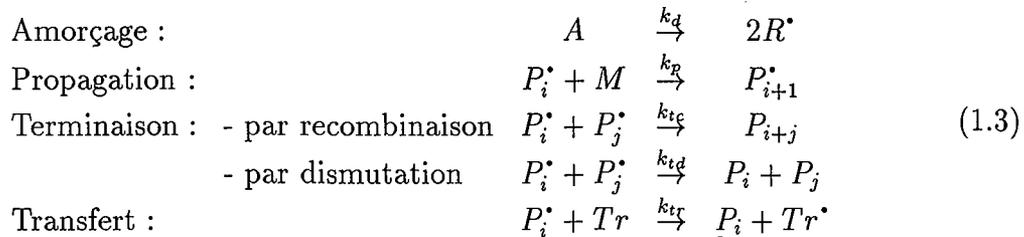
où ρ_P est la densité du polymère.

On peut remarquer que ω_P correspond également à la conversion X_c à laquelle les gouttelettes de monomère disparaissent. Ce paramètre est très important pour la modélisation cinétique des réacteurs discontinus de polymérisation en émulsion.

1.4 Aspects cinétiques

1.4.1 Schéma cinétique

De façon générale, la polymérisation radicalaire peut être décomposée en quatre étapes :



où A désigne l'amorceur, R^\bullet un radical primaire issu de la décomposition de l'amorceur, M le monomère, P_i^\bullet une chaîne en croissance de longueur i , P_i une chaîne morte de longueur i , et Tr une espèce moléculaire qui peut être l'amorceur, le monomère, le polymère ou un agent de transfert.

1.4.2 Expression de la vitesse de polymérisation

La vitesse de polymérisation totale au sein du réacteur est obtenue par sommation des vitesses de polymérisation dans chaque particule. Elle s'exprime ainsi :

$$R_p = k_p M_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} \quad (1.4)$$

où k_p est la constante de vitesse de propagation, M_p la concentration en monomère dans les particules, N_p le nombre de particules par unité de volume, et \bar{n} le nombre moyen de radicaux par particule.

Pour calculer la vitesse de polymérisation, il est donc nécessaire de connaître, outre la valeur de la constante de vitesse de propagation, les valeurs de M_p , N_p , et \bar{n} au cours de la réaction. Leur détermination est l'objet des paragraphes suivants.

1.4.3 Concentration en monomère dans les particules

Elle est obtenue à partir d'un bilan matière en supposant que les volumes de monomère et de polymère sont additifs :

$$M_p = M_{pc} = \frac{(1 - X_c)\rho_M}{[(1 - X_c) + X_c\rho_M/\rho_P]M_M} \quad X \leq X_c \quad , \quad \text{étapes 1 et 2} \quad (1.5)$$

$$M_p = \frac{(1 - X)\rho_M}{[(1 - X) + X\rho_M/\rho_P]M_M} \quad X > X_c \quad , \quad \text{étape 3} \quad (1.6)$$

où X désigne la conversion, et X_c la conversion critique à laquelle les gouttelettes de monomère disparaissent. X_c peut être évaluée à l'aide des équations (1.1) et (1.2).

1.4.4 Nombre de particules par unité de volume

Il s'agit du paramètre le plus difficile à évaluer dans l'expression de la vitesse de polymérisation (1.4). En effet, les particules sont nucléées suivant plusieurs mécanismes dont aucun n'est parfaitement expliqué. D'autre part, la nucléation a lieu pendant un intervalle de temps relativement court au début de la polymérisation, pendant lequel peu de mesures peuvent être réalisées. Cette incertitude et un manque de reproductibilité des phénomènes de nucléation ont orienté beaucoup d'études vers des polymérisations ensemencées, réalisées à partir d'un latex soigneusement caractérisé. Cependant, récemment, des progrès ont été faits en ce qui concerne la modélisation de ces phénomènes.

Dans le cas où le seul mécanisme de nucléation est la nucléation micellaire, Smith et Ewart (1948) ont bâti un modèle théorique pour la prédiction de la concentration en particules. Ils envisagent deux cas limites :

- tous les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur sont capturés par les micelles, et n'entrent pas dans les particules tant que des micelles sont présentes,
- les radicaux entrent dans les particules et les micelles de façon proportionnelle à la surface spécifique offerte par chacune de ces deux entités.

Ils aboutissent à l'expression suivante pour le nombre final de particules :

$$N_p = k \left(\frac{R_a}{\mu} \right)^{2/5} (a_s N_A S)^{3/5} \quad (1.7)$$

où k est une constante égale à 0,53 dans le premier cas et 0,37 dans le second, R_a est la vitesse d'amorçage, μ la vitesse de croissance volumique des particules, a_s l'aire occupée par une molécule d'émulsifiant, S la concentration en émulsifiant.

Roe (1968) a étudié la nucléation homogène pour des concentrations en émulsifiant inférieures à la concentration micellaire critique. Il aboutit à une expression de N_p identique à celle de Smith et Ewart (1.7).

Fitch et Tsai (1970) ont considéré les processus d'amorçage, de capture et de coalescence (de vitesses respectives R_a, R_c, R_f) pour rendre compte du nombre de particules :

$$\frac{dN_p}{dt} = R_a - R_c - R_f \quad (1.8)$$

Le modèle le plus complet pour décrire la nucléation des particules est probablement celui de Hansen, Ugelstad, Fitch et Tsai (1976) (Ugelstad et Hansen, 1976) qui considèrent également la possibilité de nucléation dans les gouttelettes de monomère lorsque celles-ci sont très petites.

1.4.5 Nombre moyen de radicaux par particule

Le nombre moyen de radicaux par particule est défini par :

$$\bar{n} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{i N_i}{N_p} \quad (1.9)$$

où N_i est le nombre de particules par unité de volume contenant i radicaux et N_p le nombre total de particules par unité de volume.

Il dépend des vitesses de génération, de terminaison, de désorption et d'absorption des radicaux.

L'évolution de N_i en fonction du temps a été décrite par Smith et Ewart (1948) :

$$\frac{dN_i}{dt} = \rho_A [N_{i-1} - N_i] + k_{de} [(i+1)N_{i+1} - iN_i] + \frac{k_{tp}}{N_A V_p} [(i+2)(i+1)N_{i+2} - i(i-1)N_i] \quad (1.10)$$

où ρ_A est la constante de vitesse d'absorption des radicaux par les particules, k_{de} la constante de vitesse de désorption des radicaux, k_{tp} la constante de vitesse de terminaison dans les particules, et V_p le volume total des particules.

De nombreux auteurs ont proposé des solutions limitées de cette équation, à commencer par Smith et Ewart (1948) qui ne donnent pas de solution générale mais considèrent les cas limites suivants :

- cas 1 : $\bar{n} \ll 1$ Cette situation a lieu lorsque la désorption des radicaux est très importante par rapport à leur capture. Les polymérisations de l'acétate de vinyle et du chlorure de vinyle vérifient cette hypothèse.

- cas 2 : $\bar{n} = 0,5$ Ce cas se présente lorsque la désorption est négligeable et lorsque la vitesse de terminaison au sein des particules est très grande devant la vitesse de capture des radicaux. Alors, à chaque instant, le nombre moyen de radicaux par particule est égal à 0,5. Le styrène, le butadiène et le méthacrylate de méthyle en l'absence d'effet de gel sont des exemples de monomères se conformant à ce cas.

- cas 3 : $\bar{n} \gg 1$ Ce cas correspond à une désorption des radicaux ainsi qu'à une vitesse de terminaison négligeables.

Stockmayer (1957) puis O'Toole (1965) ont proposé une solution générale de l'équation de Smith et Ewart en faisant l'hypothèse de l'état stationnaire. Leur solution fait intervenir les fonctions de Bessel modifiées et est pour cette raison souvent difficile à utiliser.

Ugelstad et al. (1967) ont appliqué l'état stationnaire non seulement au bilan des radicaux dans les particules mais aussi au bilan des radicaux en phase aqueuse et ont proposé une solution numérique pour \bar{n} .

Plusieurs solutions ne faisant pas appel à l'hypothèse de l'état stationnaire ont ensuite été proposées par différents auteurs mais elles ne sont valables que dans certains cas particuliers. Ainsi, des solutions existent dans le cas où la terminaison dans les particules est suffisamment rapide pour que le nombre de particules contenant plus de deux ou trois radicaux puisse être négligé (Birtwhistle et Blackley, 1981). Mais lorsque la terminaison est limitée par la diffusion, ces techniques prédisent une valeur de \bar{n} trop faible. Dans le cas où la terminaison au sein des particules n'est pas le processus prédominant de disparition des radicaux, Birtwhistle et Blackley (1981) ont également proposé une solution.

Jusqu'à présent, la solution la plus générale a été proposée par Li et Brooks (1993) : il s'agit d'une relation semi-empirique, faisant l'hypothèse d'une distribution binomiale du nombre de particules contenant i radicaux. L'évolution de \bar{n} en fonction du temps est décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \rho_A - k_{de}\bar{n} - f \frac{k_{tp}}{N_A V_p} \bar{n}^2 \quad (1.11)$$

où :

$$f = \frac{2(2\rho_A + k_{de})}{2\rho_A + k_{de} + (k_{tp}/N_A V_p)} \quad (1.12)$$

Il faut toutefois noter que la résolution du système formé par l'équation (1.10) sous sa forme la plus générale est toujours possible à l'aide de techniques numériques adaptées telles que l'algorithme de Gear.

1.4.6 Anomalie cinétique : l'effet de gel

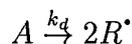
De la même façon qu'en polymérisation en phase homogène, l'effet de gel peut intervenir en polymérisation en émulsion, notamment durant la phase 3 d'épuisement des particules en monomère. L'effet de gel est une conséquence de l'augmentation de la viscosité au sein des particules liée à l'augmentation de la concentration en polymère. Cette viscosité croissante entraîne une difficulté de diffusion des radicaux et donc une diminution de la constante de vitesse de terminaison k_{tp} . La diminution de la vitesse de terminaison peut alors avoir ou non pour conséquence l'augmentation de la vitesse de polymérisation, selon que l'augmentation du nombre moyen de radicaux par particule \bar{n} compense plus ou moins l'effet de la diminution de la concentration en monomère M_p .

1.5 Cas de la copolymérisation

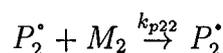
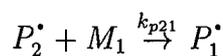
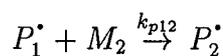
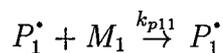
1.5.1 Schéma cinétique

Nous présentons ici le cas du mécanisme à effet terminal pour lequel on considère que la réactivité des oligoradicaux ne dépend que du motif situé à l'extrémité de la chaîne en croissance.

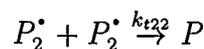
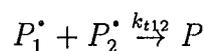
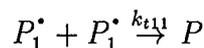
Amorçage :



Propagation :



Terminaison par recombinaison ou dismutation :



où les deux monomères considérés sont désignés par M_1 et M_2 , P_i^\bullet désigne ici un macro-radical se terminant par une unité de type M_i et P une macromolécule.

1.5.2 Vitesses de consommation des monomères

La vitesse de consommation du monomère M_1 s'exprime ainsi :

$$R_{p1} = \frac{N_p \bar{n}}{N_A} k_{p11} k_{p22} M_{1p} \frac{r_1 M_{1p} + M_{2p}}{k_{p22} r_1 M_{1p} + k_{p11} r_2 M_{2p}} \quad (1.13)$$

La vitesse de consommation de M_2 s'exprime de manière symétrique et la vitesse de polymérisation globale est égale à la somme de R_{p1} et R_{p2} :

$$R_p = \frac{N_p \bar{n}}{N_A} k_{p11} k_{p22} \frac{r_1 M_{1p}^2 + 2M_{1p} M_{2p} + r_2 M_{2p}^2}{k_{p22} r_1 M_{1p} + k_{p11} r_2 M_{2p}} \quad (1.14)$$

Dans ces expressions, r_1 et r_2 désignent les rapports de réactivité respectifs des deux monomères M_1 et M_2 : $r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}$ et $r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}$.

1.5.3 Composition du copolymère

La composition instantanée du copolymère est donnée par :

$$y_1 = \frac{R_{p1}}{R_p} = \frac{r_1 M_{1p}^2 + M_{1p} M_{2p}}{r_1 M_{1p}^2 + 2M_{1p} M_{2p} + r_2 M_{2p}^2} \quad (1.15)$$

où y_1 est la fraction instantanée d'unités de type 1 dans le copolymère, ce qui correspond à l'équation de Mayo et Lewis reliant la composition instantanée du copolymère à la composition en comonomères résiduels.

La composition cumulée du copolymère peut être reliée aux conversions partielles X_1 et X_2 et aux concentrations initiales M_{o1} et M_{o2} selon la relation :

$$Y_1 = \frac{M_{o1} X_1}{M_{o1} X_1 + M_{o2} X_2} \quad (1.16)$$

où Y_1 est la fraction cumulée d'unités de type 1 dans le copolymère.

1.5.4 Concentration en monomère dans les particules

Une approche thermodynamique peut être employée pour déterminer la distribution des comonomères dans les différentes phases. Guillot (1985) a étendu le traitement de Morton, Kaizerman et Altier présenté précédemment pour décrire la distribution des monomères dans le cas de la copolymérisation en émulsion.

Nomura et al. (1985, 1989) ont utilisé une relation empirique pour relier la concentration en monomère dans les particules à la composition des gouttelettes. Ils considèrent pour cela que la solubilité des monomères dans l'eau est négligeable.

Maxwell et al. (1992ab, 1993) ont présenté une approche semi-empirique valable pour les monomères dont la solubilité dans l'eau est limitée. Cette approche ne fait appel à aucun paramètre, mais uniquement aux concentrations à saturation des homopolymères.

1.5.5 Nombre de particules par unité de volume et nombre moyen de radicaux par particule

Le nombre de particules par unité de volume est calculé de manière analogue à l'homopolymérisation. Nomura et al. (1989) ont considéré un coefficient de capture des radicaux par les micelles différent suivant chaque type de radical considéré (R^* , M_1^* ou M_2^*).

Pour le calcul du nombre moyen de radicaux par particule, Nomura et al. (1985) ont repris l'équation de Smith et Ewart en utilisant une constante moyenne de vitesse de désorption, une constante moyenne de vitesse de terminaison dans les particules et dans la phase aqueuse, et une constante moyenne de vitesse de capture.

Chapitre 2

Modélisation de la copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène en réacteur discontinu

2.1 Spécificités du système étudié : styrène/ α -méthylstyrène

2.1.1 Polymérisations du styrène et de l' α -méthylstyrène

Le styrène est un monomère connu pour sa très faible solubilité dans l'eau (0,0271% à 25°C, Min et Ray, 1974). C'est pourquoi lorsque la concentration en émulsifiant est supérieure à la concentration micellaire critique, les phénomènes en phase aqueuse : nucléation homogène, propagation, terminaison... sont généralement négligés. Par ailleurs, le styrène est souvent considéré comme un monomère typique se conformant au cas 2 de la théorie de Smith et Ewart ($\bar{n} = 0,5$) décrite précédemment.

L' α -méthylstyrène est quant à lui un monomère qui n'homopolymérise quasiment pas par voie radicalaire, et ce pour différentes raisons (Rudin et Samanta, 1979a) :

- contraintes stériques rendant difficile la formation de séquences d'unités α -méthylstyrène,
- réversibilité de la réaction de polymérisation de l' α -méthylstyrène, la température plafond du poly α -méthylstyrène étant de 61°C,
- réactions de transfert au monomère importantes,
- raisons cinétiques (propagation lente,...).

Ce monomère est cependant susceptible de copolymériser avec d'autres monomères tels que le styrène. Le procédé en émulsion permet par ailleurs l'obtention de vitesses réactionnelles importantes et de masses molaires élevées par rapport aux polymérisations en masse ou en solution.

On peut s'attendre à des comportements physiques similaires du styrène et de l' α -méthylstyrène, étant donné leurs structures et leurs masses molaires voisines : tous deux seront quasiment insolubles dans l'eau, auront des vitesses de diffusion en phase aqueuse semblables, et les copolymères seront miscibles avec les homopolymères (Rudin et Samanta, 1979a).

La copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène a été étudiée par Rudin et Samanta (1979abc) puis par Branston et al. (1990). Rudin et Samanta ont montré que la polymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène permettait l'obtention de polymères ayant, pour la plupart des applications, des propriétés analogues à celles du polystyrène mais des températures d'usage plus élevées. Par ailleurs, ils considèrent qu'entre 40 et 69°C, la composition du copolymère peut être décrite par un modèle "simple" de copolymérisation, c'est-à-dire un modèle à effet terminal, qui ne prend en compte ni l'effet pénultième, ni la dépropagation. Ils ont également montré que cette copolymérisation en émulsion suivait le cas 2 de Smith et Ewart ($\bar{n} = 0,5$). Branston et al. ont aussi utilisé le modèle à effet terminal et prédit la composition du copolymère à l'aide de l'intégration de l'équation de Mayo et Lewis.

La copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène par d'autres procédés que l'émulsion a été étudiée par O'Driscoll et Gasparro (1967) et O'Driscoll et Dickson (1968) (en masse), Johnston et Rudin (1970) (en solution), Fischer (1972) (en masse), Rudin et Chiang (1974) (en solution).

O'Driscoll et Gasparro ont rapporté que ni les équations de copolymérisation simples, ni celles qui tiennent compte de l'effet pénultième ne permettent de décrire la composition du copolymère. Ils ont dû prendre en compte la dépropagation afin de prédire correctement cette composition.

Johnston et Rudin ont trouvé une meilleure prédiction de la composition du copolymère avec le modèle de Mayo-Lewis de copolymérisation simple. Ils avancent en effet que la constante d'équilibre pour la dépropagation de l' α -méthylstyrène est valable pour des homopolymères de forte masse, et ne s'applique pas à des copolymères ne présentant que des séquences courtes d'unités α -méthylstyrène comme c'est le cas avec la copolymérisation étudiée et dans les conditions expérimentales considérées ($60^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$; $0,167 < f_{MS} < 0,865$).

Rudin et Chiang ont trouvé une bonne prédiction de la vitesse de copolymérisation et de la masse molaire moyenne en nombre du copolymère avec cette théorie de la copolymérisation simple aussi bien pour rendre compte de leurs résultats que de ceux d'autres auteurs (Fischer, O'Driscoll et Gasparro) qui tenaient compte de la dépropagation. Par contre, ils ne peuvent pas rendre compte de la composition des copolymères synthétisés par ces auteurs, ce qu'ils expliquent par une élimination des polymères de faible masse lors de l'étape de purification.

2.1.2 Mécanismes de dépropagation

Dans la littérature, trois types de mécanismes ont été avancés pour décrire la copolymérisation lorsqu'un des deux monomères, noté M_2 , induit des réactions de dépropagation.

1er cas

M_2 a tendance à dépropager uniquement s'il est attaché à une autre unité M_2 .

Ce cas a été envisagé par Lowry (1960), de façon théorique uniquement. Wittmer (1967) a montré expérimentalement que les copolymérisations de l' α -méthylstyrène avec comme comonomère le méthacrylate de méthyle ou des monomères acrylonitriles suivaient ce mécanisme. Fischer (1972) a également décrit suivant ce mécanisme la copolymérisation expérimentale du styrène et de l' α -méthylstyrène entre 60 et 100°C. Castellanos (1996) a lui aussi utilisé ce mécanisme pour décrire la copolymérisation en émulsion de ces deux derniers monomères.

Les équations de composition du copolymère ont été écrites de deux façons différentes par Lowry et Wittmer.

Soit $K = k_{22}/k'_{22} = 1/K'$, $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ où k_{ij} désignent les constantes de vitesse de propagation, et k'_{22} la constante de vitesse de dépropagation du monomère 2.

Lowry introduit le rapport α défini par :

$$\alpha = \frac{(M_2)_{n+1}^\bullet}{(M_2)_n^\bullet} \quad (2.1)$$

où $(M_2)_n^\bullet$ désigne un macroradical contenant en bout de chaîne n unités M_2 immédiatement précédées par une unité M_1 ou plus.

La composition du copolymère est alors donnée par (Lowry, 1960) :

$$\frac{dM_2}{dM_1} = \frac{M_2[1/(1-\alpha)]}{r_1 M_1 + M_2} \quad (2.2)$$

avec :

$$\alpha = \frac{[1 + K M_2 + (K/r_2)M_1] - \{[1 + K M_2 + (K/r_2)M_1]^2 - 4K M_2\}^{1/2}}{2} \quad (2.3)$$

Wittmer a introduit le rapport x_2 défini par :

$$x_2 = \frac{(M_2)_1^\bullet}{\sum_{i=1}^{\infty} (M_2)_i^\bullet} \quad (2.4)$$

La composition du copolymère est dans ce cas donnée par (Wittmer, 1967) :

$$\frac{dM_2}{dM_1} = \frac{1 + r_2 M_2/M_1 - r_2 K'/M_1(1-x_2)}{1 + r_1 M_1/M_2} \quad (2.5)$$

avec :

$$1 - x_2 = \frac{r_2(M_2 + K') + M_1}{2r_2 K'} - \sqrt{\left(\frac{r_2(M_2 + K') + M_1}{2r_2 K'}\right)^2 - \frac{M_2}{K'}} \quad (2.6)$$

2ème cas

M_2 a tendance à dépropager uniquement s'il est attaché à une séquence contenant au moins 2 unités M_2 .

Ce cas a été également envisagé par Lowry (1960) de façon théorique. O'Driscoll et Gasparro (1967) ont étudié expérimentalement la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène, et ont décrit la composition du copolymère à partir de ce mécanisme.

Ils ont introduit les rapports β et γ :

$$\beta = \frac{(M_2)_{n+1}^\bullet}{(M_2)_n^\bullet} \quad (2.7)$$

$$\gamma = \frac{(M_2)_1^\bullet}{(M_2)_2^\bullet} \quad (2.8)$$

La composition du copolymère est décrite par :

$$\frac{dM_2}{dM_1} = \frac{\beta\gamma - 1 + [1/(1-\beta)]^2}{[(r_1 M_1/M_2) + 1] \{\beta\gamma + [\beta/(1-\beta)]\}} \quad (2.9)$$

avec :

$$\beta = \frac{[1 + KM_2 + (K/r_2)M_1] - \{[1 + KM_2 + (K/r_2)M_1]^2 - 4KM_2\}^{1/2}}{2} \quad (2.10)$$

et :

$$\gamma = \frac{KM_2 + (K/r_2)M_1 - \beta}{KM_2} \quad (2.11)$$

3ème cas

M_2 mais aussi M_1 auront tendance à dépropager s'ils sont attachés à des séquences contenant 2 unités M_2 ou plus.

Cette situation a été envisagée, mais uniquement de façon théorique, par Lowry (1960). Elle conduit à des compositions des copolymères très proches de celles du cas 2.

2.2 Modélisation cinétique

Le procédé de copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène en réacteur agité fermé est décrit. L'amorceur est le persulfate de potassium, et le tensio-actif un mélange de Texapon (émulsifiant anionique) et de Genapol (émulsifiant non ionique).

2.2.1 Hypothèses

Cette modélisation est faite moyennant un certain nombre d'hypothèses liées aux caractéristiques du système considéré :

- étant donné le caractère hydrophobe des deux monomères, la nucléation micellaire uniquement est prise en compte,
- toujours en raison de ce caractère hydrophobe, les réactions de propagation, de transfert au monomère, et de terminaison en phase aqueuse, ainsi que la désorption des radicaux sont négligées,
- la vitesse de terminaison dans les particules est considérée comme très grande devant la vitesse de capture des radicaux,
- l'effet de gel n'est pas pris en compte ; cette hypothèse s'avère raisonnable lorsque l'on compare les résultats de la modélisation aux résultats expérimentaux (Castellanos, 1996), surtout en présence d' α -méthylstyrène,
- les particules en croissance sont supposées monodisperses,
- le transfert du monomère vers les particules est très rapide, si bien que les particules sont saturées en monomère tant que les gouttelettes de monomère sont présentes,
- le réacteur est isotherme et parfaitement mélangé.

Etant donné que l'on recherche la commande en température du réacteur (et non la commande de la composition du copolymère par exemple), le monomère peut être considéré de manière globale. La concentration en chacun des deux comonomères ne sera pas distinguée. Il est en effet possible de considérer une constante globale de propagation.

Johnston et Rudin (1970), Rudin et Chiang (1974) en solution, puis Rudin et Samanta (1979a) et Branston et al. (1990) en émulsion ont montré que la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène pouvait être décrite de façon satisfaisante par un modèle

de copolymérisation simple de type Mayo-Lewis. Dans ce cas, la vitesse globale de copolymérisation est donnée par :

$$\begin{aligned}
 R_p &= -\frac{dM}{dt} = -\frac{dM_1}{dt} - \frac{dM_2}{dt} \\
 &= -k_{11}M_1P_1^* - k_{21}M_1P_2^* - k_{12}M_2P_1^* - k_{22}M_2P_2^* \\
 &= -[k_{11}f_1\phi_1 + k_{21}f_1\phi_2 + k_{12}f_2\phi_1 + k_{22}f_2\phi_2]MP^*
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

avec $\phi_i = P_i^*/P^*$, $f_i = M_i/M$. P^* désigne la concentration totale en macroradicaux et est égale en émulsion à $(\bar{n}N_p)/N_A$.

Castellanos (1996) a par ailleurs montré qu'il n'y avait pas de dérive de composition lors de cette copolymérisation. Les rapports ϕ_i et f_i peuvent donc être considérés comme constants et il est possible de considérer une constante globale de polymérisation définie par :

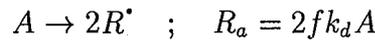
$$k_p = k_{11}f_1\phi_1 + k_{21}f_1\phi_2 + k_{12}f_2\phi_1 + k_{22}f_2\phi_2 \tag{2.13}$$

Castellanos a également utilisé cette approche d'une constante de vitesse de propagation globale pour modéliser la cinétique de la copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène.

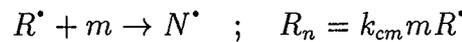
2.2.2 Schéma cinétique

Ce schéma suppose que chaque particule contient au plus un radical. Les radicaux générés en phase aqueuse par la décomposition de l'amorceur ont une efficacité f . La formation des particules correspond alors à l'entrée d'un de ces radicaux primaires dans une micelle. Ces radicaux peuvent également amorcer la réaction en étant capturés par des particules inactives (ne contenant pas d'espèce radicalaire). Ils réagissent alors avec les molécules de monomère présentes pour donner lieu à des réactions de propagation en chaîne. Cette réaction de propagation peut se terminer par réaction de transfert au monomère. Enfin les radicaux primaires en phase aqueuse peuvent pénétrer dans une particule contenant déjà un radical en croissance et alors engendrer quasi-immédiatement une terminaison, étant donné l'hypothèse que cette dernière est très rapide par rapport à l'absorption.

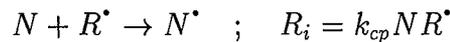
Décomposition de l'amorceur / Formation des radicaux efficaces :



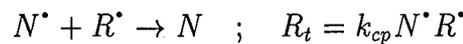
Formation des particules :



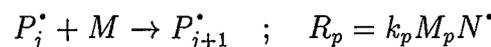
Amorçage :



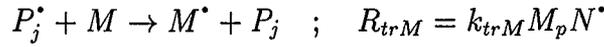
Terminaison :



Propagation :



Transfert au monomère :



où A désigne l'amorceur, R^* un radical issu de la décomposition de l'amorceur, m une micelle, N^* une particule active (contenant une espèce radicalaire), N une particule inactive, M le monomère, P_i^* un macroradical de longueur i , P_i une macromolécule de longueur i .

2.2.3 Bilans matière

Les espèces considérées sont les particules, ainsi que le monomère.

Nombre de particules par unité de volume

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire appliquée aux radicaux issus de la décomposition de l'amorceur en phase aqueuse permet d'écrire :

$$\frac{dR^*}{dt} = R_a - k_{cm} m R^* - k_{cp} N_p R^* = 0 \quad (2.14)$$

où $N_p = N + N^*$ est le nombre total de particules par unité de volume. D'où :

$$R^* = \frac{R_a}{k_{cm} m + k_{cp} N_p} \quad (2.15)$$

La formation des particules correspond à l'entrée des radicaux R^* dans les micelles :

$$\frac{dN_p}{dt} = k_{cm} m R^* N_A = \frac{R_a N_A}{1 + \frac{k_{cp} N_p}{k_{cm} m}} \quad (2.16)$$

De même que Harada et al. (1972) qui ont modélisé l'homopolymérisation du styrène, nous introduisons le facteur ϵ , lié à l'efficacité des particules par rapport aux micelles à capturer des radicaux issus de la décomposition de l'amorceur. Ce facteur est défini par :

$$\epsilon = \frac{k_{cp} n_s}{k_{cm}} \quad (2.17)$$

où n_s est le nombre d'agrégation des micelles, c'est-à-dire le nombre de molécules d'émulsifiant par micelle :

$$n_s = \frac{S N_A}{m} \quad (2.18)$$

Ainsi, l'évolution du nombre de particules peut être décrite par :

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{R_a N_A}{1 + \frac{\epsilon N_p}{S N_A}} \quad (2.19)$$

Lorsqu'on dissout un émulsifiant à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique, une partie de ces molécules, dont la concentration correspond à la concentration micellaire critique, va saturer la phase aqueuse. Dans cette expression, S désigne la concentration en émulsifiant restante, soit $S = S_{tot} - S_{cmc}$.

La détermination du nombre de particules suppose donc la connaissance de la vitesse de décomposition de l'amorceur R_a et de la concentration en émulsifiant S .

R_a est définie par :

$$R_a = 2fk_d A \quad (2.20)$$

Etant donné que les durées de réaction considérées seront toujours largement inférieures à la demi-vie de décomposition du persulfate de potassium (égale à 33 heures à $T=60^\circ\text{C}$, Rudin et Samanta, 1979a), la concentration en amorceur A peut être prise constante et égale à sa valeur initiale : $A = A_o$.

La disparition des micelles est due à leur désintégration et à l'adsorption des molécules de tensio-actif à la surface des particules en croissance. En faisant l'hypothèse que les molécules de tensio-actif sont adsorbées en couches monomoléculaires à la surface des particules de polymère et que la dissociation des micelles et l'adsorption des molécules de tensio-actif sont des phénomènes très rapides, il est possible d'écrire :

$$(S_o - S)N_A V_w a_s = a_p N_p V_w \quad (2.21)$$

où V_w est le volume d'eau, a_s la surface occupée par une molécule d'émulsifiant, a_p la surface d'une particule.

La surface d'une particule peut s'exprimer en fonction de son volume v_p :

$$a_p = (36\pi)^{1/3} v_p^{2/3} \quad (2.22)$$

avec :

$$v_p = \frac{X M_o M_M}{\omega_P \rho_p N_p} \quad (2.23)$$

où X est la conversion, M_o la concentration initiale en monomère, M_M la masse molaire du monomère, ω_P la fraction massique de polymère dans les particules, ρ_p la masse volumique des particules.

Finalement, la concentration en tensio-actif peut donc être exprimée ainsi :

$$S = S_o - \left(\frac{36\pi M_M^2}{\omega_P^2 \rho_p^2 (a_s N_A)^3} \right)^{1/3} (X M_o)^{2/3} N_p^{1/3} \quad (2.24)$$

soit :

$$S = S_o - k_v (X M_o)^{2/3} N_p^{1/3} \quad (2.25)$$

avec :

$$k_v = \left(\frac{36\pi M_M^2}{\omega_P^2 \rho_p^2 (a_s N_A)^3} \right)^{1/3} \quad (2.26)$$

Remarques sur l'expression des constantes de vitesse de capture des radicaux par les micelles et les particules :

L'absorption des radicaux par les particules (ou les micelles) a été expliquée dans la littérature à l'aide de différents mécanismes.

Gardon (1968b) a traité la capture des radicaux comme un phénomène "collisionnel". La vitesse d'entrée des radicaux est alors proportionnelle à la surface des particules.

Ugelstad et Hansen (1976) ont quant à eux considéré que l'étape limitante pour l'entrée des radicaux était leur diffusion depuis la phase aqueuse jusqu'aux particules. Dans ce

cas, la dépendance entre la constante de vitesse d'entrée des radicaux et le diamètre des particules est linéaire.

Penboss et al. (1983) ont proposé un modèle "colloïdal" selon lequel les espèces entrantes sont de grosses entités colloïdales. La vitesse de capture est là encore linéaire par rapport à la taille des particules.

Un autre grand type de modèle pour l'absorption des radicaux a été proposé par Maxwell et al. (1991) et postule que l'étape limitante est la propagation des radicaux libres en phase aqueuse jusqu'à un degré critique de polymérisation. Ce modèle est appelé modèle "propagationnel", et implique une indépendance de la constante de vitesse de capture vis-à-vis de la taille des particules.

Dans le cas de l'homopolymérisation du styrène, Harada et al. (1972) ont montré que l'approche "collisionnelle" et l'approche "diffusionnelle" donnaient toutes les deux un nombre de particules par unité de volume deux fois trop important. Leur modèle, qui fait intervenir la constante ϵ définie par l'équation (2.17), et donc considère un rapport constant entre les constantes de vitesse d'entrée des radicaux dans les particules et dans les micelles, leur permet par contre de simuler correctement la cinétique pendant toute la durée de la réaction de polymérisation en émulsion.

Asua et de la Cal (1991) ont fait l'étude de la dépendance du coefficient de capture vis-à-vis du diamètre des particules sur des polymérisations ensemencées du styrène et ont conclu à une indépendance de ce coefficient vis-à-vis de la taille des particules, ce qui conduit donc également à la constance du rapport des constantes de vitesse de capture par les micelles et les particules.

Nous nous sommes donc orientés vers une approche du type de celle de Harada et al., étant donné les similitudes entre la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène et l'homopolymérisation du styrène.

Concentration en monomère

Le monomère disparaît par propagation à l'intérieur des particules et transfert au monomère, la vitesse de transfert au monomère étant négligeable devant la vitesse de propagation. D'où :

$$\frac{dM}{dt} = -R_p = -k_p M_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} \quad (2.27)$$

où k_p désigne la constante globale de vitesse de propagation. Castellanos (1996) a montré qu'elle pouvait être exprimée par une relation empirique du type :

$$k_p = k_{psty} \exp(a \cdot f_{MS}) \quad (2.28)$$

où k_{psty} est la constante de vitesse de l'homopolymérisation du styrène, a une constante, et f_{MS} la fraction molaire d' α -méthylstyrène dans le mélange initial de monomères.

La concentration en monomère dans les particules sera exprimée à l'aide des relations (1.5) et (1.6).

Rudin et Samanta (1979a) et Castellanos (1996) ont montré expérimentalement que \bar{n} était égal à 0,5 dans le cas de la copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène. \bar{n} sera donc pris égal à 0,5 pour la modélisation. Cette hypothèse sera vérifiée numériquement.

N_p est donné par l'intégration de l'équation différentielle (2.19).

2.2.4 Calcul des constantes cinétiques

Conditions

Ces constantes sont calculées à partir des résultats expérimentaux de conversion, et de tailles de particules obtenus par Castellanos (1996). La copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène a été conduite en réacteur fermé agité, à température constante, avec comme amorceur le persulfate de potassium et comme émulsifiant un mélange de Texapon et de Genapol (rapport G/T=2). Les concentrations de ces constituants ont été les mêmes pour toutes les expériences :

- $A = 3,704 \cdot 10^{-3}$ mol/l_w,

- $S = 3$ c.m.c. soit 6,648 g/l_w. (l_w : litre d'eau)

Le volume d'eau était de 0,8 l et le volume total de monomère de 0,2 l.

Les effets de la température et de la composition initiale en monomères ont été étudiés :

- températures considérées : 50, 65, 85°C,

- compositions initiales en monomères : 0, 10, 25, 35, 50% massiques d' α -méthylstyrène, soit en compositions molaires : $f_{MS} = 0; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468$ respectivement.

Amorçage

L'expression utilisée pour la constante de vitesse d'amorçage est celle donnée par Brandrup et Immergut (1989) :

$$k_d = 4,5 \cdot 10^{16} \exp\left(\frac{-140200}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (2.29)$$

Le facteur d'efficacité de l'amorceur f est pris égal à 0,5 (Fontenot et Schork, 1992).

Propagation

D'après la relation (2.28), la constante de vitesse de propagation globale s'écrit :

$$k_p = k_{psty} \exp(a \cdot f_{MS})$$

où k_{psty} suit la loi d'Arrhénius, soit :

$$k_{psty} = k_{po} \exp(-E_p/RT) \quad (2.30)$$

La valeur expérimentale de k_p pour chacune des conditions considérées peut être évaluée à l'aide des mesures de conversion et de nombre de particules (celui-ci est calculé à partir des valeurs du diamètre des particules et de la conversion, cf. chapitre Techniques Expérimentales).

Durant l'étape 2, la vitesse de polymérisation est constante et égale à :

$$R_p = k_p M_{pc} \frac{N_{pst}}{N_A} \bar{n} \quad (2.31)$$

où N_{pst} est le nombre de particules atteint à la fin de l'étape de nucléation.

Connaissant la pente de la courbe expérimentale de conversion durant l'étape de croissance : (dX/dt) et le nombre expérimental de particules par unité de volume N_{pst} , il est donc possible de calculer k_{pexp} selon :

$$k_{pexp} = \frac{N_A}{M_{pc} N_{pst} \bar{n}} M_o \left(\frac{dX}{dt} \right) \quad (2.32)$$

La valeur de M_{pc} est prise égale à 5,38 mol/l (valeur dans le cas de l'homopolymérisation du styrène d'après Harada et al., 1972), quelle que soit la composition initiale des monomères. Rudin et Samanta (1979a) ont en effet mesuré sa valeur et ont trouvé qu'elle était indépendante de la fraction initiale d' α -méthylstyrène dans le mélange. La variation de M_{pc} avec la température est négligée.

Une régression linéaire effectuée sur les courbes $\ln k_{pexp} = f(1/T)$ pour chacune des 5 compositions initiales permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation E_p . Ensuite, les valeurs de a et k_{po} sont obtenues respectivement à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes $\ln(k_{pexp}) + E_p/RT = f(f_{MS})$.

Finalement, l'expression suivante est trouvée pour k_p :

$$k_p = 1,1 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-29 \cdot 10^3}{RT}\right) \exp(-7,3 f_{MS}) \quad \text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.33)$$

Lorsque la fraction molaire initiale d' α -méthylstyrène f_{MS} est nulle, la valeur trouvée est bien en accord avec celle de la constante de propagation pour l'homopolymérisation du styrène (Buback et al., 1988) :

$$k_p = 10^{7,1 \pm 0,5} \exp\left(\frac{-29 \cdot 10^3 \pm 3 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad \text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.34)$$

Aire occupée par 1g de tensio-actif

Les émulsifiants utilisés sont des tensio-actifs commerciaux pour lesquels a_s n'est pas connue. Il s'agit donc de l'identifier à partir des données expérimentales.

La fin de l'étape de nucléation correspond à la disparition de l'émulsifiant : $S = 0$; la constante k_v définie par l'équation (2.26) peut donc être calculée selon :

$$k_v = \frac{S_o}{(M_o X_1)^{2/3} N_{pst}^{1/3}} \quad (2.35)$$

où X_1 est la conversion à la fin de l'étape de nucléation. Celle-ci est estimée à partir des courbes expérimentales de la vitesse de polymérisation en fonction du temps : la fin de l'étape 1 correspond à une vitesse de polymérisation qui cesse de croître pour devenir quasiment constante.

La masse molaire des tensio-actifs commerciaux utilisés n'étant pas connue, il n'est possible d'exprimer leur concentration qu'en g/l. Donc, par rapport à l'expression (2.26), k_v vaudra ici :

$$k_v = \left(\frac{36\pi M_M^2}{\omega_p^2 \rho_p^2 a_s^3}\right)^{1/3} \quad (2.36)$$

où a_s n'est plus la surface couverte par une molécule de tensio-actif, mais la surface couverte par 1g de tensio-actif.

De la valeur de k_v , il est possible de déduire celle de a_s . Ceci conduit à la valeur suivante :

$$a_s = 1,8 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (2.37)$$

Constantes de vitesse de capture

La seule caractéristique qui nous intéresse concernant la capture des radicaux est le rapport ϵ défini par l'équation (2.17).

Ici aussi, la définition de ϵ est modifiée étant donné que S est exprimée en g/l :

$$\epsilon = \frac{k_{cp}S}{k_{cm}m} \quad (2.38)$$

Alors la variation de N_p au cours de l'étape de nucléation est donnée par :

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{R_a N_A}{1 + \frac{\epsilon N_p}{S}} \quad (2.39)$$

ϵ peut être évalué facilement à partir des données expérimentales moyennant les hypothèses suivantes :

- $\frac{\epsilon N_p}{S} \gg 1$, hypothèse vérifiée rapidement après le début de la réaction dans le cas de l'homopolymérisation du styrène (Harada et al., 1972), et qui signifie que les radicaux sont capturés préférentiellement par les particules, par rapport aux micelles,
- $S = S_o(1 - t/t_1)$ (évolution linéaire de la concentration en émulsifiant), où t_1 désigne l'instant correspondant à la fin de l'étape 1.

Ces hypothèses ne servent qu'à la simplification du système en vue de la détermination de ϵ à partir des données expérimentales. Elles seront vérifiées par l'intégration numérique a posteriori du système complet.

Le système décrivant l'évolution de M et N_p peut, si ces hypothèses sont valides, être intégré de manière analytique :

$$N_p = \left(\frac{R_a N_A S_o}{\epsilon} \right)^{1/2} \left(2t - \frac{t^2}{t_1} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

$$X = \frac{k_p M_{pc} \bar{n}}{2M_o N_A} \left(\frac{R_a N_A S_o}{\epsilon} \right)^{1/2} t_1^{3/2} \left\{ \cos^{-1} \left(1 - \frac{t}{t_1} \right) - \left(1 - \frac{t}{t_1} \right) \left[1 - \left(1 - \frac{t}{t_1} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (2.41)$$

Et à la fin de l'étape 1, le nombre de particules par unité de volume est alors donné par :

$$N_{pst} = k_v^{-3/7} \left(\frac{\pi k_p M_{pc} \bar{n}}{4N_A} \right)^{-2/7} \left(\frac{R_a N_A}{\epsilon} \right)^{2/7} S_o^{5/7} \quad (2.42)$$

Ce qui permet de déterminer la valeur de ϵ :

$$\epsilon = 5.10^{-16} \text{ g/part} \quad (2.43)$$

Remarque : Dans ce paragraphe, M_M , ρ_M et ρ_P désignent respectivement la masse molaire du monomère, la densité du monomère et la densité du polymère. Ces grandeurs sont définies de manière globale. Ainsi, $M_M = f_{MS} M_{MS} + (1 - f_{MS}) M_S$. Par ailleurs, les densités du styrène et de l' α -méthylstyrène d'une part, et du polystyrène et du poly α -méthylstyrène d'autre part, étant sensiblement égales, on prendra : $\rho_M=0,91$ et $\rho_P=1,1$.

2.3 Modélisation des caractéristiques moyennes de la distribution des masses molaires

2.3.1 Aspect théorique : le modèle de tendance

L'approche chimique classique pour la modélisation de la distribution des masses molaires consiste en l'inventaire de toutes les étapes élémentaires, et conduit à des bilans sur

chaque espèce : macroradicaux et macromolécules pris individuellement. Cette approche détaillée permet en théorie d'obtenir la distribution complète des masses molaires mais s'avère très difficile à mettre en œuvre lorsque des phénomènes complexes (transfert au polymère, coupures de macromolécules...) entrent en jeu. De plus, bien souvent l'ingénieur n'a pas besoin de la connaissance complète de la distribution des masses molaires et les caractéristiques moléculaires moyennées seules lui sont utiles.

Une méthode différente de l'approche détaillée classique a été développée par Villermaux et al. (1983, 1984) pour la polymérisation en phase homogène. Cette méthode fait également appel au schéma cinétique classique : amorçage, propagation, terminaison, transferts... mais ne considère pas chaque espèce moléculaire de façon individuelle. Toutes les espèces radicalaires, quelle que soit leur longueur, sont traitées de la même manière, de même pour les macromolécules. L'état du système est décrit à l'aide de bilans sur des quantités telles que la concentration globale en radicaux, la concentration en globale en macromolécules, ainsi qu'en "pseudo-constituants" tels que les moments de la distribution des degrés de polymérisation. Cette approche a été appliquée aux polymérisations en phase homogène du styrène, et de l'acétate de vinyle notamment.

2.3.2 Application du modèle de tendance à la copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène

Le modèle de tendance, développé à l'origine pour la polymérisation en phase homogène, est ici étendu au cas de la polymérisation en émulsion.

Production des macromolécules

Les macromolécules sont formées par les deux processus suivants :

- entrée d'un radical issu de la décomposition de l'amorceur dans les particules contenant déjà une espèce radicalaire (puisque la terminaison est alors quasiment instantanée); la vitesse de ce phénomène est donnée par :

$$R_t = k_{cp} R^* N^* \quad (2.44)$$

soit :

$$R_t = \frac{R_a \bar{n} N_p}{N_p + \frac{S N_A}{\epsilon}} \quad (2.45)$$

ou, si S est exprimée en g/l :

$$R_t = \frac{R_a \bar{n} N_p}{N_p + \frac{S}{\epsilon}} \quad (2.46)$$

- transfert au monomère, dont la vitesse est de :

$$R_{trM} = k_{trM} M_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A} \quad (2.47)$$

d'où la vitesse de formation totale du polymère mort (ou du moment d'ordre 0 de la distribution des masses molaires) :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dQ_0}{dt} = \frac{d\mu_0 P}{dt} = R_t + R_{trM} \quad (2.48)$$

Longueur moyenne de chaîne cinétique

Elle est définie comme le nombre moyen de molécules de monomère qui ont réagi avec un centre actif tout au long de sa vie. Elle est donc égale à la vitesse de propagation divisée par la somme des vitesses d'initiation des chaînes, encore égale à la somme des vitesses de terminaison.

Dans notre cas, la longueur moyenne de chaîne cinétique sera donc égale à :

$$L = \frac{R_p}{R_t + R_{trM}} \quad (2.49)$$

Moments d'ordre 1 et 2 de la distribution

Les macromolécules formées instantanément par terminaison le sont par réaction d'une chaîne en croissance avec un radical de type R' directement issu de la décomposition de l'amorceur. Elles auront donc exactement la même distribution que celles des macroradicaux qui sont simplement désactivés. D'où les moments de la distribution instantanée des degrés de polymérisation (Villermaux et al., 1983) :

$$\mu'_{1t} = \lambda'_{1t} = L \quad ; \quad \mu'_{2t} = \lambda'_{2t} = 2L^2 \quad (2.50)$$

De même, les macromolécules formées instantanément par transfert au monomère auront la même distribution que celle des macroradicaux dont elles sont issues :

$$\mu'_{1trM} = \lambda'_{1trM} = L \quad ; \quad \mu'_{2trM} = \lambda'_{2trM} = 2L^2 \quad (2.51)$$

A partir de ces informations, il est possible de déduire les vitesses de croissance des moments d'ordre 1 et 2 :

- moment d'ordre 1 :

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{d\mu_1 P}{dt} = L(R_t + R_{trM}) \quad (2.52)$$

soit, après remplacement de L par son expression (2.49) :

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{d\mu_1 P}{dt} = R_p \quad (2.53)$$

- moment d'ordre 2 :

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{d\mu_2 P}{dt} = 2L^2(R_t + R_{trM}) \quad (2.54)$$

L'intégration des équations (2.48), (2.53), (2.54) permet de calculer :

- la masse molaire moyenne en nombre :

$$\overline{M}_n = M_M \frac{Q_1}{Q_0} \quad (2.55)$$

- la masse molaire moyenne en poids :

$$\overline{M}_w = M_M \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.56)$$

- l'indice de polymolécularité :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.57)$$

2.3.3 Calcul des constantes cinétiques

La seule constante cinétique inconnue à ce stade est la constante globale de vitesse de transfert au monomère k_{trM} . De même que pour la constante de vitesse de propagation, il est possible de considérer une constante globale de vitesse de transfert au monomère. Une expression du même type que celle de k_p est recherchée :

$$k_{trM} = k_{trMo} \exp(-E_{trM}/RT) \exp(b.f_{MS}) \quad (2.58)$$

k_{trM} a été considérée comme un paramètre ajustable et a été identifiée à partir des valeurs expérimentales des masses molaires moyennes en nombre et en poids obtenues par Castellanos (1996).

On trouve finalement :

$$k_{trM} = 22.10^{10} \exp\left(\frac{-85.10^3}{RT}\right) \exp(-4f_{MS}) \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (2.59)$$

La valeur de $C_M = k_{trM}/k_p$ pour l'homopolymérisation du styrène varie dans la littérature entre 0,07 et $1,37.10^{-4}$ à 60°C (Polymer Handbook, Brandrup et Immergut, 1989). Nos valeurs de k_p et k_{trM} donnent une valeur de C_M égale à $0,33.10^{-4}$ à 60°C, donc située dans cet intervalle de valeurs.

2.4 Validation du modèle cinétique et de la distribution des masses molaires

Le modèle est validé à partir des résultats expérimentaux obtenus par Castellanos (1996).

2.4.1 Conversion

Les figures 2.1, 2.2, 2.3 comparent les valeurs expérimentales et simulées de la conversion pour les 5 compositions initiales considérées à 50, 65, 85°C respectivement.

Un bon accord est observé entre les valeurs expérimentales et simulées. On peut vérifier que la vitesse de polymérisation diminue bien avec la fraction initiale d' α -méthylstyrène, étant donné la faible réactivité de ce monomère, et ce quelle que soit la température. La vitesse de polymérisation est par ailleurs d'autant plus importante que la température est élevée à composition donnée.

2.4.2 Nombre de particules par unité de volume

Sur les figures 2.4, 2.5, 2.6, l'évolution en fonction du temps du nombre expérimental et simulé de particules par unité de volume à 50, 65 et 85°C respectivement est représentée.

L'accord entre le modèle et les valeurs expérimentales n'apparaît pas très satisfaisant, surtout pour une fraction massique initiale d' α -méthylstyrène de 50%. Ceci peut s'expliquer par les incertitudes expérimentales sur la mesure des tailles de particules, et par la méthode de détermination du nombre de particules à partir de leur taille et de la conversion. N_p est en effet calculé selon :

$$N_p = \frac{6Xm_{Mo}}{\pi\rho_P d_p^3 V_w} \quad (2.60)$$

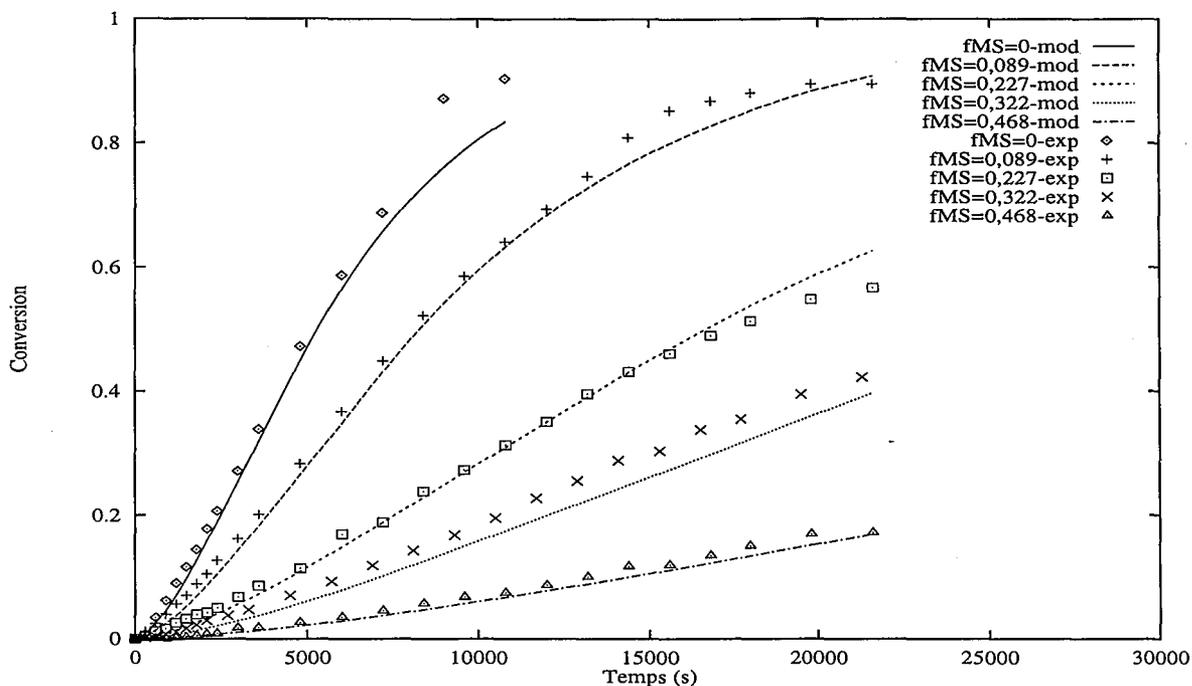


FIG. 2.1: Conversion expérimentale et simulée à 50°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089 ; 0,227 ; 0,322 ; 0,468

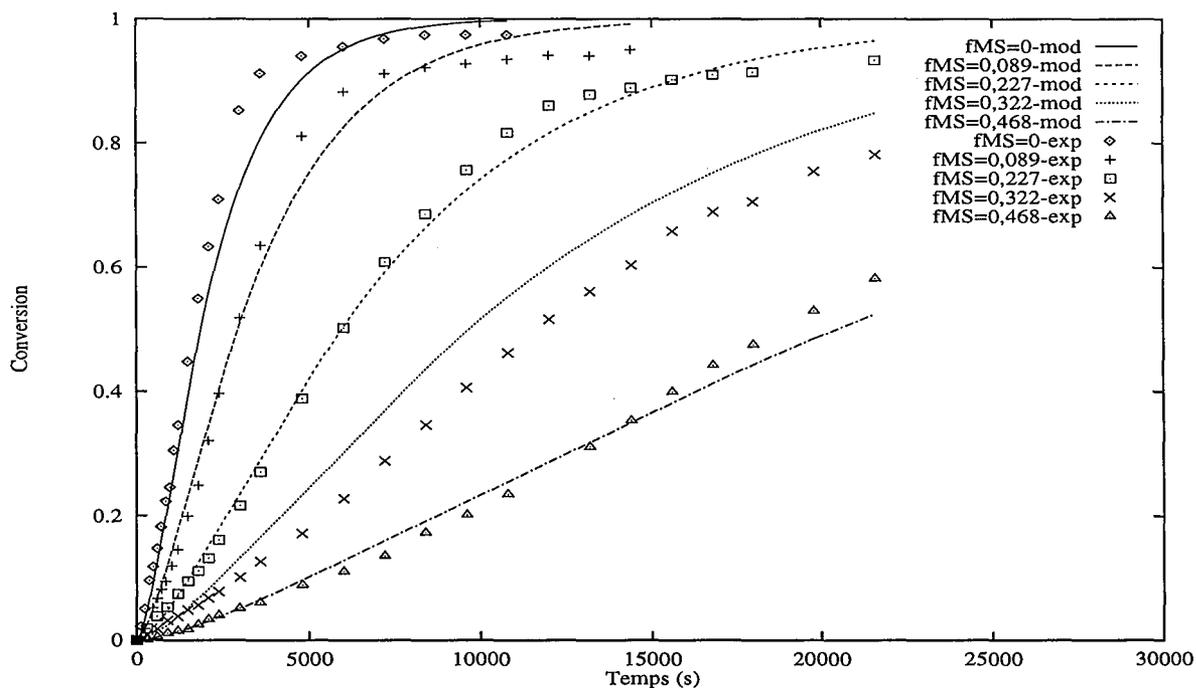


FIG. 2.2: Conversion expérimentale et simulée à 65°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089 ; 0,227 ; 0,322 ; 0,468

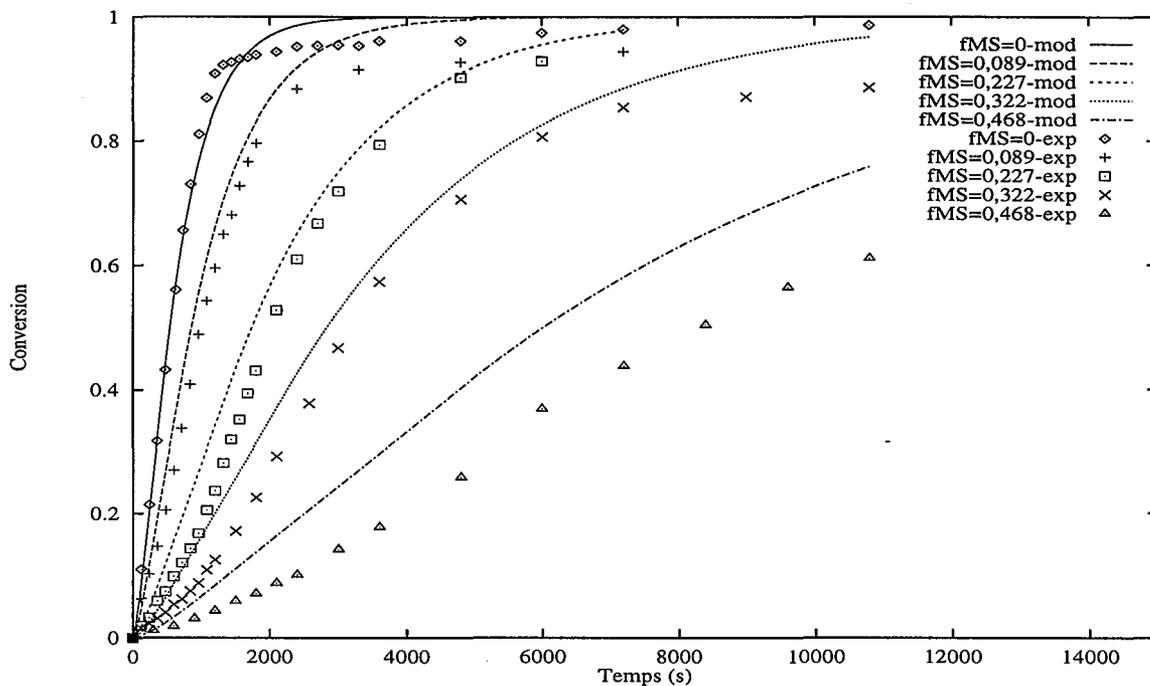


FIG. 2.3: Conversion expérimentale et simulée à 85°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

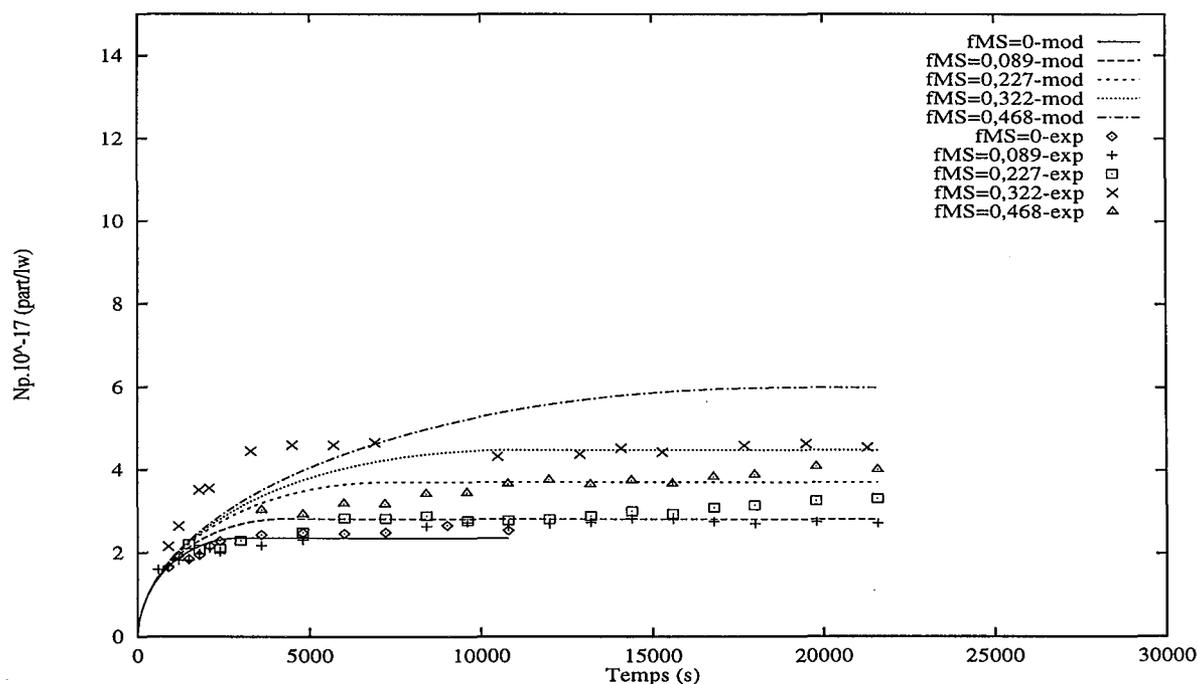


FIG. 2.4: Nombre de particules expérimental et simulé à 50°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

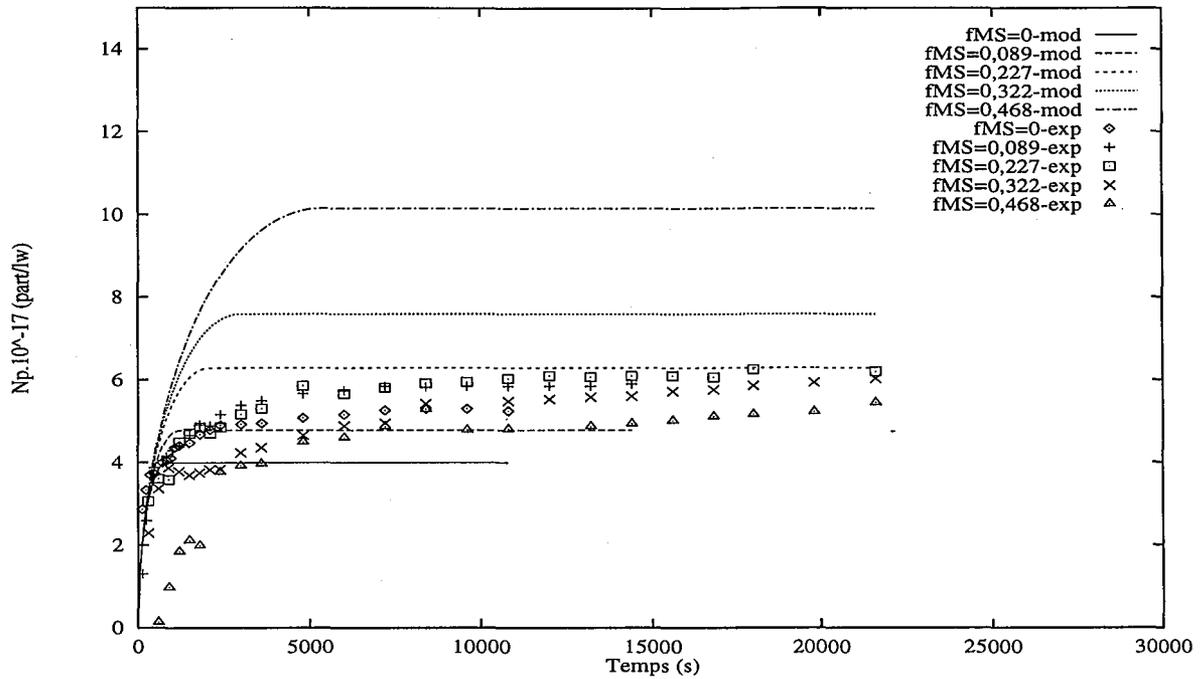


FIG. 2.5: Nombre de particules expérimental et simulé à 65°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

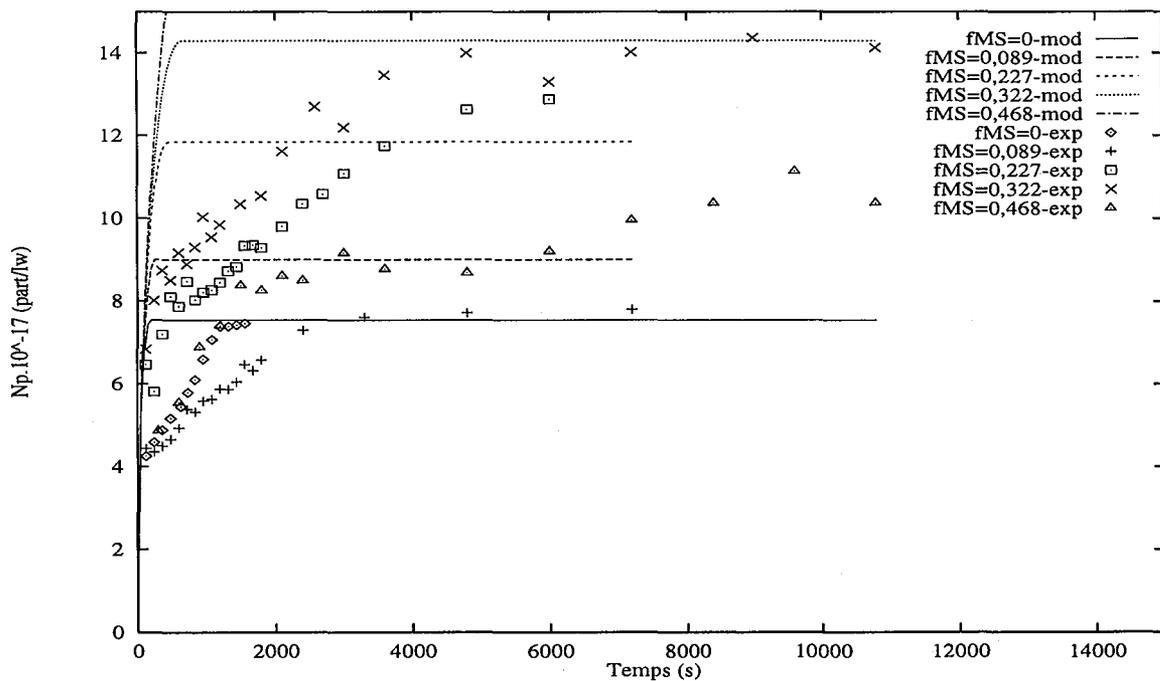


FIG. 2.6: Nombre de particules expérimental et simulé à 85°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

(cf. chapitre Techniques Expérimentales).

Or la mesure de tailles de particules par la technique de diffusion quasi-élastique de la lumière est soumise à une incertitude de $\pm 5\%$ environ (valeur déterminée à partir de la répétition de mesures sur un même latex), incertitude qui est amplifiée lors du calcul du nombre de particules puisque le diamètre intervient au cube.

Si l'on compare les tailles de particules simulées et expérimentales (figures 2.7, 2.8, 2.9), les valeurs simulées se trouvent quasiment toujours dans la plage d'incertitude du diamètre expérimental. La simulation n'est cependant pas satisfaisante pour une fraction massique initiale de 50% en α -méthylstyrène.

On observe de manière générale des tailles de particules d'autant plus faibles que la proportion initiale d' α -méthylstyrène est plus importante, ce dont le modèle permet de bien rendre compte. Par ailleurs, le nombre de particules augmente avec la température, correspondant à une nucléation plus importante.

2.4.3 Masses molaires moyennes

Les figures 2.10, 2.11, 2.12 et 2.13, 2.14, 2.15 représentent les valeurs expérimentales et simulées des masses molaires moyennes en nombre et en poids.

Un très bon accord entre le modèle et l'expérience est observé pour les masses molaires moyennes en nombre, excepté pour une expérience (65°C , $f_{MS} = 0$). L'accord pour les masses molaires moyennes en poids est moins bon, mais néanmoins satisfaisant.

On vérifie bien que pour une même composition, la masse molaire est d'autant plus élevée que la température est faible. Par ailleurs, à température donnée, la masse molaire diminue avec la proportion initiale d' α -méthylstyrène.

2.4.4 Vérification des hypothèses

$\bar{n} = 0,5$

Il est possible de vérifier l'hypothèse $\bar{n} = 0,5$ en intégrant le modèle complet qui suppose uniquement que l'on n'a pas plus de 1 radical par particule (modèle de type "0-1", classiquement adopté dans le cas de monomères très peu solubles dans l'eau comme le styrène, Asua et al., 1990). Le modèle cinétique inclut alors une équation supplémentaire décrivant le nombre de particules actives N^* (qui contiennent un radical). Il est décrit par les équations suivantes :

$$\frac{dM}{dt} = -k_p M_p \frac{N^*}{N_A} \quad (2.61)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{R_a N_A}{1 + \frac{\epsilon N_p}{S N_A}} \quad (2.62)$$

$$\frac{dN^*}{dt} = [k_{cm} m R^* + k_{cp} N R^* - k_{cp} N^* R^*] N_A \quad (2.63)$$

soit, après quelques transformations :

$$\frac{dN^*}{dt} = R_a N_A \left[1 - \frac{2N^*}{N_p + \frac{S N_A}{\epsilon}} \right] \quad (2.64)$$

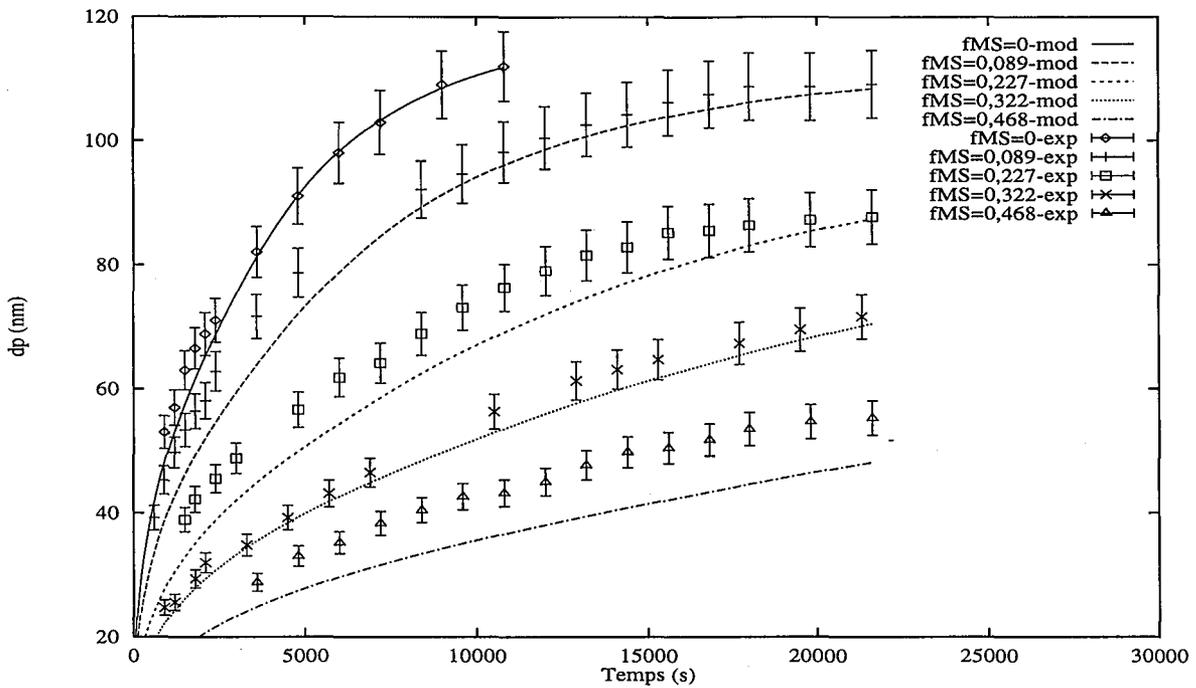


FIG. 2.7: Diamètre des particules expérimental et simulé à 50°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089 ; 0,227 ; 0,322 ; 0,468

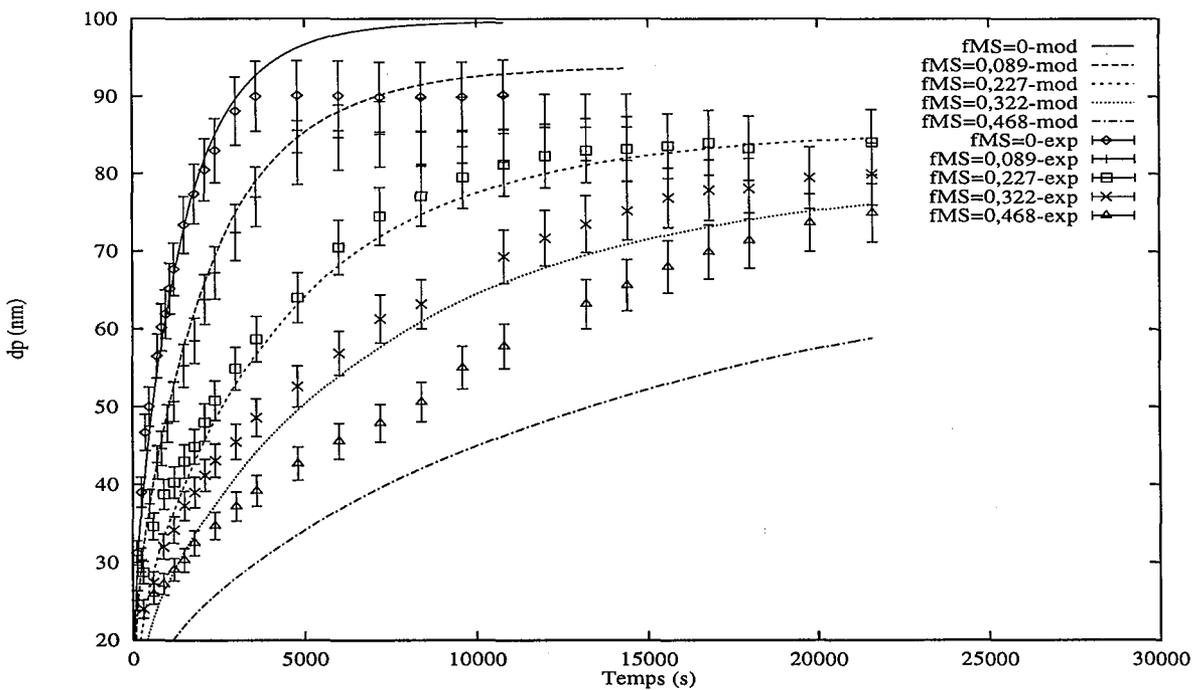


FIG. 2.8: Diamètre des particules expérimental et simulé à 65°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089 ; 0,227 ; 0,322 ; 0,468

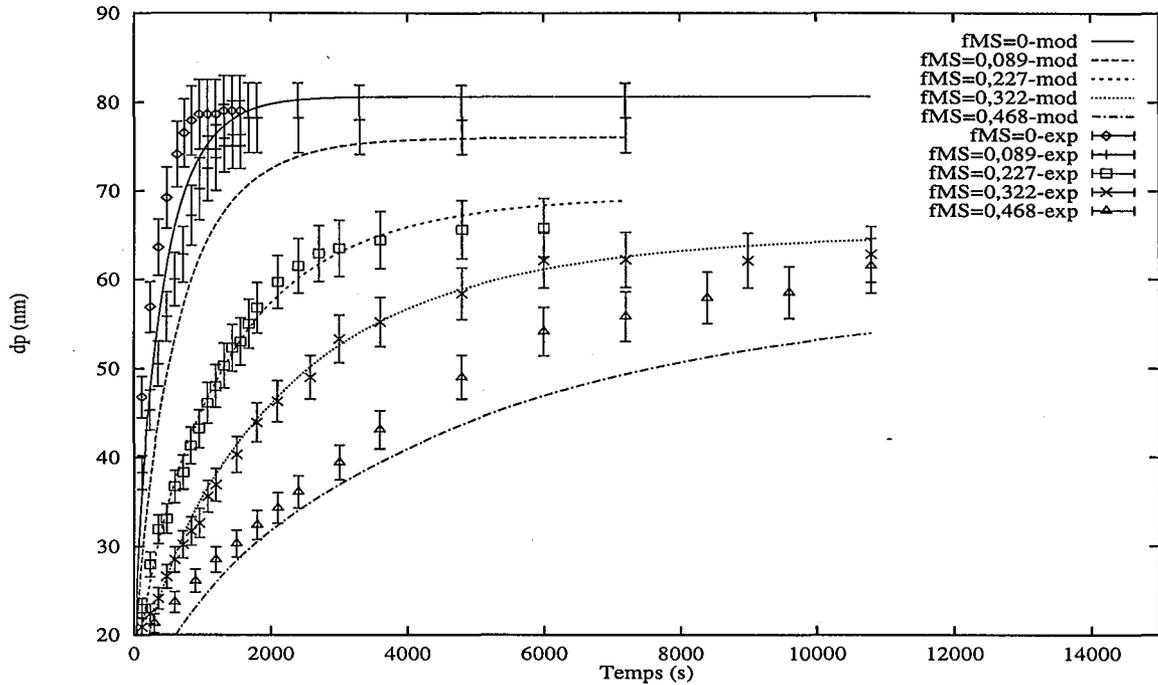


FIG. 2.9: Diamètre des particules expérimental et simulé à 85°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

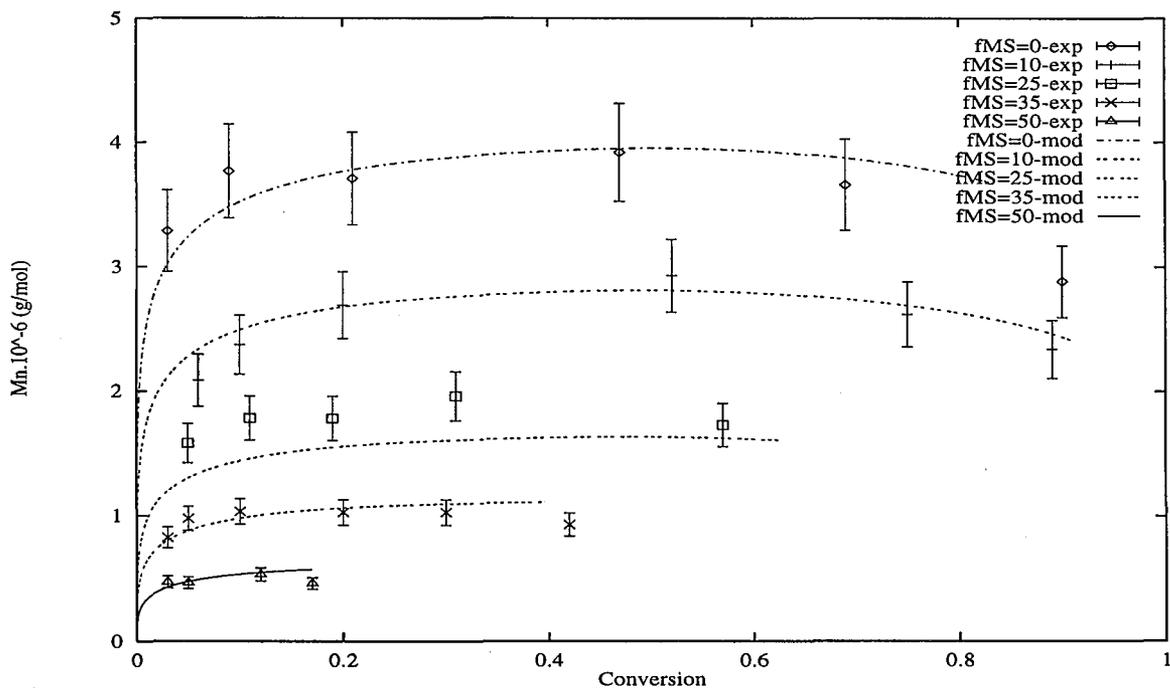


FIG. 2.10: Masse molaire moyenne en nombre expérimentale et simulée à 50°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

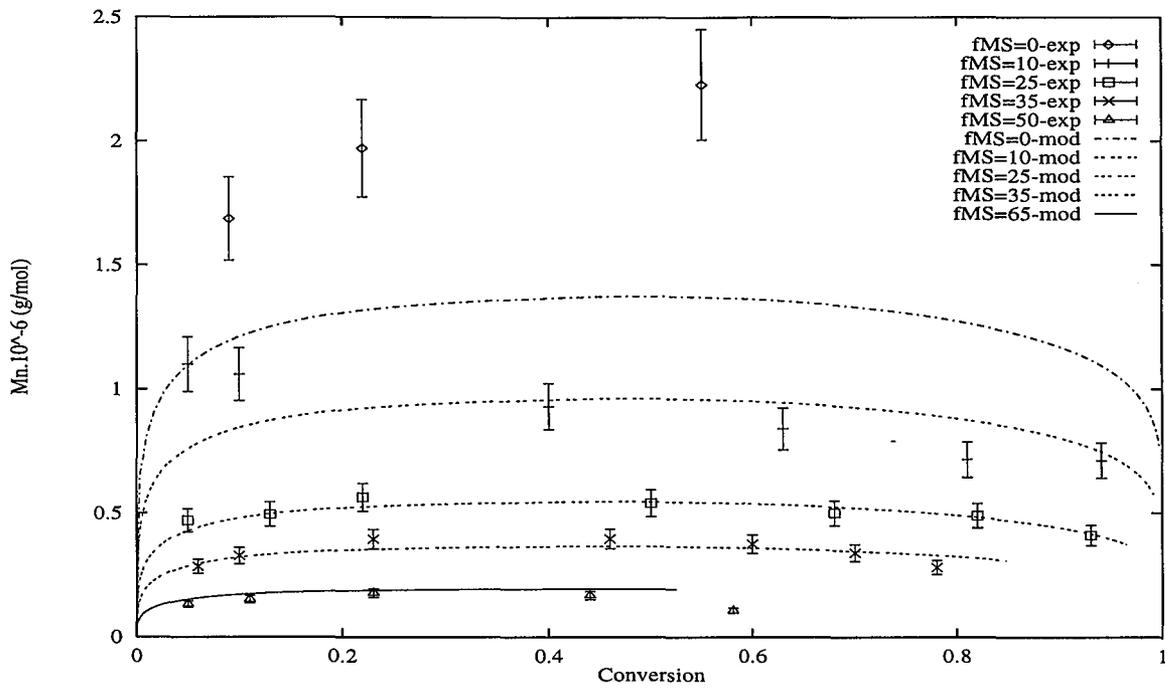


FIG. 2.11: Masse molaire moyenne en nombre expérimentale et simulée à 65°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468$

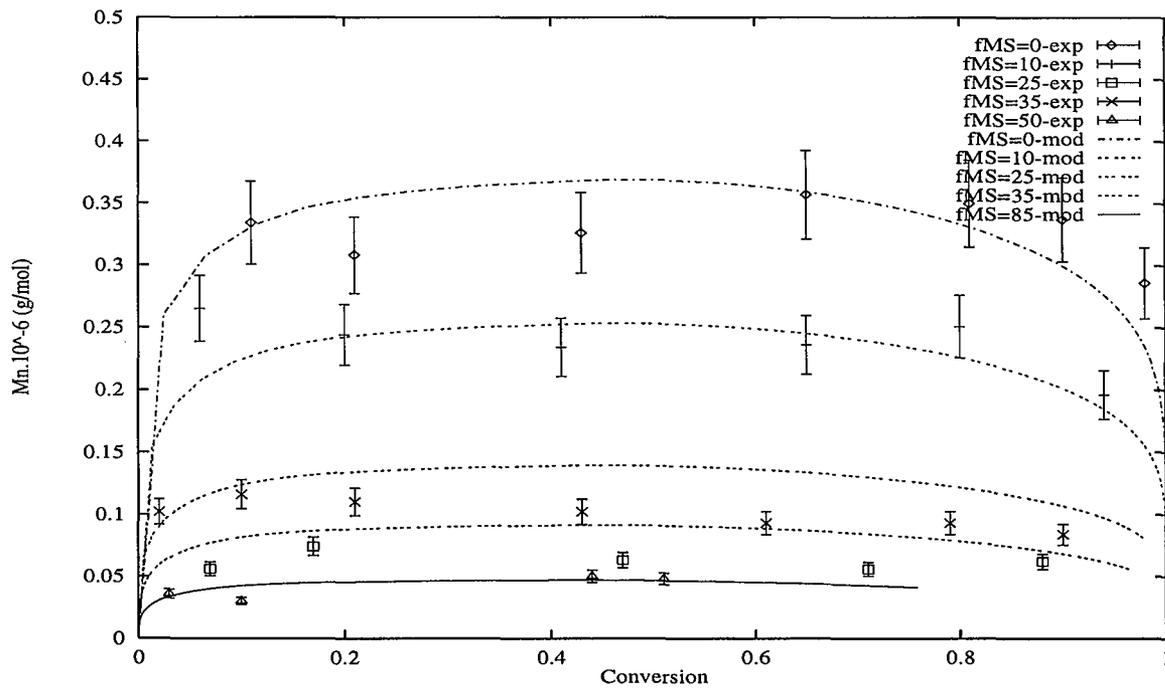


FIG. 2.12: Masse molaire moyenne en nombre expérimentale et simulée à 85°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468$

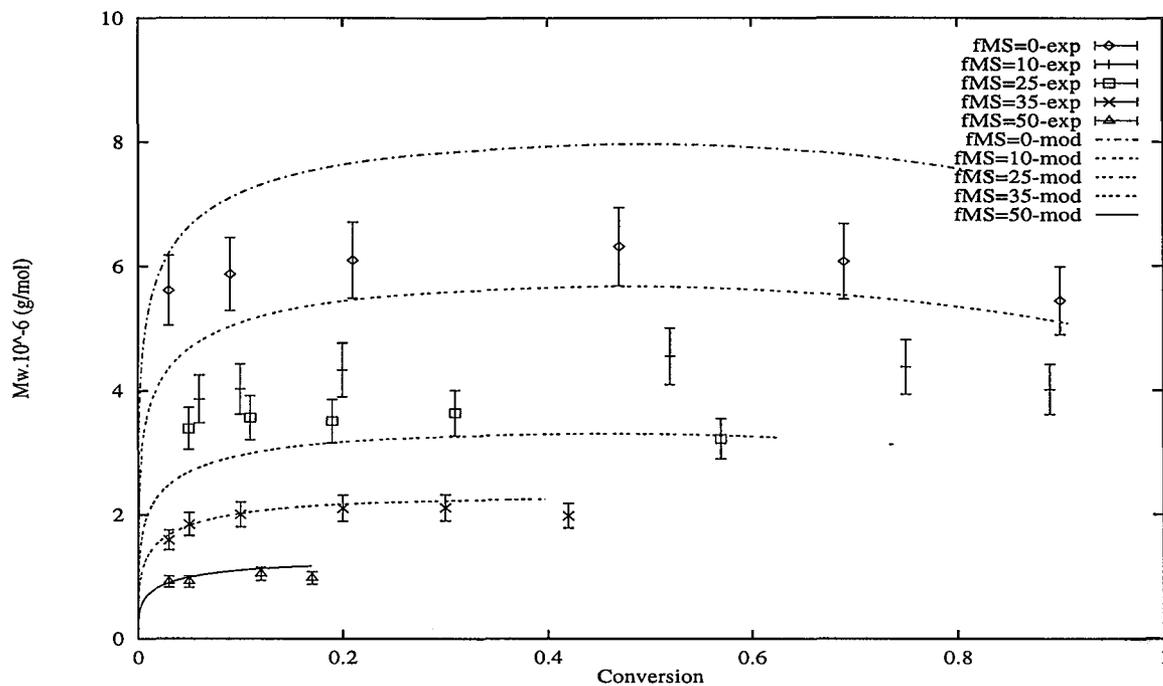


FIG. 2.13: Masse molaire moyenne en poids expérimentale et simulée à 50°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

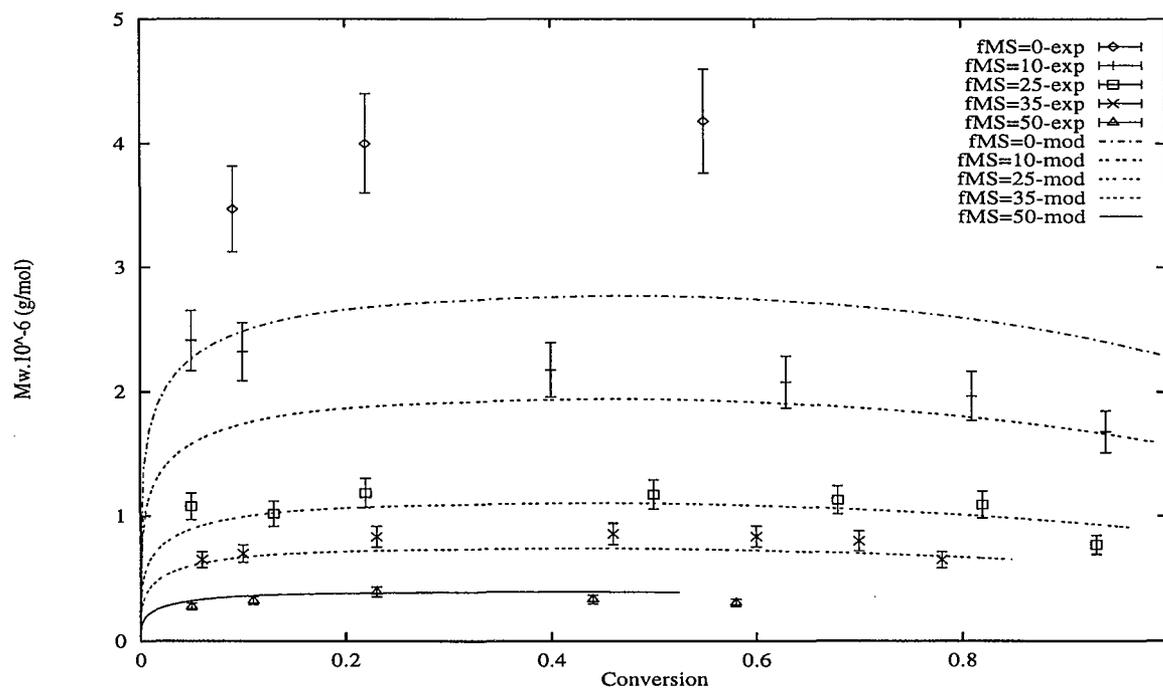


FIG. 2.14: Masse molaire moyenne en poids expérimentale et simulée à 65°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

ou, si S est exprimée en g/l :

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{R_a N_A}{1 + \frac{\epsilon N_p}{S}} \quad (2.65)$$

et :

$$\frac{dN^*}{dt} = R_a N_A \left[1 - \frac{2N^*}{N_p + \frac{S}{\epsilon}} \right] \quad (2.66)$$

La figure 2.16 représente la valeur du nombre moyen de radicaux par particules donné par le modèle complet pour les 5 compositions considérées (à 50°C). Très rapidement, on constate que $\bar{n} = 0,5$. La figure 2.17 compare les valeurs des conversions obtenues avec le modèle faisant l'hypothèse $\bar{n} = 0,5$ (mod1) et le modèle complet (mod2) : les conversions sont superposées dès le début de la polymérisation. L'hypothèse est donc bien justifiée.

$\epsilon N_p/S \gg 1$

L'évolution de $\epsilon N_p/S$, rapport de la vitesse de capture par les particules et de la vitesse de capture par les micelles, est représentée à 50°C pour les 5 compositions sur les courbes de la figure 2.18. L'hypothèse $\epsilon N_p/S \gg 1$ est donc valable très tôt au cours de la polymérisation et l'approximation faite pour l'évaluation numérique de ϵ est bien justifiée.

Evolution linéaire de la concentration en émulsifiant S

Les courbes de la figure 2.19 représentent l'évolution de S au cours du temps à 50°C et montrent bien que celle-ci est quasiment linéaire. L'hypothèse faite pour le calcul de ϵ est donc justifiée.

2.5 Bilans thermiques

Le réacteur de polymérisation précédemment décrit est muni d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur qui peut servir au refroidissement (la réaction de polymérisation étant exothermique) ou au chauffage (préchauffage des réactifs avant le début de la polymérisation) du contenu du réacteur.

Dans ce paragraphe, nous adoptons la "convention des thermodynamiciens" qui veut que l'énergie amenée au système de la part du milieu extérieur soit comptée positivement si elle est reçue et négativement dans le cas contraire.

Etant donné que le réacteur offre au mélange réactionnel un volume invariable, le bilan énergétique instantané s'écrit de manière générale (Villermaux, 1993) :

$$\frac{dU}{dt} = F_E \bar{H}_E - F_S \bar{H}_S + \dot{Q} \quad (2.67)$$

où \dot{Q} est la puissance reçue de l'extérieur, F_S et F_E sont les débits molaires entrant et sortant, H_E et H_S sont les enthalpies molaires du mélange à l'entrée et à la sortie, dU/dt est l'accumulation d'énergie interne.

Le réacteur considéré étant fermé, et puisque l'on opère à pression constante, ce bilan se réduit à :

$$\frac{dH}{dt} = \dot{Q} \quad (2.68)$$

La quantité de chaleur \dot{Q} amenée au système par unité de temps s'exprime ainsi :

$$\dot{Q} = UA(T_j - T) \quad (2.69)$$

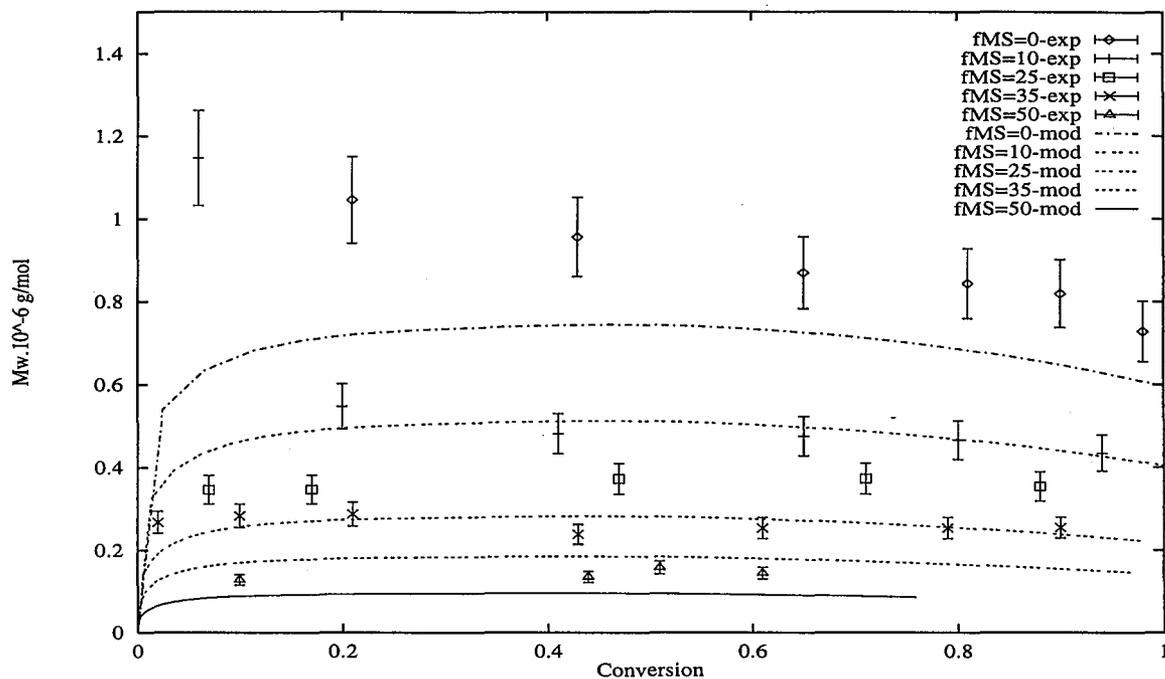


FIG. 2.15: Masse molaire moyenne en poids expérimentale et simulée à 85°C pour 5 fractions molaires d' α -méthylstyrène différentes dans le mélange initial de monomères : $f_{MS}=0$; 0,089; 0,227; 0,322; 0,468

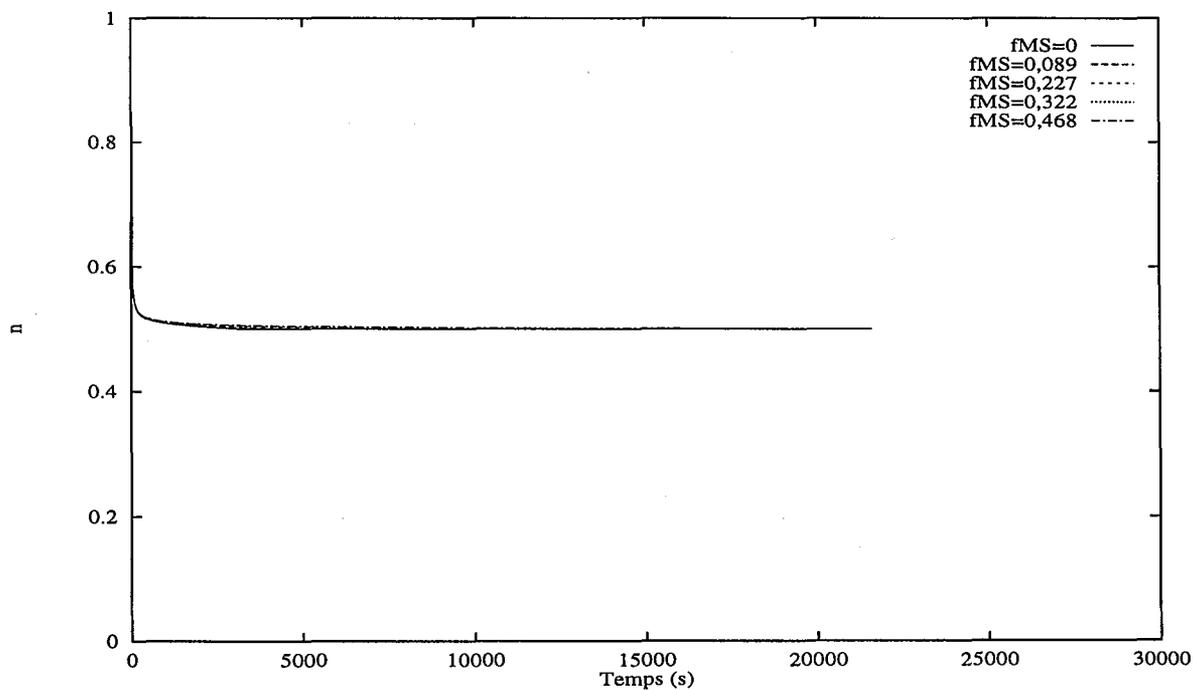


FIG. 2.16: Nombre moyen de radicaux par particule à 50°C - "Modèle complet"

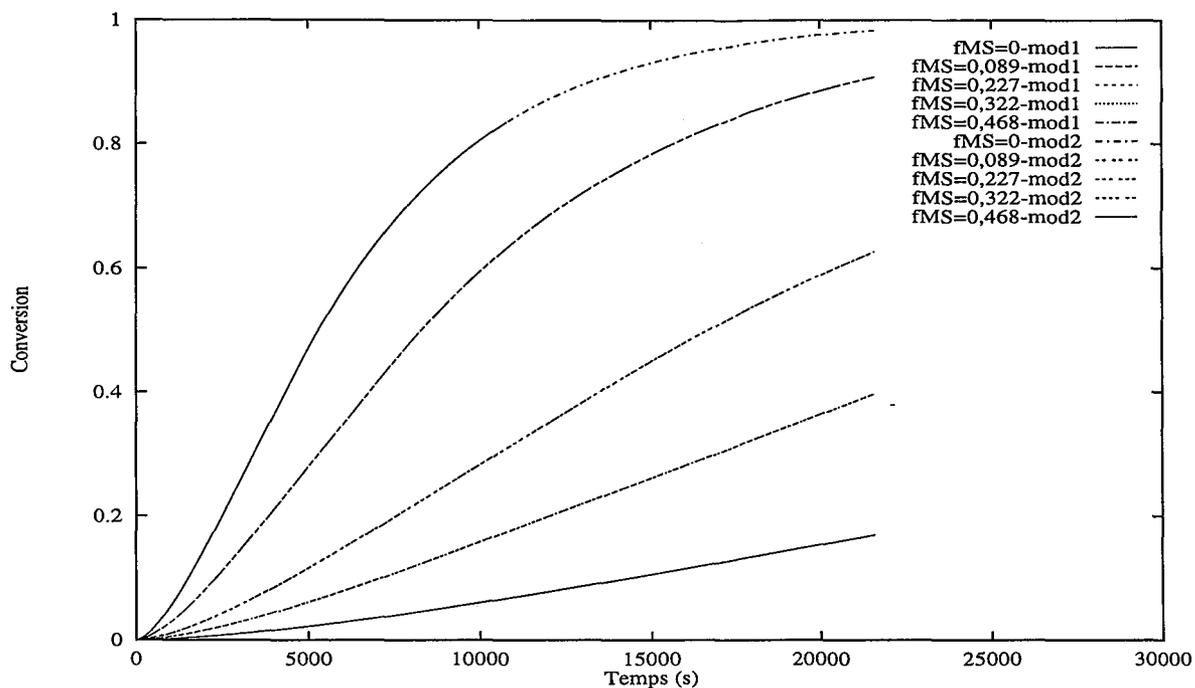


FIG. 2.17: Conversion à 50°C - Comparaison modèle utilisé / modèle complet

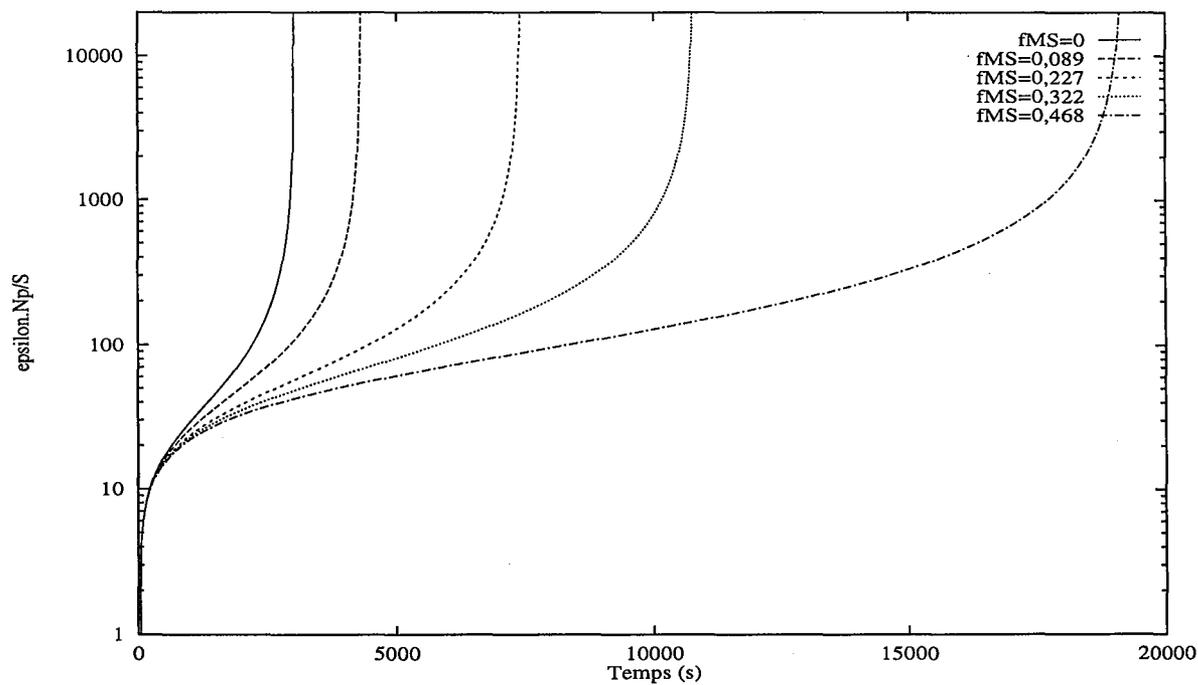


FIG. 2.18: Evolution de $\epsilon N_p/S$ à 50°C

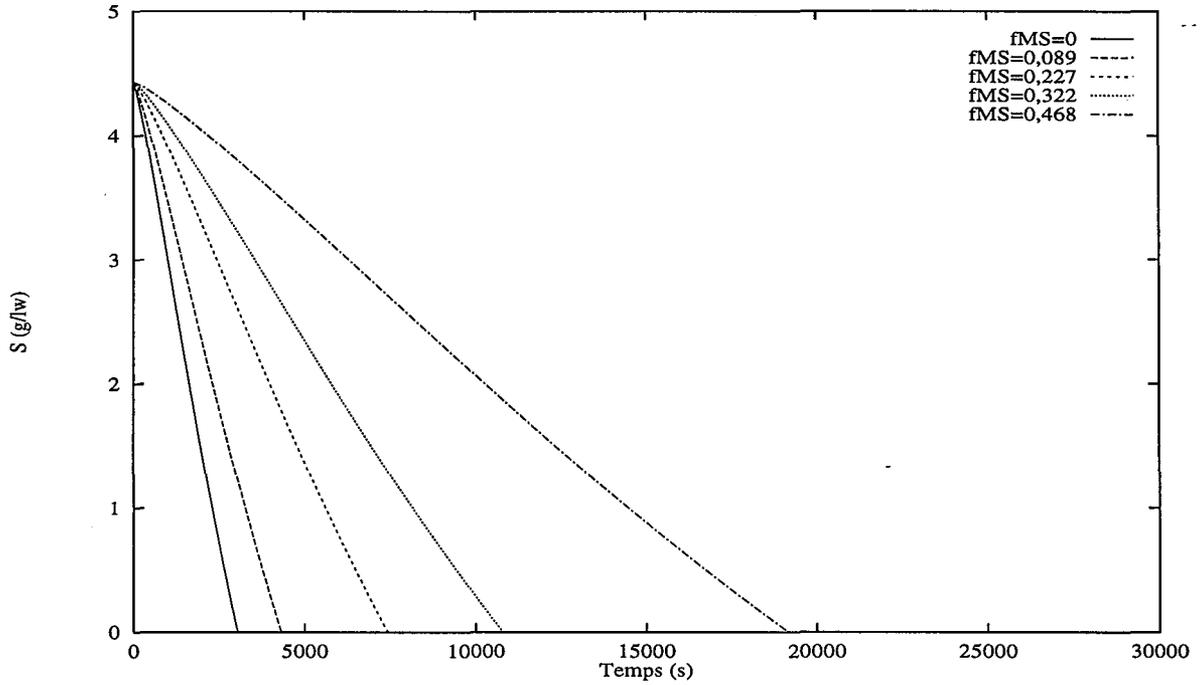


FIG. 2.19: Concentration en émulsifiant en fonction du temps à 50°C

où U est le coefficient global de transfert de chaleur, A l'aire d'échange, T_j la température moyenne du fluide caloporteur dans la double enveloppe, et T la température du contenu du réacteur.

La variation d'enthalpie s'exprime quant à elle de la manière suivante :

$$\frac{dH}{dt} = (m_c c_{pc} + m_r c_{pr}) \frac{dT}{dt} + V \sum_i r_i \Delta H_i \quad (2.70)$$

où m_c et c_{pc} sont respectivement la masse et la capacité calorifique du contenu du réacteur et m_r et c_{pr} la masse et la capacité calorifique de la carcasse du réacteur et du garnissage. Par la suite, on posera : $m c_p = m_c c_{pc} + m_r c_{pr}$

Dans notre cas, les enthalpies des réactions d'amorçage, de transfert et de terminaison étant négligeables devant l'enthalpie de propagation ΔH , le dernier terme se réduit à :

$$V \sum_i r_i \Delta h_i = V R_p \Delta H \quad (2.71)$$

L'enthalpie de la réaction de propagation sera prise égale à $(1 - f_{MS})\Delta H_S + f_{MS}\Delta H_{MS}$. La réaction de polymérisation du styrène est très exothermique $\Delta H_S = -70.10^3$ J/mol, la polymérisation de l' α -méthylstyrène est deux fois moins exothermique : $\Delta H_{MS} = -35.10^3$ J/mol (Polymer Handbook, 1989).

La dynamique de la température du milieu réactionnel est finalement décrite par :

$$m c_p \frac{dT}{dt} = -V \Delta H R_p + U A (T_j - T) \quad (2.72)$$

La dynamique de la température T_j du caloporteur dans la double enveloppe (supposée uniforme) peut être décrite par l'équation suivante :

$$V_j \rho_j c_j \frac{dT_j}{dt} = F_j \rho_j c_j (T_{jin} - T_j) - \dot{Q}_j \quad (2.73)$$

où V_j est le volume de la double enveloppe, ρ_j la masse volumique du fluide caloporteur, c_j la capacité calorifique du caloporteur, F_j le débit volumique de caloporteur circulant dans la double enveloppe, T_{jin} la température d'entrée dans la double enveloppe, \dot{Q}_j la chaleur amenée à la double enveloppe par unité de temps.

La puissance thermique échangée entre le réacteur et le caloporteur est égale à :

$$\dot{Q}_j = \dot{Q} = UA(T_j - T) \quad (2.74)$$

Remarque : Dans la suite, les capacités calorifiques du réacteur, de son contenu et du fluide caloporteur seront supposées constantes dans le domaine de température considéré.

2.6 Résumé du modèle complet

Le modèle décrivant la dynamique complète du réacteur est constitué du modèle cinétique, du modèle de la distribution des masses molaires, et du modèle thermique. Il comporte donc 7 équations différentielles, et des équations algébriques, et peut être résumé ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM}{dt} = -k_p M_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} \\ \frac{dN_p}{dt} = \frac{R_a N_A}{1 + \frac{\epsilon N_p}{S}} \\ \frac{dP}{dt} = \frac{R_a \bar{n} N_p}{N_p + \frac{\epsilon}{S}} + k_{trM} M_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} \\ \frac{dQ_1}{dt} = k_p M_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} \\ \frac{dQ_2}{dt} = 2L^2 \left(\frac{R_a \bar{n} N_p}{N_p + \frac{\epsilon}{S}} + k_{trM} M_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} \right) \\ \frac{dT}{dt} = -\frac{V \Delta H}{m c_p} k_p M_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} + \frac{UA}{m c_p} (T_j - T) \\ \frac{dT_j}{dT} = \frac{F_j}{V_j} (T_{jin} - T_j) - \frac{UA}{\rho_j V_j c_j} (T_j - T) \end{array} \right.$$

avec :

$$\begin{aligned}
 k_p &= k_{p0} \exp(-E_p/RT) \exp(af_{MS}) \\
 M_p &= M_{pc} \quad , \quad X \leq X_c \\
 M_p &= \frac{(1-X)\rho_M}{[(1-X) + X\rho_M/\rho_P]M_M} \quad , \quad X > X_c \\
 X &= \frac{M_o - M}{M_o} \\
 R_a &= 2fk_d A_o \\
 k_d &= k_{d0} \exp(-E_d/RT) \\
 S &= S_o - k_v(XM_o)^{2/3} N_p^{1/3} \\
 k_v &= \left(\frac{36\pi M_M^2}{\omega_P^2 \rho_P^2 a_s^3} \right)^{1/3} \\
 L &= \frac{k_p M_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A}}{\frac{R_a \bar{n} N_p}{S} + k_{trM} M_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A}} \\
 k_{trM} &= k_{trM0} \exp(-E_{trM}/RT) \exp(bf_{MS})
 \end{aligned}$$

Conclusion

A ce stade, un modèle de la réaction de copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène en réacteur discontinu a été mis au point et validé à partir de données expérimentales. Il s'agit d'un modèle simple, qui sera facilement utilisable lors des étapes d'optimisation et de commande du réacteur, mais qui conserve de bonnes capacités de prédiction des variables les plus importantes (relatives à la cinétique, aux caractéristiques du polymère et à la température du mélange réactionnel). Il va maintenant s'agir, sur la base de ce modèle, d'optimiser le comportement du réacteur.

Deuxième partie
Optimisation dynamique

Introduction

Comme toute industrie chimique, l'industrie des polymères vise à :

- une sécurité accrue,
- une meilleure qualité,
- une plus grande productivité,
- une production à moindre coût (économies d'énergie, de main d'oeuvre...),
- un meilleur respect de l'environnement.

L'intérêt de l'optimisation des réacteurs de polymérisation n'est donc pas négligeable.

Les propriétés d'usage des polymères (telles que viscosité, résistance à la rupture, élasticité, pouvoir adhésif, malléabilité...) sont souvent reliées à leurs caractéristiques moléculaires. Ces caractéristiques moléculaires dépendent elles-mêmes fortement des conditions opératoires (température, concentration en monomère ou en amorceur, type d'amorceur, vitesse d'agitation, débit de fluide caloporteur, alimentation en différents composants dans le cas de procédés semi-batch...). Les conditions opératoires ont également une influence sur la durée de la réaction (grandeur directement liée à la productivité).

C'est pourquoi les problèmes d'optimisation pour les réacteurs de polymérisation sont généralement posés de la manière suivante :

- la fonction objectif et les contraintes sont exprimées en termes de temps de réaction et/ou de caractéristiques moléculaires,
- les variables de commande sont choisies parmi les conditions opératoires.

Le choix de la fonction objectif, des contraintes et des variables de commande va dépendre des objectifs visés, de la sensibilité des propriétés des polymères aux conditions réactionnelles... Il faut aussi prendre en compte les éventuelles limitations de l'installation utilisée (notamment les possibilités de refroidissement, les réactions de polymérisation étant fortement exothermiques) et ajouter les contraintes adéquates au problème.

Sur la base du modèle du réacteur considéré, indispensable à l'étape d'optimisation, et développé au cours de la première partie, cette partie est consacrée à la détermination de profils de température optimaux. Dans un premier chapitre, le point est fait sur les études récentes dans le domaine de l'optimisation dynamique des réacteurs de polymérisation. Puis nous nous attachons à la description de la technique utilisée ici : la collocation orthogonale combinée à une méthode de programmation non linéaire, la programmation quadratique séquentielle. Cette technique est tout à fait générale, elle permet de traiter tout type de problème de commande optimale et de prendre en compte tout type de contrainte. Dans un second chapitre, des profils optimaux de température sont déterminés hors ligne pour le réacteur discontinu de copolymérisation en émulsion du système styrène/ α -méthylstyrène. Des considérations de productivité, de qualité du produit final, et des contraintes liées aux limitations de l'installation pilote utilisée sont prises en compte.

Chapitre 3

Applications de la commande optimale aux réacteurs de polymérisation et techniques de résolution des problèmes de commande optimale

3.1 Commande optimale des réacteurs de polymérisation

De nombreux articles sur le sujet de l'optimisation de réacteurs de polymérisation, aussi bien discontinus, semi-continus, que continus existent dans la littérature. Tieu et al. (1994) ont proposé une revue bibliographique sur le sujet.

3.1.1 Optimisation des réacteurs de polymérisation en phase homogène

Cas des réacteurs discontinus

En ce qui concerne les réacteurs discontinus, deux objectifs sont généralement recherchés : la minimisation de la durée de la réaction et/ou la minimisation de la polydispersité du polymère. Le plus souvent, l'optimisation des réacteurs discontinus concerne des réactions d'homopolymérisation.

Problème de temps minimal

Le problème de temps minimal a été étudié par de nombreux auteurs. Il est directement lié à l'amélioration de la productivité. Le plus souvent, il s'agit de trouver la politique de température et/ou d'addition d'amorceur permettant de minimiser la durée de la réaction en tenant compte de contraintes sur la conversion et la masse molaire finale. Ce problème a été traité par Chen et Jeng (1978), Chen et Huang (1981), Wu et al. (1982), Thomas et Kiparissides (1984), Chen et Lee (1985), Chen et Lee (1987), Farber et Laurence (1986), Hsu et Chen (1987, 1988), Vaid et Gupta (1991), Butala et al. (1992), Sajjadi et Jahanzad

(1994), Tieu et al. (1994) (cf. tableau 3.1).

D'autres auteurs ont traité le problème de la minimisation de la durée de la réaction, en ajoutant éventuellement au critère un terme correspondant à la quantité d'amorceur utilisée : O'Driscoll et Ponnuswamy (1990) pour la polymérisation en solution du méthacrylate de méthyle ont recherché la température (constante) et la concentration en amorceur initiale optimales pour produire un polymère de conversion et de masse molaire moyenne en nombre désirées permettant de minimiser une fonction objectif définie comme la somme pondérée du temps final et de la concentration en amorceur.

Minimisation de la polydispersité

La qualité du polymère formé dépend fortement de sa polydispersité. La minimisation de la distribution des masses molaires a été abordée par Louie et Soong (1985a, 1985b), Soroush et Kravaris (1992), Maschio et al. (1994) (cf. tableau 3.2).

Le problème de la double minimisation du temps final et de la polydispersité a été étudié par Ponnuswamy et al. (1987) et Huang et Lee (1990) (cf. tableau 3.3).

Autres objectifs

Secchi et al. (1990) ont quant à eux optimisé le profil de température et/ou de concentration en amorceur pour produire en masse du polyméthacrylate de méthyle possédant une conversion et des masses molaires moyennes en nombre et en poids souhaitées.

Chang et Lai (1992) ont déterminé le profil de température permettant d'obtenir un polymère de longueur moyenne de chaîne et de polydispersité préspecifiées à conversion finale donnée dans le cas de la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle.

Scali et al. (1995) ont calculé le profil optimal de température leur assurant la production d'un polymère de masse molaire constante, et donc de polydispersité minimale, dans le cas de la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle.

Cas des réacteurs semi-continus

Le cas de l'optimisation de réacteurs de polymérisation semi-continus concerne le plus souvent des copolymérisations et est généralement lié au contrôle de la composition du copolymère. Il a été abordé par Tsoukas et al. (1982), Butala et al. (1988), Cawthon et Knaebel (1989) et Jang et al. (1993) (cf. tableau 3.4).

Techniques de résolution utilisées

Les méthodes employées sont diverses :

- principe du maximum (résolu de façon analytique quand cela est possible, ou numérique) : Chen et Jeng (1978), Chen et Huang (1981), Wu et al. (1982), Thomas et Kiparissides (1984), Chen et Lee (1985, 1987), Farber et Laurence (1986), Vaid et Gupta (1991), Ponnuswamy et al. (1987), Huang et Lee (1990), Secchi et al. (1990),
- multiplicateurs de Lagrange : Chen et Jeng (1978), Hsu et Chen (1987, 1988), Sajjadi et Jahanzad (1994), O'Driscoll et Ponnuswamy (1990),

RÉFÉRENCE	POLYMÉRISATION	CONTRAINTES	VARIABLES DE COMMANDE
Cheng et Jeng (1978)	styrène en masse	conversion et longueur moyenne de chaîne en nombre finales	température et concentration initiale en amorceur
Chen et Huang (1981)	styrène en solution	conversion et longueur moyenne de chaîne en nombre finales	température et vitesse d'ajout d'amorceur
Wu et al. (1982)	styrène en masse (amorçage thermique)	conversion et masse molaire moyenne en nombre finales	température
Thomas et Kiparissides (1984)	méthacrylate de méthyle en masse	conversion et moments de la distribution des masses molaires finaux	température et/ou concentration en amorceur
Chen et Lee (1985)	copolymérisation styrène/acrylonitrile en solution	conversion et masse molaire moyenne en nombre finales	température et concentration en amorceur
Chen et Lee (1987)	copolymérisation styrène/acrylonitrile en solution	composition constante, conversion et masse molaire moyenne en nombre finales	température et concentration en amorceur
Farber et Laurence (1986)	styrène en masse	conversion finale ou conversion et masse molaire moyenne en nombre finales	température
Hsu et Chen (1987)	styrène en solution (présence d'agents de transfert)	conversion et longueur moyenne de chaîne en nombre finales	température et concentration initiale en amorceur
Hsu et Chen (1988)	styrène en solution (présence d'agents de transfert)	conversion et longueur moyenne de chaîne en nombre finales	température et vitesse d'ajout d'amorceur
Vaid et Gupta (1991)	méthacrylate de méthyle en masse	conversion et longueur moyenne de chaîne en nombre finales	température
Butala et al. (1992)	styrène en masse ou en suspension initiée par un mélange d'amorceurs	conversion et longueur moyenne de chaîne en nombre finales	température, concentration initiale en amorceur et composition du mélange d'amorceurs
Sajjadi et Jahanzad (1994)	styrène en masse (présence d'agents de transfert)	conversion et longueur moyenne de chaîne en nombre finales	température (constante) et concentration initiale en amorceur
Tieu et al. (1994)	méthacrylate de méthyle en solution	conversion et masse molaire moyenne en nombre finales	température (constante) et concentration initiale en amorceur ou profil de température

TAB. 3.1: Références relatives au problème de temps minimal pour des réacteurs discontinus

RÉFÉRENCE	POLYMÉRISATION	CONTRAINTES	VARIABLES DE COMMANDE
Louie et Soong (1985a, 1985b)	méthacrylate de méthyle en solution		température et/ou intensité du photoamorçage et/ou addition de monomère et de solvant
Soroush et Kravaris (1992)	méthacrylate de méthyle en solution	conversion et masse molaire moyenne en poids finales	température et concentrations initiales en amorceur et en monomère
Maschio et al. (1994)	méthacrylate de méthyle en suspension et en solution	masse molaire moyenne en poids finale	température et concentration en solvant (en solution)

TAB. 3.2: Références relatives au problème de polydispersité minimale pour des réacteurs discontinus

RÉFÉRENCE	POLYMÉRISATION	CONTRAINTES	VARIABLES DE COMMANDE
Ponnuswamy et al. (1987)	méthacrylate de méthyle en solution	conversion et masse molaire moyenne en nombre finales	température ou concentration en amorceur
Huang et Lee (1990)	styrène en masse	conversion et masse molaire moyenne en nombre finales	température

TAB. 3.3: Références relatives au problème de temps et de polydispersité minimale pour des réacteurs discontinus

RÉFÉRENCE	POLYMÉRISATION	CRITÈRE À MINIMISER	CONTRAINTES	VARIABLES DE COMMANDE
Tsoukas et al. (1982)	copolymérisation styrène/acrylonitrile	distributions de composition et de masses molaires		température et/ou vitesse d'ajout de monomère et/ou d'amorceur
Butala et al. (1988)	copolymérisation styrène/acrylonitrile	écart entre les valeurs obtenues et souhaitées de la composition et de la masse molaire moyenne en nombre		température et ajout de monomère
Cawton et Knaebel (1989)	copolymérisation styrène/acrylonitrile	distributions de composition et de masse molaire, temps final		température et ajout de monomère
Jang et al. (1993)	acrylamide	temps final	quantité de réactifs ajoutés, conversion finale, vitesse de polymérisation, masse molaire moyenne en nombre et polydispersité finales	ajout de monomère et d'amorceur

TAB. 3.4: Références relatives au problème de l'optimisation des réacteurs semi-continus

- optimisation multiobjectifs : Tsoukas et al. (1982), Butala et al. (1988, 1992), Cawthon et Knaebel (1989),
- collocation orthogonale suivie de la programmation quadratique séquentielle ou d'une technique de gradient réduit : Jang et al. (1993), Tieu et al. (1994),
- résolution des conditions suffisantes correspondant au problème de commande optimale (par exemple chercher à produire des polymères de longueur de chaîne instantanée constante pour minimiser la polydispersité) : Maschio et al. (1994), Scali et al. (1995).

Parmi toutes ces études, certaines ont donné lieu à une validation expérimentale : Chen et Jeng (1978), Chen et Huang (1981), Wu et al. (1982), Louie et Soong (1985b), Chen et Lee (1985, 1987), Hsu et Chen (1987, 1988), Ponnuswamy et al. (1987), Huang et Lee (1990), Butala et al. (1992), Jang et al. (1993), Scali (1995).

3.1.2 Optimisation des réacteurs de polymérisation en émulsion

Le cas de la polymérisation en phase hétérogène et notamment de la polymérisation en émulsion a été beaucoup moins abordé dans la littérature.

Jang et Yang (1989) puis Jang et Lin (1991) ont étudié le problème de temps minimal dans le cas d'un réacteur batch de polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle de manière à atteindre une conversion donnée. Les variables de commande utilisées étaient la vitesse d'alimentation en amorceur et/ou la température. Les contraintes étaient relatives à la vitesse réactionnelle, à la quantité totale d'amorceur ajoutée et au nombre moyen de points de branchements longs par molécule. Pour résoudre ce problème, ils ont utilisé une approche modifiée par rapport à celle proposée par Biegler (1984) (qui sera détaillée dans la deuxième partie de ce chapitre) appelée MICO ("mixed integration collocation optimization"). Ils ont proposé une validation expérimentale de leurs profils.

Kozub et Mac Gregor (1992) ont proposé une méthode pour l'optimisation de réacteurs semi-batch de copolymérisation en émulsion. Ils ont produit un polymère de propriétés finales souhaitées en résolvant la condition suffisante qui veut que l'on forme un polymère ayant à tout instant de la synthèse les propriétés attendues. Ils ont simulé le contrôle en boucle fermée de la conversion totale, de la composition instantanée du copolymère et de la masse molaire en poids instantanée lors de la production de SBR.

Arzamendi et Asua (1989, 1991) puis Leiza et al. (1993) ont déterminé les politiques d'addition de monomère permettant de minimiser la durée du batch et de contrôler la composition du copolymère pour des procédés semi-continus de copolymérisation en émulsion. Le réacteur est chargé initialement de tout le monomère le moins réactif et de la quantité du monomère le plus réactif nécessaire à l'obtention d'un copolymère de composition souhaitée. Le reste du monomère le plus réactif est alors ajouté à un débit assurant un copolymère de composition homogène.

De la Cal et al. (1995) ont calculé hors-ligne la politique optimale d'alimentation en monomère de façon à former en émulsion des copolymères de profil de composition prédéfini.

3.2 Résolution des problèmes de commande optimale par collocation orthogonale et programmation quadratique séquentielle

3.2.1 Position du problème

Le but de la commande optimale est la détermination d'un profil de commande u , ou simplement d'un paramètre de commande q , minimisant un critère J , tout en respectant des contraintes qui peuvent être des conditions initiales, des contraintes finales, ou devant être vérifiées à tout instant t .

Un problème de commande optimale se présente de manière générale sous la forme suivante :

$$(u, q)^* = \arg\{\min_{u(t), q} J\} \quad (3.1)$$

où :

$$J = \{\Psi[x(t_f), q, t_f] + \int_{t_o}^{t_f} \Phi[x(t), u(t), q, t]\}$$

soumis aux contraintes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} g[x(t), u(t), q, t] \leq 0 & \text{contraintes d'inégalité instantanées} \\ h[x(t), u(t), q, t] = 0 & \text{contraintes d'égalité instantanées} \\ \dot{x}(t) = f[x(t), u(t), q, t] & \text{description du système dans l'espace d'état} \\ x(t_o) = x_o & \text{conditions initiales} \\ x_{inf} \leq x(t) \leq x_{sup} & \\ u_{inf} \leq u(t) \leq u_{sup} & \\ q_{inf} \leq q \leq q_{sup} & \end{array} \right.$$

J est la fonction objectif (ou critère de performance),

x le vecteur d'état du système à optimiser de dimension n_x ,

u le vecteur des variables de commande de dimension n_u ,

q le vecteur des paramètres de commande de dimension n_q ,

t_o le temps initial,

t_f le temps final,

g correspond au vecteur des contraintes d'inégalité instantanées (de dimension n_{ineg}),

h correspond au vecteur des contraintes d'égalité instantanées (de dimension n_{eg}),

f correspond aux équations d'état.

Il s'agit donc d'optimiser un problème algèbro-différentiel. Or si de nombreuses méthodes existent à l'heure actuelle pour traiter des problèmes d'optimisation algébriques (programmation quadratique séquentielle, techniques de gradient réduit), ou des problèmes d'optimisation impliquant uniquement des équations différentielles (méthodes variationnelles), la résolution générale de problèmes faisant intervenir à la fois des équations algébriques (du type de g et de h) et des équations différentielles (liées aux équations d'état) n'a été abordée que beaucoup plus récemment (Biegler, 1984; Cuthrell et Biegler, 1987; Tieu et al., 1994; Renfro et al., 1987; Lin et Yang, 1988; Goh et Teo 1988). Elle se fait de façon générale en transformant le problème initial en un problème approché.

Les méthodes utilisées pour traiter les problèmes d'optimisation algèbro-différentiels utilisent soit une approximation du profil des variables de commande, soit à la fois une approximation des variables de commande et des variables d'état.

La première approche consiste à paramétrer le profil de commande (par exemple à l'approcher par des fonctions splines d'ordre 0 ou supérieur) sur des éléments finis de longueur variable et à résoudre le système d'équations différentielles en utilisant cette paramétrisation. Un algorithme de programmation non linéaire est alors appliqué aux paramètres d'optimisation, c'est-à-dire aux variables de commande, dans une boucle de calcul externe. Cette technique a été adoptée par Goh et Teo (1988), et appliquée à un procédé fed-batch de fermentation par Chen et Hwang (1990). Ces méthodes peuvent être coûteuses en temps calcul car elles tendent à converger lentement et requièrent la résolution d'un système d'équations différentielles à chaque itération.

La seconde approche consistant à paramétrer non seulement les variables de commande mais aussi les variables d'état a été d'abord proposée dans les années 70 par Neuman et Sen (1973), Tsang et al. (1975), mais était alors peu développée en raison de la taille des problèmes de programmation non linéaire auxquels elle conduisait. Elle a été reprise ensuite par Biegler (1984), Cuthrell et Biegler (1987, 1989) et Tieu et al. (1994, 1995). L'approximation polynomiale (généralement par des polynômes de Lagrange) et la collocation orthogonale sont appliquées au problème d'origine pour le transformer en un problème de programmation non linéaire. Les paramètres d'optimisation correspondent alors aux coefficients des polynômes d'approximation. Renfro et al. (1987) ont présenté une variante de cette méthode en utilisant pour les variables de commande une approximation par des fonctions splines. Cette technique est intéressante par la généralité des problèmes qu'elle permet de résoudre. Elle est par ailleurs facile à mettre en oeuvre, rapide et permet d'éviter la résolution d'équations différentielles à chaque itération, en convergeant vers l'optimum et vers la solution du système d'équations différentielles simultanément. Biegler (1984) a montré sur un exemple sa supériorité par rapport aux autres techniques existantes : "Control vector iteration" (méthode numérique permettant de minimiser l'hamiltonien selon le principe du maximum), et "Control vector parameterization" (méthode consistant en une approximation des variables de commande et reprenant les idées de la première approche présentée ci-dessus). Elle a été appliquée à l'optimisation d'un réacteur catalytique continu agité (Renfro et al., 1987), d'un fermenteur fed-batch (Cuthrell et Biegler, 1989), de réacteurs batch de polymérisation (Tieu et al., 1994). Ses inconvénients sont cependant l'extension de la taille du problème lorsque le nombre de points de collocation augmente, et le fait que cette méthode soit de type "infeasible path", c'est-à-dire que les solutions obtenues en cours de recherche ne sont pas acceptables puisqu'elles ne vérifient pas les contraintes liées aux équations d'état.

3.2.2 Discrétisation du problème algébro-différentiel en un problème de programmation non linéaire

Afin de transformer les équations différentielles en équations algébriques, les vecteurs des variables d'état et des variables de commande sont approximés par des polynômes d'interpolation de Lagrange de degrés NC et $NC - 1$ respectivement :

$$x_{NC} = \sum_{j=0}^{NC} a_j \Phi'_j(t) \quad (3.2)$$

$$u_{NC-1} = \sum_{j=1}^{NC} b_j \Psi'_j(t) \quad (3.3)$$

où :

$$\Phi'_j(t) = \prod_{k=0, \neq j}^{NC} \frac{t - t_k}{t_j - t_k} \quad (3.4)$$

$$\Psi'_j(t) = \prod_{k=1, \neq j}^{NC} \frac{t - t_k}{t_j - t_k} \quad (3.5)$$

Les $t_j (j = 1, \dots, NC)$ sont choisis de manière optimale comme les racines d'un polynôme de Legendre de degré NC défini sur l'intervalle $[t_o, t_f]$, et $t_0 = t_o$.

La différence des degrés des polynômes d'approximation pour $x(t)$ et $u(t)$ est due à l'existence de conditions initiales pour les variables d'état, contrairement aux variables de commande.

En remplaçant les variables d'état et de commande par leur approximation dans le système des équations d'état, on obtient les équations résiduelles suivantes :

$$r'(t) = \sum_{j=0}^{NC} a_j \dot{\Phi}'_j(t) - f[x_{NC}(t), u_{NC-1}(t), q, t] = 0 \quad (3.6)$$

avec :

$$\dot{\Phi}'_j(t) = \left[\prod_{k=0, \neq j}^{NC} \frac{1}{t_j - t_k} \right] \left[\sum_{p=0, \neq j}^{NC} \left(\prod_{l=0, \neq j, \neq p}^{NC} (t - t_l) \right) \right] \quad (3.7)$$

La méthode de collocation est utilisée pour discrétiser ces équations résiduelles :

$$r'(t_i) = \sum_{j=0}^{NC} a_j \dot{\Phi}'_j(t_i) - f[x_{NC}(t_i), u_{NC-1}(t_i), q, t_i] = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (3.8)$$

Il est possible de travailler avec une échelle de temps adimensionnelle en les multipliant par t_f :

$$r(\tau_i) = \sum_{j=0}^{NC} a_j \dot{\Phi}_j(\tau_i) - t_f \cdot f[x_{NC}(\tau_i), u_{NC-1}(\tau_i), q, \tau_i] = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (3.9)$$

où :

$$\tau_i = t_i / t_f \quad (3.10)$$

et :

$$\dot{\Phi}_j(\tau_i) = \left[\prod_{k=0, \neq j}^{NC} \frac{1}{\tau_j - \tau_k} \right] \left[\sum_{p=0, \neq j}^{NC} \left(\prod_{l=0, \neq j, \neq p}^{NC} (\tau - \tau_l) \right) \right] \quad (3.11)$$

En temps adimensionnel, x_{NC} et u_{NC} sont définis par :

$$x_{NC} = \sum_{j=0}^{NC} a_j \Phi_j(\tau) \quad (3.12)$$

$$u_{NC-1} = \sum_{j=1}^{NC} b_j \Psi_j(\tau) \quad (3.13)$$

où :

$$\Phi_j(\tau) = \prod_{k=0, \neq j}^{NC} \frac{\tau - \tau_k}{\tau_j - \tau_k} \quad (3.14)$$

$$\Psi_j(\tau) = \prod_{k=1, \neq j}^{NC} \frac{\tau - \tau_k}{\tau_j - \tau_k} \quad (3.15)$$

Le fait d'introduire la variable de temps adimensionnelle τ permet de travailler à temps final non fixé, et ainsi d'inclure t_f dans les variables d'optimisation.

Il faut aussi noter que les polynômes de Lagrange x_{NC} et u_{NC-1} possèdent la propriété suivante :

$$x_{NC}(\tau_j) = a_j \text{ et } u_{NC-1}(\tau_j) = b_j \quad (3.16)$$

Or en Génie des Procédés, les variables d'état et de commande sont des grandeurs telles que concentration, température, pression, débit... Les variables d'optimisation qui seront utilisées conservent donc cette signification physique, ce qui sera intéressant lorsqu'il s'agira d'initialiser, de borner, ou d'interpréter les profils recherchés.

Etant donné la propriété (3.16) des polynômes de Lagrange, les équations résiduelles (3.9) se réécrivent :

$$r(\tau_i) = \sum_{j=0}^{NC} a_j \dot{\Phi}_j(\tau_i) - t_f \cdot f[a_i, b_i, q, \tau_i] = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (3.17)$$

Les variables d'état et de commande sont également remplacées par leur approximation dans les contraintes égalité et inégalité, puis ces contraintes sont discrétisées de la même manière que les équations d'état.

Le problème initial (3.1) est alors remplacé par le problème approché suivant, qui peut être résolu par une technique de programmation non linéaire :

$$(a_i, b_i, q, t_f)^* = \arg\left\{ \min_{a_i, b_i, q, t_f} J[a_i, b_i, q, t_f] \right\} \quad (3.18)$$

soumis aux contraintes :

$$\begin{cases} g[a_i, b_i, q, \tau_i] \leq 0 \\ h[a_i, b_i, q, \tau_i] = 0 \\ r(\tau_i) = 0 \\ a_o = x_o & i = 1, 2, \dots, NC \\ x_{inf} \leq a_i \leq x_{sup} \\ u_{inf} \leq b_i \leq u_{sup} \\ q_{inf} \leq q \leq q_{sup} \end{cases}$$

Cette méthode permet donc de prendre aisément en compte tous les types de contraintes. Le vecteur des variables d'optimisation est constitué non seulement des b_i et du vecteur q (correspondant aux variables et aux paramètres de commande), mais aussi des a_i et de t_f (correspondant aux variables d'état et au temps final).

A ce stade, le problème a été résolu en des points discrets, définis par les racines du polynôme de Legendre. Pour obtenir une solution continue, il suffit d'interpoler les résultats trouvés en utilisant les polynômes de Lagrange x_{NC} et u_{NC-1} .

Biegler (1984) a appliqué cette technique à un réacteur discontinu siège de deux réactions parallèles, et l'a comparée favorablement aux méthodes traditionnelles impliquant la résolution répétée de systèmes d'équations différentielles. Tieu et al. (1994, 1995) en ont présenté une variante en proposant que le temps final soit également pris comme point de collocation. Les résultats qu'ils obtiennent sont sensiblement meilleurs, mais cette

amélioration n'est due qu'à la précision plus grande apportée par des approximations polynomiales d'un degré plus élevé. Jang et Yang (1989) puis Jang et Lin (1991) ont proposé une variante de la méthode présentée par Biegler (1984) : "mixed integration collocation optimization". Les variables de commande sont approximées par des polynômes de Lagrange, alors que les variables d'état sont calculées par intégration du système d'équations différentielles. Il s'agit donc plutôt d'une méthode se rapprochant du "premier type" présenté dans le paragraphe précédent.

3.2.3 Extension de la collocation orthogonale aux éléments finis

La méthode proposée précédemment présente un inconvénient pour les fonctions dont les variations sont très rapides sur certains domaines. Pour que l'approximation soit bonne dans ces régions, il faut augmenter le degré NC des polynômes d'approximation. Or cette augmentation ne serait pas nécessaire ailleurs. La taille du problème est alors accrue inutilement. Un autre inconvénient est dû au fait qu'il est impossible de prendre en compte des profils discontinus des variables de commande.

Cuthrell et Biegler (1987) ont proposé d'introduire des éléments finis sur lesquels les variables d'état et de commande sont approchées par des polynômes de Lagrange de degrés respectifs NC et $NC - 1$. Chaque élément $\Delta\alpha_i$ est délimité par deux noeuds α_i et α_{i+1} .

Les points auxquels se fait la recherche sont alors définis par :

$$\tau_{ij} = \alpha_i + \gamma_j(\alpha_{i+1} - \alpha_i) \quad ; \quad i = 1, \dots, NE \quad ; \quad j = 0, \dots, NC \quad (3.19)$$

où les γ_j , $j = 1, \dots, NC$ sont les racines du polynôme de Legendre de degré NC défini sur $[0,1]$, $\gamma_0 = 0$, et NE est le nombre d'éléments finis considéré.

Les polynômes de Lagrange s'expriment alors sur chacun des éléments finis $\Delta\alpha_i$ par :

$$x_{NC}^i(\tau) = \sum_{j=0}^{NC} a_{ij} \Phi_{ij}(\tau) \quad (3.20)$$

$$u_{NC-1}^i(\tau) = \sum_{j=1}^{NC} b_{ij} \Psi_{ij}(\tau) \quad (3.21)$$

où :

$$\Phi_{ij}(\tau) = \prod_{k=0, \neq j}^{NC} \left(\frac{\tau - \tau_{ik}}{\tau_{ij} - \tau_{ik}} \right) \quad (3.22)$$

$$\Psi_{ij}(\tau) = \prod_{k=1, \neq j}^{NC} \left(\frac{\tau - \tau_{ik}}{\tau_{ij} - \tau_{ik}} \right) \quad (3.23)$$

pour $i = 1, \dots, NE$.

De la même façon que précédemment, les équations résiduelles sont discrétisées :

$$r(\tau_{il}) = \sum_{j=0}^{NC} a_{ij} \dot{\Phi}_{ij}(\tau_{il}) - t_f \cdot f[a_{il}, b_{il}, q, \tau_{il}] = 0 \quad ; \quad l = 1, \dots, NC \quad ; \quad i = 1, \dots, NE \quad (3.24)$$

Le terme $\dot{\Phi}_{ij}(\tau_{il})$ peut être calculé simplement selon :

$$\dot{\Phi}_{ij}(\tau_{il}) = \frac{\dot{\Phi}_j(\tau_l)}{\Delta\alpha_i} \quad (3.25)$$

Il ne dépend ainsi plus que de la position des racines du polynôme de Legendre sur l'intervalle $[0, 1]$.

Il est nécessaire d'imposer la continuité des variables d'état entre deux éléments finis adjacents :

$$x_{NC}^i(\alpha_i) = x_{NC}^{i-1}(\alpha_i) \quad ; \quad i = 2, \dots, NE \quad (3.26)$$

soit :

$$a_{i0} = \sum_{j=0}^{NC} a_{i-1j} \Phi_{i-1j}(\tau = 1) \quad ; \quad i = 2, \dots, NE \quad (3.27)$$

Par contre, aucune contrainte de ce type n'est imposée sur les variables de commande, permettant ainsi leur discontinuité entre deux éléments finis successifs. Mais il faut noter qu'elles sont par ailleurs approximées par des polynômes de degré $NC - 1$ uniquement, c'est-à-dire qu'elles sont définies par NC coefficients correspondant à leur valeur aux points de collocation. Il faut donc imposer des contraintes supplémentaires sur les variables de commande aux bornes des éléments finis pour maintenir leur profil à l'intérieur des limites de recherche sur toute la longueur des éléments :

$$u_{inf} \leq u_{NC-1}^i(\alpha_i) \leq u_{sup} \quad ; \quad i = 1, \dots, NE \quad (3.28)$$

$$u_{inf} \leq u_{NC-1}^i(\alpha_{i+1}) \leq u_{sup} \quad ; \quad i = 1, \dots, NE \quad (3.29)$$

soit :

$$u_{inf} \leq \sum_{j=1}^{NC} b_{ij} \Psi_{ij}(\tau = 0) \leq u_{sup} \quad ; \quad i = 1, \dots, NE \quad (3.30)$$

$$u_{inf} \leq \sum_{j=1}^{NC} b_{ij} \Psi_{ij}(\tau = 1) \leq u_{sup} \quad ; \quad i = 1, \dots, NE \quad (3.31)$$

Le problème global se formule alors ainsi :

$$(a_{il}, b_{il}, q, t_f)^* = \arg \left\{ \min_{a_{il}, b_{il}, q, t_f} J[a_{il}, b_{il}, q, t_f] \right\} \quad (3.32)$$

soumis aux contraintes :

$$\left\{ \begin{array}{l} g[a_{il}, b_{il}, q, \tau_{il}] \leq 0 \\ h[a_{il}, b_{il}, q, \tau_{il}] = 0 \\ r(\tau_{il}) = 0 \\ a_{10} = x_o \\ a_{i0} = \sum_{j=0}^{NC} a_{i-1j} \Phi_{i-1j}(\tau = 1) \\ u_{inf} \leq u_{NC-1}^i(\alpha_i) \leq u_{sup} \\ u_{inf} \leq u_{NC-1}^i(\alpha_{i+1}) \leq u_{sup} \\ x_{inf} \leq a_{il} \leq x_{sup} \\ u_{inf} \leq b_{il} \leq u_{sup} \\ q_{inf} \leq q \leq q_{sup} \end{array} \right.$$

pour $i = 1, \dots, NE$ et $l = 1, \dots, NC$, avec $\alpha_i, i = 1, \dots, NE$ fixés.

L'introduction d'éléments finis présente l'avantage de permettre la mise en place d'une stratégie de minimisation de l'erreur d'approximation (Cuthrell et Biegler, 1987 ; Logsdon et Biegler, 1989 ; Vasantharajan et Biegler, 1990) ou de permettre la prise en compte de profils de commande discontinus.

Stratégie de minimisation de l'erreur d'approximation

Cuthrell et Biegler (1987) ont développé une formulation du problème (3.32) qui met en oeuvre une stratégie d'équidistribution de l'erreur par ajustement de la longueur des éléments finis (ou de la position des noeuds). Les conditions nécessaires et suffisantes à un placement optimal des noeuds sont ajoutées au problème en tant que contraintes d'égalité. La position des noeuds (ou la longueur des éléments finis) devient alors un paramètre d'optimisation supplémentaire.

Afin de minimiser l'erreur due à l'approximation des variables d'état par un profil polynomial, les noeuds des éléments finis sont placés en résolvant le problème suivant :

$$\min_{\alpha_i} \max_j \Delta \alpha_j \|x^{(NC+1)}(t)\|_j^{1/(NC+1)} \quad ; \quad i = 2, \dots, NE \quad ; \quad j = 1, \dots, NE \quad (3.33)$$

où $\|x^{(NC+1)}(t)\|$ est la norme maximale de la dérivée d'ordre $NC+1$ de $x(t)$ sur l'intervalle $[\alpha_i, \alpha_{i+1}]$.

Cette approche a été reprise par Vasantharajan et Biegler (1990).

Prise en compte de profils de commande discontinus

Dans ce cas, la position des noeuds est un degré de liberté supplémentaire du problème. Elle devient donc un paramètre d'optimisation, et correspond, à la convergence, à la position des discontinuités. Cette technique a été utilisée par Cuthrell et Biegler (1987) sur un exemple théorique. Elle a été ensuite appliquée à un réacteur fed-batch de fermentation par Cuthrell et Biegler (1989).

Le problème se présente sous la forme :

$$(a_{il}, b_{il}, q, \alpha_i, t_f)^* = \arg \left\{ \min_{a_{il}, b_{il}, q, \alpha_i, t_f} J[a_{il}, b_{il}, q, t_f] \right\} \quad (3.34)$$

soumis aux contraintes :

$$\left\{ \begin{array}{l} g[a_{il}, b_{il}, q, \tau_{il}] \leq 0 \\ h[a_{il}, b_{il}, q, \tau_{il}] = 0 \\ r(\tau_{il}) = 0 \\ a_{i0} = x_0 \\ a_{i0} = \sum_{j=0}^{NC} a_{i-1j} \Phi_{i-1j}(\tau = 1) \\ u_{inf} \leq u_{NC-1}^i(\alpha_i) \leq u_{sup} \\ u_{inf} \leq u_{NC-1}^i(\alpha_{i+1}) \leq u_{sup} \\ x_{inf} \leq a_{il} \leq x_{sup} \\ u_{inf} \leq b_{il} \leq u_{sup} \\ q_{inf} \leq q \leq q_{sup} \end{array} \right.$$

3.2.4 Propriétés de la stratégie utilisée

Conditions d'optimalité

Cuthrell et Biegler (1989) ont écrit les conditions de Kuhn-Tucker pour le problème (3.32) et ont montré qu'elles étaient équivalentes à la discrétisation des conditions variationnelles classiques.

Stabilité et précision de la collocation orthogonale

La collocation orthogonale sur des éléments finis est équivalente à une intégration par une méthode de Runge et Kutta implicite des équations différentielles ordinaires. Il est donc possible d'appliquer les propriétés théoriques de stabilité de l'intégration par une méthode de Runge et Kutta à la méthode utilisée ici : la collocation orthogonale est absolument stable.

3.2.5 Résolution du problème algébrique par programmation quadratique successive

Le problème (3.32) peut se réécrire sous la forme générale d'un problème de programmation non linéaire avec contraintes :

$$\min F(x) \quad (3.35)$$

soumis à :

$$\begin{cases} g_j(x) = 0 & ; \quad j = 1, \dots, me \\ g_j(x) \geq 0 & ; \quad j = me + 1, \dots, m \\ x_l \leq x \leq x_s \end{cases}$$

où $x \in \mathbb{R}^n$.

Il peut être résolu par une méthode de programmation quadratique séquentielle (ou programmation quadratique successive). Cette technique consiste en la formulation successive de sous-problèmes de programmation quadratique. Nous n'en présenterons ici que les idées générales.

Théorie

On introduit le Lagrangien défini par :

$$L(x, \nu) = F(x) - \sum_{j=1}^{m+2n} \nu_j g_j(x) \quad (3.36)$$

où $\nu = (\nu_1, \dots, \nu_{m+2n})^T$ et les $g_j(x)$ pour $j = m + 1, \dots, m + 2n$ sont définis par :

$$\begin{aligned} g_j(x) &= x^{(j-m)} - x_l^{(j-m)} & ; \quad j = m + 1, \dots, m + n \\ g_j(x) &= x_s^{(j-m-n)} - x^{(j-m-n)} & ; \quad j = m + n + 1, \dots, m + 2n \end{aligned} \quad (3.37)$$

Soit x_k la valeur de x à l'itération k , ν_k une approximation des multiplicateurs de Lagrange optimaux, et B_k une approximation définie positive de la matrice hessienne du Lagrangien.

Une approximation quadratique du Lagrangien (3.36) et une linéarisation des contraintes du problème (3.35) conduisent au sous-problème quadratique suivant :

$$\min \left[\frac{1}{2} d^T B_k d + \nabla F(x_k)^T d \right] \quad (3.38)$$

soumis à :

$$\begin{cases} \nabla g_j(x_k)^T d + g_j(x_k) = 0 & ; \quad j = 1, \dots, me \\ \nabla g_j(x_k)^T d + g_j(x_k) \geq 0 & ; \quad j = me + 1, \dots, m \\ x_l - x_k \leq d \leq x_s - x_k \end{cases}$$

Soit d_k la solution de (3.38) et ν'_k le vecteur des multiplicateurs de Lagrange correspondant. L'itération suivante est alors définie par :

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k \quad (3.39)$$

$$\nu_{k+1} = \nu_k + \alpha_k (\nu'_k - \nu_k) \quad (3.40)$$

où α_k est calculé de manière à diminuer de façon suffisante la valeur d'une fonction coût :

$$\Phi_k(\alpha) = \Psi_{r_k} \left[\begin{pmatrix} x_k \\ \nu_k \end{pmatrix} + \alpha \begin{pmatrix} d_k \\ \nu'_k - \nu_k \end{pmatrix} \right] \quad (3.41)$$

Des valeurs possibles de la fonction coût sont (Schittkowski, 1985)

$$\Psi_r(x, \nu) = F(x) + \sum_{j=1}^{me} r_j |g_j(x)| + \sum_{j=me+1}^{m+2n} r_j |\min(0, g_j(x))| \quad (3.42)$$

ou :

$$\begin{aligned} \Psi_r(x, \nu) = & F(x) - \sum_{j=1}^{me} \left(\nu_j g_j(x) - \frac{1}{2} r_j g_j(x)^2 \right) \\ & - \sum_{j=me+1}^{m+2n} \begin{cases} \nu_j g_j(x) - \frac{1}{2} r_j g_j(x)^2 & \text{si } g_j(x) \leq \nu_j / r_j \\ \frac{1}{2} \nu_j^2 / r_j & \text{sinon} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Dans cette expression, r_k est un vecteur de paramètres de pénalisation qui définit le degré de pénalisation de la fonction lagrangienne lorsqu'on quitte le domaine de recherche.

Cependant, il est parfois possible que le problème (3.38) n'ait pas de solution contrairement au problème d'origine (3.35). D'autre part, il peut être lourd d'avoir à calculer les gradients de toutes les contraintes à chaque itération, alors que certaines sont inactives. C'est pourquoi, il est intéressant d'introduire une variable supplémentaire δ et une stratégie d'ensemble actif. Il s'agit alors de résoudre le sous-problème suivant :

$$\min \left[\frac{1}{2} d^T B_k d + \nabla F(x_k)^T d + \frac{1}{2} \rho_k \delta^2 \right] \quad (3.44)$$

soumis à :

$$\begin{cases} \nabla g_j(x_k)^T d + (1 - \delta) g_j(x_k) \begin{cases} = \\ \geq \end{cases} 0 & j \in J_k \\ \nabla g_j(x_{k(j)})^T d + g_j(x_k) \geq 0 & j \in K_k \\ x_l - x_k \leq d \leq x_s - x_k \\ 0 \leq \delta \leq 1 \end{cases}$$

où :

$$\begin{cases} J_k = \{1, \dots, me\} \cup \{me < j \leq m, \text{ tel que } g_j(x_k) \leq \epsilon \text{ ou } \nu_j(k) > 0\} \\ \quad \text{ensemble des contraintes actives} \\ K_k = \{1, \dots, m\} - J_k \text{ ensemble des contraintes inactives} \end{cases}$$

L'indice $k(j)$ indique que les gradients correspondants ont été calculés à des itérations précédentes.

ρ_k est un paramètre de pénalisation supplémentaire destiné à réduire l'influence de δ sur la solution du problème (3.44), $\nu_j(k)$ désigne la $j^{\text{ème}}$ composante de ν_k .

Lien entre le problème initial de commande optimale et le problème de programmation non linéaire

Le cas présenté est celui du problème (3.34) où l'on prend en compte la possibilité de profils de commande discontinus.

Dans ce paragraphe, on désignera par n_x la dimension du vecteur d'état, n_u la dimension du vecteur des variables de commande, n_q la dimension du vecteur des paramètres de commande, n_{eg} le nombre de contraintes d'égalité instantanées et n_{ineg} le nombre de contraintes d'inégalité instantanées. m désigne le nombre total de contraintes, et me le nombre de contraintes d'égalité du problème de programmation non linéaire.

Le vecteur des variables à optimiser (composé des valeurs des variables d'état et de commande aux points de collocation, des paramètres de commande, du temps final et de la position des noeuds des éléments finis) est noté x .

On notera $a_{ie,ic}^{ix}$ la valeur de la $ix^{\text{ème}}$ variable d'état sur le $ie^{\text{ème}}$ élément fini au $ic^{\text{ème}}$ point de collocation. Une notation symétrique est utilisée pour les variables de commande.

Composition du vecteur des paramètres d'optimisation x :

Variables d'état discrétisées

$$x[(ix - 1)NE(NC + 1) + (ie - 1)(NC + 1) + ic + 1] = a_{ie,ic}^{ix}$$

$$\begin{aligned} ix &= 1, \dots, n_x \\ ie &= 1, \dots, NE \\ ic &= 0, \dots, NC \end{aligned}$$

Variables de commande discrétisées

$$x[n_x \cdot NE(NC + 1) + (iu - 1)NE \cdot NC + (ie - 1)NC + ic] = b_{ie,ic}^{iu}$$

$$\begin{aligned} iu &= 1, \dots, n_u \\ ie &= 1, \dots, NE \\ ic &= 1, \dots, NC \end{aligned}$$

Paramètres de commande

$$x[n_x \cdot NE(NC + 1) + n_u \cdot NE \cdot NC + iq] = q^{iq}$$

$$iq = 1, \dots, n_q$$

Temps final

$$x[n_x \cdot NE(NC + 1) + n_u \cdot NE \cdot NC + n_q + 1] = t_f$$

Noeuds

$$x[n_x \cdot NE(NC + 1) + n_u \cdot NE \cdot NC + n_q + 1 + ie - 1] = \alpha_{ie}$$

$$ie = 2, \dots, NE$$

Au total, le nombre de paramètres d'optimisation est donc de :

$$n_x \cdot NE(NC + 1) + n_u \cdot NE \cdot NC + n_q + NE$$

Composition du vecteur g des contraintes

Contraintes d'égalité

$$g(ieg) = 0 \quad ieg = 1, \dots, me$$

$ieg = 1, \dots, n_x$	conditions initiales
$ieg = n_x + 1, \dots, n_x + NE.NC.n_{eg}$	égalités instantanées
$ieg = n_x + NE.NC.n_{eg} + 1, \dots,$ $n_x + NE.NC.(n_{eg} + n_x)$	équations résiduelles
$ieg = n_x + NE.NC.(n_{eg} + n_x) + 1, \dots,$ $n_x + NE.NC.(n_{eg} + n_x) + (NE - 1).n_x$	continuité des variables d'état

Contraintes d'inégalité

$$g(iineg + me) \geq 0 \quad iineg = 1, \dots, m - me$$

$iineg = 1, \dots, NE.NC.n_{ineg}$	inégalités instantanées
$iineg = n_{ineg}.NE.NC + 1, \dots, n_{ineg}.NE.NC + 4NE.n_u$	bornes sur les variables de commande aux noeuds

L'utilisation de logiciels de programmation non linéaire nécessite de fournir non seulement les expressions de la fonction objectif et des contraintes d'égalité et d'inégalité, mais aussi les expressions de leurs gradients.

Remarque : Le problème (3.1) peut également inclure des contraintes d'inégalité ou d'égalité ponctuelles (le plus souvent à t_f) qui sont facilement prises en compte avec la stratégie utilisée. Nous ne les avons pas incluses dans la présentation par souci de simplicité.

Chapitre 4

Optimisation dynamique du réacteur discontinu de polymérisation en émulsion

4.1 Position du problème

4.1.1 Introduction

Nous nous intéressons ici à la minimisation de la durée de l'opération discontinue (ce qui revient à maximiser la productivité) pour la réaction de copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène. La température est le facteur principal qui gouverne la vitesse d'un procédé de polymérisation. C'est donc cette variable de commande qui sera choisie. Par ailleurs, il ne faut pas négliger les propriétés des polymères obtenus. Celles-ci sont liées à la structure des molécules et peuvent être décrites en termes de caractéristiques moléculaires moyennes : masse molaire moyenne en nombre, en poids, indice de polymolécularité... Or une augmentation de la température, si elle accroît la vitesse réactionnelle, diminue aussi la masse molaire et conduit à des modifications d'un certain nombre de propriétés du polymère. C'est pourquoi il nous faudra tenir compte de deux facteurs : un temps de réaction le plus court possible, mais avec un polymère présentant des qualités raisonnables.

4.1.2 Rappel du modèle dans l'espace d'état

Dans le cas présent, le vecteur d'état est défini selon :

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M \\ N_p \\ P \\ Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix}$$

où M est la concentration globale en monomères,
 N_p le nombre de particules par unité de volume,
 P la concentration en polymère,

Q_1 le moment d'ordre 1 de la distribution des masses molaires,

Q_2 le moment d'ordre 2 de la distribution des masses molaires.

Le modèle thermique n'intervient pas ici, seule la cinétique de la réaction est considérée. Il s'agit en effet à ce stade de rechercher la température optimale du réacteur supposé parfaitement agité.

A partir des valeurs de ces états, il est possible de calculer les grandeurs caractéristiques de la qualité du polymère que sont la conversion X , les masses molaires moyennes en nombre et en poids \overline{M}_n et \overline{M}_w , l'indice de polymolécularité I_p . Elles sont définies respectivement par :

$$X = \frac{M_o - x_1}{M_o} \quad (4.1)$$

$$\overline{M}_n = M_M \frac{x_4}{x_3} \quad (4.2)$$

$$\overline{M}_w = M_M \frac{x_5}{x_4} \quad (4.3)$$

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{x_5 \cdot x_3}{x_4^2} \quad (4.4)$$

La réaction de polymérisation en émulsion se décompose en trois étapes successives (cf. 1ère partie) :

étape 1 : nucléation

$$\frac{dx_1}{dt} = -R_p(T, x_2) \quad (4.5)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{R_a(T) \cdot N_A}{1 + \frac{\epsilon \cdot x_2}{S(x_1, x_2)}} \quad (4.6)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = R_t(T, x_1, x_2) + R_{trM}(T, x_2) \quad (4.7)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = L(T, x_1, x_2) \cdot [R_t(T, x_1, x_2) + R_{trM}(T, x_2)] \quad (4.8)$$

$$\frac{dx_5}{dt} = 2L^2(T, x_1, x_2) \cdot [R_t(T, x_1, x_2) + R_{trM}(T, x_2)] \quad (4.9)$$

où :

$$R_p(T, x_2) = k_p(T) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{vitesse de propagation}$$

$$R_{trM}(T, x_2) = k_{trM}(T) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{vitesse de transfert au monomère}$$

$$L(T, x_1, x_2) = \frac{R_p(T, x_2)}{R_t(T, x_1, x_2) + R_{trM}(T, x_2)} \quad \text{longueur cinétique de chaîne}$$

étape 2 : croissance

idem étape 1 sauf :

$$\frac{dx_2}{dt} = 0 \quad (4.10)$$

étape 3 : épuisement

$$\frac{dx_1}{dt} = -R_p(T, x_1, x_2) \quad (4.11)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = 0 \quad (4.12)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = R_t(T, x_1, x_2) + R_{trM}(T, x_1, x_2) \quad (4.13)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = L(T, x_1, x_2) \cdot [R_t(T, x_1, x_2) + R_{trM}(T, x_1, x_2)] \quad (4.14)$$

$$\frac{dx_5}{dt} = 2L^2(T, x_1, x_2) \cdot [R_t(T, x_1, x_2) + R_{trM}(T, x_1, x_2)] \quad (4.15)$$

où :

$$R_p(T, x_1, x_2) = k_p(T) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{vitesse de propagation}$$

$$M_p(x_1) = \frac{(1-X)\rho_M}{[(1-X) + X\rho_M/\rho_P]M_M} \quad \begin{array}{l} \text{concentration en monomère} \\ \text{dans les particules} \end{array}$$

$$R_{trM}(T, x_1, x_2) = k_{trM}(T) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{vitesse de transfert au monomère}$$

$$L(T, x_1, x_2) = \frac{R_p(T, x_1, x_2)}{R_t(T, x_1, x_2) + R_{trM}(T, x_1, x_2)} \quad \text{longueur cinétique de chaîne}$$

Pour les trois étapes, R_t est définie par :

$$R_t(T, x_1, x_2) = \frac{R_a(T) \cdot \bar{n} \cdot x_2}{x_2 + S(x_1, x_2)/\epsilon}$$

Les constantes cinétiques vérifient la loi d'Arrhénius :

$$\begin{array}{ll} k_p(T) = k_{p0} \cdot \exp(-E_p/RT) \exp(a \cdot f_{MS}) & \text{constante de vitesse de propagation} \\ k_{trM}(T) = k_{trM0} \cdot \exp(-E_{trM}/RT) \exp(b \cdot f_{MS}) & \text{constante de vitesse de transfert} \\ & \text{au monomère} \\ k_d(T) = k_{d0} \cdot \exp(-E_d/RT) & \text{constante de vitesse} \\ & \text{de décomposition de l'amorceur} \end{array}$$

La vitesse d'amorçage est donnée par :

$$R_a(T) = 2 \cdot f \cdot k_d(T) \cdot A_o$$

La concentration en émulsifiant effective pour la formation de micelles s'exprime par :

$$S(x_1, x_2) = S_o - k_v \cdot (M_o - x_1)^{2/3} \cdot x_2^{1/3}$$

4.1.3 Critère

Le critère à minimiser correspond à la durée de la réaction :

$$J = t_f$$

4.1.4 Contraintes

Les conditions initiales sont données par la composition du réacteur à t_o :

$$x_1(t_o) = M_o$$

$$x_2(t_o) = x_3(t_o) = x_4(t_o) = x_5(t_o) = 0$$

Les contraintes finales vont permettre de fixer la qualité du polymère obtenu. Elles seront données par la conversion X_f (qui caractérise la quantité de polymère formé) et la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_{nf} ou en poids \overline{M}_{wf} souhaitées, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} 1 - \frac{x_1(t_f)}{M_o} = X_f \\ M_M \frac{x_4(t_f)}{x_3(t_f)} = \overline{M}_{nf} \quad \text{ou} \quad M_M \frac{x_5(t_f)}{x_4(t_f)} = \overline{M}_{wf} \end{cases}$$

4.1.5 Domaine de recherche

En ce qui concerne la température du réacteur, il faut se fixer des limites de recherche qui permettent une vitesse réactionnelle acceptable (limite inférieure) et qui soient compatibles avec l'installation utilisée (limite supérieure).

Pour les états, il est possible de se donner des domaines de recherche assez larges, qui conservent cependant une signification physique. Ils seront en effet par ailleurs contraints par l'intermédiaire des conditions initiales et des équations d'état.

4.1.6 Résolution

La méthode de collocation orthogonale suivie d'une résolution du problème de programmation non linéaire obtenu par programmation quadratique successive (Schittkowski, 1985) est employée. Il est nécessaire de fournir les valeurs de la fonction objectif, des contraintes d'égalité et d'inégalité, ainsi que de leurs gradients qui sont ici calculables analytiquement.

4.2 Recherche d'une température réactionnelle constante optimale

La détermination de la température constante optimale permet de connaître la meilleure opération à commande constante, et permettra donc de quantifier l'amélioration obtenue lors de la détermination de profils de commande optimaux. Elle sert par conséquent de référence pour juger de l'utilité de la mise en oeuvre de la commande optimale.

Tous les résultats présentés correspondent aux conditions présentées en annexe B et à une fraction molaire initiale d' α -méthylstyrène de 10%.

4.2.1 Présentation du problème

Dans ce cas, le problème se présente sous la forme suivante :

$$T^* = \arg\{\min_T J\} \quad (4.16)$$

où :

$$J = t_f$$

soumis aux contraintes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{dx_i}{dt} = f_i(x, T, t) & i = 1, \dots, 5 \quad \text{équations d'état (cf. eq. (4.5) à (4.15))} \\ x_1(t_0) = M_0 & \\ x_i(t_0) = 0 & i = 2, \dots, 5 \quad \text{conditions initiales} \\ 1 - \frac{x_1(t_f)}{M_0} = X_f & \\ M_M \cdot \frac{x_4(t_f)}{x_3(t_f)} = \overline{M}_{nf} & \\ \text{ou} & \\ M_M \cdot \frac{x_5(t_f)}{x_4(t_f)} = \overline{M}_{wf} & \text{contraintes à } t_f \end{array} \right.$$

Comme dans cette partie de l'étude, l'on recherche le profil isotherme optimal, la température T constante est donc un paramètre de commande (du type de q , cf. problème (3.1)).

Il est possible de se fixer la qualité du polymère final soit par la masse molaire moyenne en nombre, soit par la masse molaire moyenne en poids finales.

4.2.2 Normalisation des variables

Nous avons affaire à des variables dont les ordres de grandeur sont très différents : des concentrations (de l'ordre de 0 à 3 mol/l_w pour la concentration en monomère), un nombre de particules par unité de volume (de l'ordre de 10^{17} pour la polymérisation en émulsion), des moments de distributions de masses molaires, une température (de l'ordre de 300 K), la durée de polymérisation (de plusieurs milliers de secondes)... Pour que le problème soit bien conditionné, il est donc nécessaire de normer les variables. Pour cela, nous utilisons des résultats de simulation qui permettent de connaître les ordres de grandeur des variables dans la gamme des conditions opératoires utilisées. Le changement de variables suivant sera effectué :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{1n} = x_1 \\ x_{2n} = x_2/10^{17} \\ x_{3n} = x_3/10^{-4} \\ x_{4n} = x_4 \\ x_{5n} = x_5/10^5 \\ t_{fn} = t_f/10000 \\ T_n = T/300 \end{array} \right.$$

4.2.3 Domaine de recherche

Il est nécessaire de se fixer des limites de recherche pour les variables d'état :

$$0 \leq x_{1n} \leq M_0$$

$$0 \leq x_{2n}, x_{3n}, x_{4n}, x_{5n} \leq 100$$

La limite supérieure de recherche peut être assez largement surestimée, car les variables d'état seront contraintes par ailleurs par les équations d'état.

De même, il faut se fixer une limite supérieure pour le temps final :

$$0 \leq t_{fn} \leq 100$$

Les limites de recherche pour la température T seront fixées par les limites physiques de l'installation utilisée. Dans notre cas, la température maximale que l'on peut atteindre est de 70°C. Par ailleurs, pour avoir une vitesse réactionnelle suffisante, une température supérieure à 40°C sera imposée. D'où le domaine de recherche :

$$40^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C} \text{ soit } 1,043 \leq T_n \leq 1,144$$

4.2.4 Initialisation

Le problème est initialisé à partir des valeurs des variables obtenues lors d'une réaction à la température moyenne de 55°C. Pour cela, le système des variables d'état est intégré par une méthode de Runge et Kutta pour une température constante de 55°C. On repère le temps t_f au bout duquel la conversion est égale à X_f . Puis les valeurs des variables aux points de collocation sont relevées et sont utilisées pour l'initialisation du problème d'optimisation.

4.2.5 Résultats

Dans le cas de la recherche d'un fonctionnement isotherme optimal, nous n'utiliserons pas la collocation sur des éléments finis, mais un nombre suffisant de points de collocation sera simplement choisi.

La qualité de la résolution du système d'équations par collocation orthogonale peut être appréciée à l'aide d'une intégration par une méthode de Runge et Kutta réalisée a posteriori à partir de la valeur de la température optimale trouvée par l'algorithme d'optimisation. Il suffit de comparer les profils des états obtenus avec l'interpolation et ceux obtenus par l'intégration classique.

Dans un premier temps, pour des contraintes données sur la conversion et la masse molaire moyenne en nombre finales, un nombre de points de collocation croissant a été employé afin de déterminer une valeur de NC convenable. Puis la conversion finale a été fixée, et les résultats pour différentes valeurs de \overline{M}_{nf} et \overline{M}_{wf} ont été comparés. Enfin, pour une valeur donnée de la masse molaire moyenne en nombre finale, différentes contraintes sur la conversion finale ont été imposées.

Influence du nombre de points de collocation

La conversion finale X_f est fixée à 60%, la masse molaire moyenne en nombre finale \overline{M}_{nf} à 3.10⁶ g/mol. Un nombre croissant de points de collocation a été utilisé jusqu'à ce que l'on obtienne une bonne adéquation entre les profils interpolés et intégrés.

Les résultats obtenus pour NC variant de 4 à 6 sont présentés dans le tableau 4.1, où sont reportées les valeurs de la température optimale T^* trouvée, du critère t_f , ainsi que les valeurs de X_f , \overline{M}_{nf} et I_{pf} calculées par intégration et qui seraient celles obtenues en réalité, à condition que le modèle soit parfait.

NC	$T^*(K)$	$t_f(s)$	X_f (int.)	$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6} (g/mol)$ (int.)	I_{pf} (int.)
4	322,29	10548	0,5893	2,9791	2,0137
5	322,21	10771	0,5969	2,9941	2,0136
6	322,18	10839	0,5989	3,0000	2,0136

TAB. 4.1: Optimisations pour NC variable - $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3 \cdot 10^6$ g/mol

Les figures C.1 à C.6 en annexe C et les figures 4.1 à 4.3 présentent la comparaison entre les valeurs de la conversion, du nombre de particules et de la masse molaire moyenne en nombre obtenues par l'algorithme d'optimisation (valeurs aux points de collocation et interpolées) et les valeurs obtenues après intégration des équations d'état par une méthode de Runge et Kutta. La qualité de l'interpolation s'améliore au fur et à mesure que le nombre de points de collocation augmente.

Un nombre NC de points de collocation égal à 6 permet d'obtenir dans ce cas une adéquation très correcte entre les résultats de l'algorithme d'optimisation et une intégration par une méthode de Runge et Kutta.

Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale

La valeur de X_f reste fixée à 60% et les résultats obtenus pour quatre valeurs différentes de \overline{M}_{nf} sont comparés : $\overline{M}_{nf} = 1 \cdot 10^6, 1,5 \cdot 10^6, 2 \cdot 10^6, 3 \cdot 10^6$ g/mol. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.2. Ils sont cohérents puisque la température de réaction doit être d'autant plus élevée que l'on veut former un polymère de masse molaire faible. Ce faisant, pour obtenir la même conversion, la durée de la réaction est bien sûr plus faible.

$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6} (g/mol)$	$T^*(K)$	$t_f(s)$	X_f (int.)	$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6} (g/mol)$ (int.)	I_{pf} (int.)
1	337,45	3776	0,5989	0,9991	2,0157
1,5	331,63	5643	0,6050	1,5059	2,0161
2	327,65	7413	0,6039	2,0063	2,0151
3	322,18	10839	0,5989	3,0000	2,0136

TAB. 4.2: Optimisations pour \overline{M}_{nf} variable - $X_f = 60\%$

Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en poids finale

La valeur de X_f reste fixée à 60%. Cette fois la masse molaire moyenne en nombre finale est libre, et c'est la masse molaire moyenne en poids qui est choisie comme contrainte à t_f . Les résultats obtenus pour trois valeurs différentes de \overline{M}_{wf} ($\overline{M}_{wf} = 4 \cdot 10^6, 5 \cdot 10^6, 7 \cdot 10^6$ g/mol) sont comparés dans le tableau 4.3. Ils vont dans le même sens que ceux obtenus pour \overline{M}_{nf} variable, c'est-à-dire plus la masse molaire souhaitée est faible, plus la température doit être élevée.

Influence de la contrainte sur la conversion finale

Les résultats sont présentés pour une même contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale : $\overline{M}_{nf} = 3 \cdot 10^6$ g/mol, et pour trois valeurs de la contrainte sur la

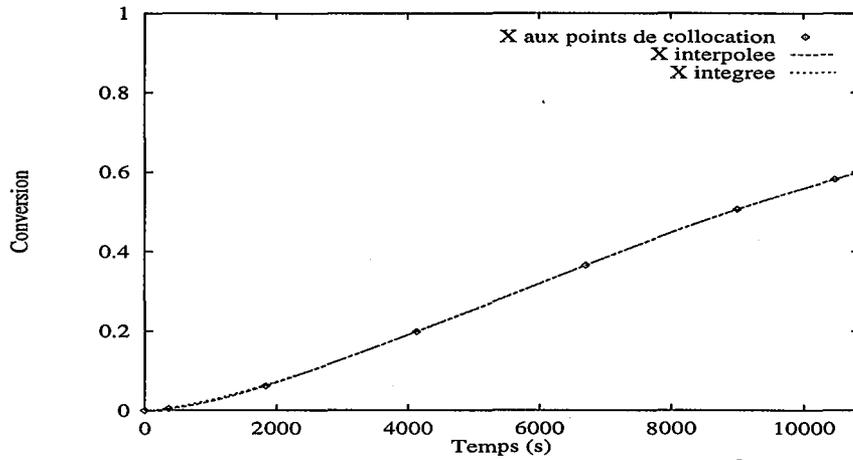


FIG. 4.1: Conversion pour NC=6 - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\bar{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

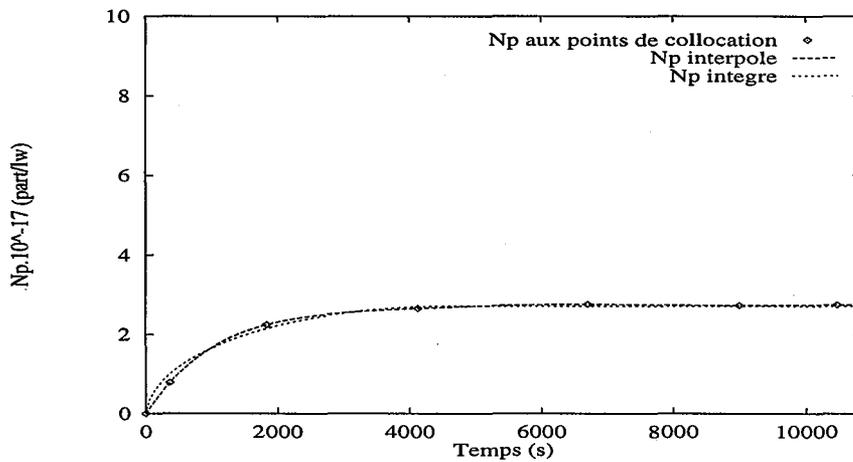


FIG. 4.2: Nombre de particules N_p pour NC=6 - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\bar{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

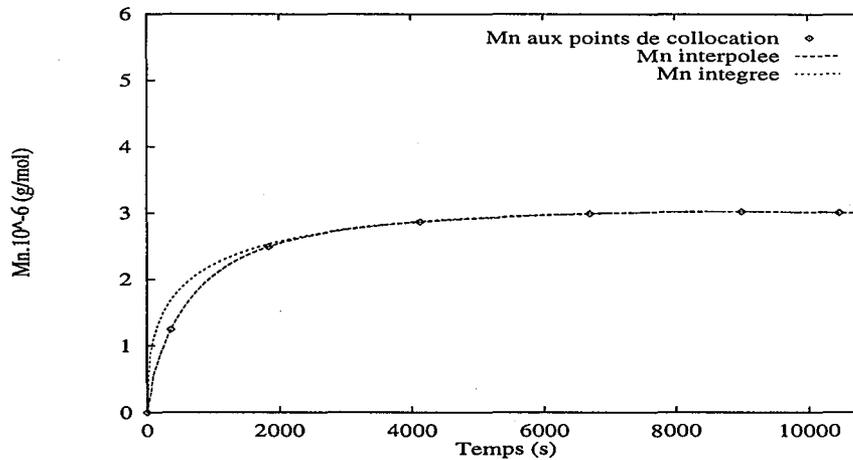


FIG. 4.3: Masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n pour NC=6 - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\bar{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

$\overline{M}_{wf} \cdot 10^{-6} (\text{g/mol})$	$T^*(\text{K})$	$t_f(\text{s})$	$X_f (\text{int.})$	$\overline{M}_{wf} \cdot 10^{-6} (\text{g/mol}) (\text{int.})$	$I_{pf} (\text{int.})$
4	327,78	7350	0,6042	4,0049	2,0151
5	324,76	9041	0,6011	4,9932	2,0143
7	320,23	12480	0,5981	6,9836	2,0129

 TAB. 4.3: Optimisations pour \overline{M}_{wf} variable - $X_f = 60\%$

conversion finale : $X_f = 60, 70, 80\%$ (tableau 4.4). Ils montrent que la conversion finale n'a quasiment pas d'influence sur la température optimale. La température à imposer dépend donc uniquement de la masse molaire souhaitée. En revanche, la durée de la réaction est, bien entendu, d'autant plus importante que la conversion souhaitée est élevée.

X_f	$T^*(\text{K})$	$t_f(\text{s})$	$X_f (\text{int.})$	$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6} (\text{g/mol}) (\text{int.})$	$I_{pf} (\text{int.})$
0,6	322,18	10839	0,5989	3,0000	2,0136
0,7	321,89	13665	0,7014	3,0033	2,0164
0,8	321,52	17220	0,8023	2,8902	2,0319

 TAB. 4.4: Optimisations pour X_f variable - $\overline{M}_{nf} = 3.10^6 \text{ g/mol}$

4.3 Recherche d'un profil de température optimal

4.3.1 Présentation du problème

Par rapport au cas traité précédemment, la température devient une variable de commande (de type $u(t)$), et non plus un paramètre de commande. Le problème se présente ainsi :

$$T^*(t) = \arg\{\min_{T(t)} J\} \quad (4.17)$$

où :

$$J = t_f$$

soumis aux contraintes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_i}{dt} = f_i(x, T(t), t) \quad i = 1, \dots, 5 \quad \text{modèle dans l'espace d'état} \\ x_1(t_0) = M_o \\ x_i(t_0) = 0 \quad i = 2, \dots, 5 \quad \text{conditions initiales} \\ 1 - \frac{x_1(t_f)}{M_o} = X_f \\ M_M \frac{x_4(t_f)}{x_3(t_f)} = \overline{M}_{nf} \\ \text{ou} \\ M_M \frac{x_4(t_f)}{x_3(t_f)} = \overline{M}_{wf} \end{array} \right. \quad \text{contraintes à } t_f$$

Les variables seront normées de la même façon que dans le cas de la recherche d'une température optimale constante. Le domaine de recherche pour les variables d'état, le temps final et la température sera le même.

4.3.2 Recherche sans introduction d'éléments finis

Le problème doit être initialisé avec soin. L'initialisation du profil de température correspond à une température constante égale à la température optimale obtenue pour les mêmes contraintes sur la conversion et la masse molaire finales. Les valeurs des états aux points de collocation correspondent aux valeurs obtenues lors d'une intégration du système par une méthode de Runge et Kutta à cette température.

Un nombre croissant de points de collocation a été employé. Les figures 4.4 et 4.5 présentent les profils de température obtenus pour 7, 8, 9 (figure 4.4) et 10 et 11 (figure 4.5) points de collocation. La tendance à l'oscillation diminue quand le nombre de points de collocation augmente, mais persiste cependant.

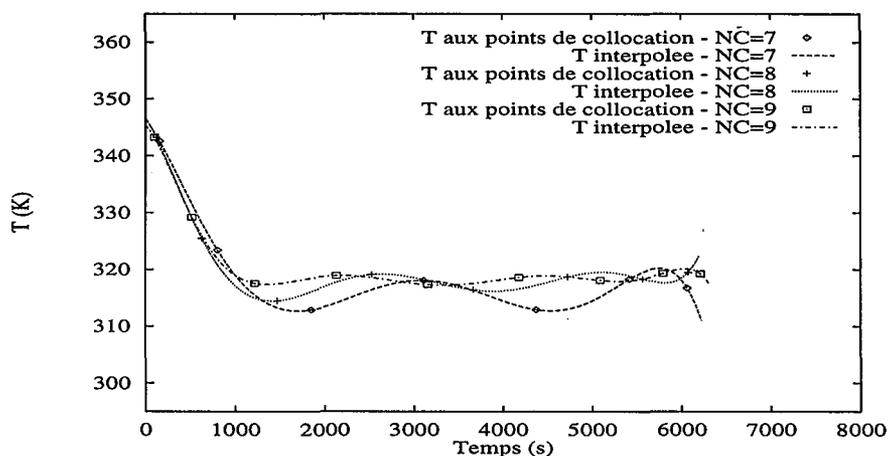


FIG. 4.4: Profils de température pour NC variant de 7 à 9 - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

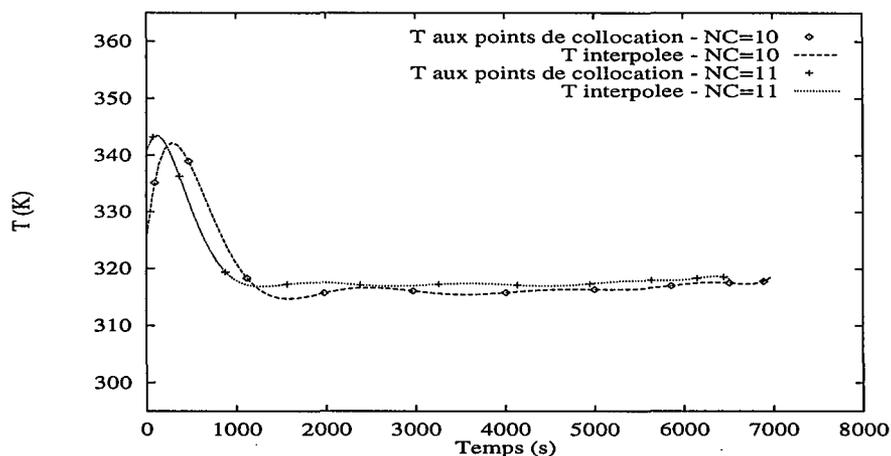


FIG. 4.5: Profils de température pour NC variant de 10 à 11 - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

A ce stade, étant donné l'allure des profils obtenus (décroissance très importante de la température peu après le début de la réaction puis stabilisation), il semble intéressant de s'orienter vers la recherche d'une variable de commande discontinue. En effet, la cinétique

des réactions de polymérisation en émulsion est différente d'une étape à l'autre (nucléation, croissance des particules et épuisement en monomère), et l'on peut s'attendre à des discontinuités du profil de commande optimal entre chacune des trois étapes.

4.3.3 Recherche de profils discontinus de température

La collocation orthogonale sur des éléments finis est utilisée afin de permettre la discontinuité du profil de commande.

Le nombre d'éléments finis NE est choisi égal à 3, correspondant aux trois étapes cinétiques de la polymérisation en émulsion.

L'initialisation est la même que dans le cas précédent, c'est-à-dire que le profil de température est isotherme, et correspond à la température constante optimale. Les états sont initialisés à partir d'une intégration du système d'équations différentielles par une méthode de Runge et Kutta. L'initialisation de la position des noeuds correspond à la transition étape 1 - étape 2, caractérisée par un nombre de particules devenant constant, et à la transition étape 2 - étape 3, signalée par une conversion égale à la conversion X_c (cf. 1ère partie).

Le nombre de points de collocation est augmenté jusqu'à obtenir une bonne adéquation entre les profils interpolés et intégrés des états. Les figures 4.6, 4.7, et 4.8 comparent les profils interpolés et intégrés de conversion, de nombre de particules et de masse molaire moyenne en nombre dans le cas des contraintes finales $X_f = 60\%$ et $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol et pour $NC = 2$. Un nombre de points de collocation par élément fini égal à 2 permet donc dans ce cas d'obtenir une bonne adéquation entre les deux types de profils.

Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale

Les profils optimaux de température pour une même contrainte sur la conversion finale $X_f = 60\%$ et pour quatre valeurs différentes de la contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale $\overline{M}_{nf} = 1; 1,5; 2; 3.10^6$ g/mol sont présentés sur la figure 4.9.

Le profil optimal correspond à une température égale à la température maximale pendant l'étape de nucléation (durant cette période, la contrainte correspondant à la température maximale est active). Il présente une discontinuité à la fin de l'étape 1. La température est ensuite quasiment constante et sa valeur dépend de la contrainte imposée sur la masse molaire finale.

Pendant l'étape 1, une haute température permet la formation d'un maximum de particules et conduit à une réduction de la durée de la réaction. En effet, la vitesse de polymérisation est directement proportionnelle au nombre de particules. Ensuite, pendant les étapes 2 et 3, la température va dépendre de la contrainte sur la masse molaire finale. Elle est d'autant plus faible que la masse molaire finale souhaitée est importante. La durée de la réaction va en conséquence être d'autant plus longue que la masse molaire souhaitée est grande : 3036 s pour $\overline{M}_{nf} = 1.10^6$ g/mol, 3805 s pour $\overline{M}_{nf} = 1,5.10^6$ g/mol, 4595 s pour $\overline{M}_{nf} = 2.10^6$ g/mol, 6335 s pour $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol.

Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en poids finale

La figure 4.10 présente les profils de température optimaux pour une même contrainte sur la conversion finale : $X_f = 60\%$ et pour trois valeurs différentes de la contrainte sur la masse molaire moyenne en poids finale $\overline{M}_{wf} = 4; 5; 7.10^6$ g/mol. L'allure des profils

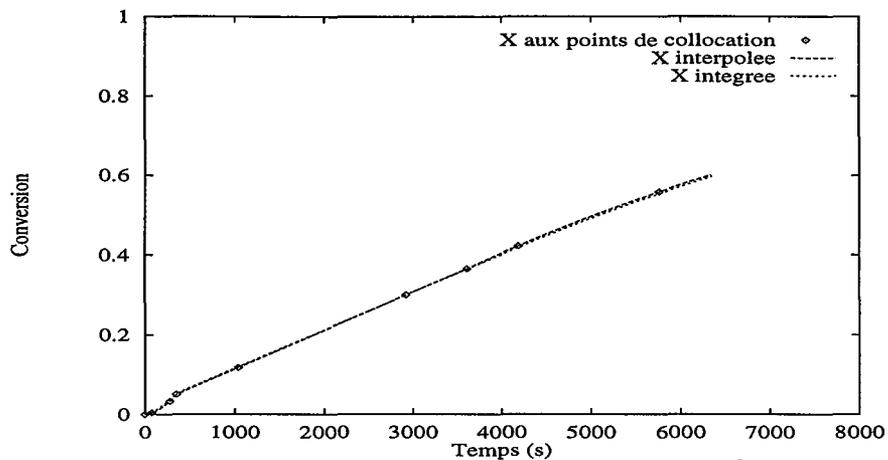


FIG. 4.6: Conversion pour NC=2 - Profil de température discontinu - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

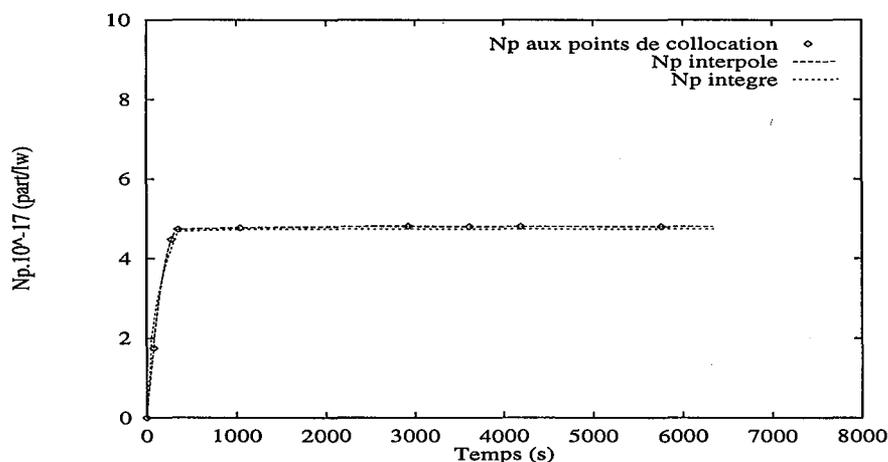


FIG. 4.7: Nombre de particules N_p pour NC=2 - Profil de température discontinu - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

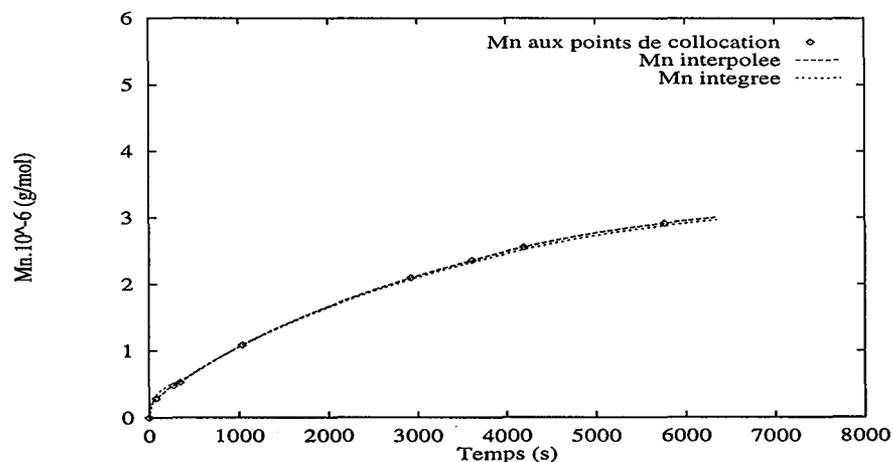


FIG. 4.8: Masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n pour NC=2 - Profil de température discontinu - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

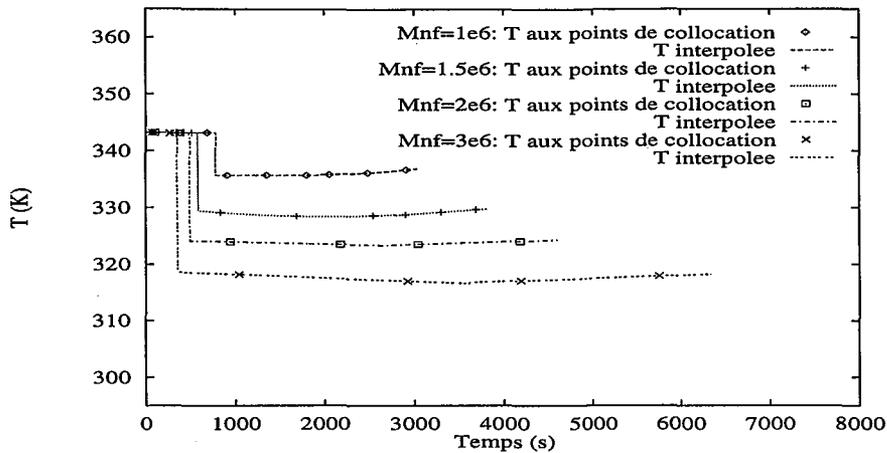


FIG. 4.9: Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale sur les profils de température discontinus optimaux - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\bar{M}_{nf} = 1; 1,5; 2; 3 \cdot 10^6$ g/mol

observés est la même que dans le cas où l'on contraint \bar{M}_{nf} : une température égale à la température maximale pendant la nucléation, puis quasiment constante et dépendant de la contrainte sur la masse finale.

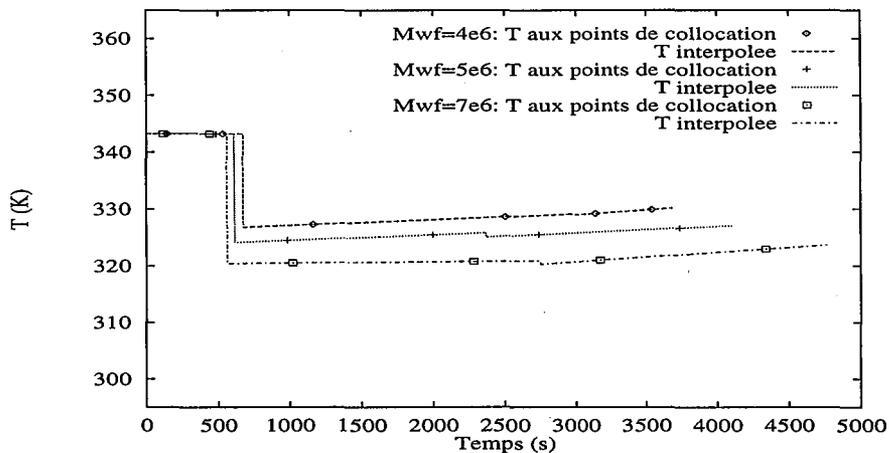


FIG. 4.10: Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en poids finale sur les profils de température discontinus optimaux - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\bar{M}_{wf} = 4; 5; 7 \cdot 10^6$ g/mol

Influence de la contrainte sur la conversion finale

La figure 4.11 présente les profils de température pour une même contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale $\bar{M}_{nf} = 3 \cdot 10^6$ g/mol et trois valeurs différentes de la contrainte sur la conversion finale $X_f = 60; 70; 80\%$. L'allure du profil observé est la même, les températures sont sensiblement égales, seule la durée de la réaction est influencée par la conversion souhaitée : 6335 s pour $X_f = 60\%$, 7550 s pour $X_f = 70\%$, 9285 s pour $X_f = 80\%$.

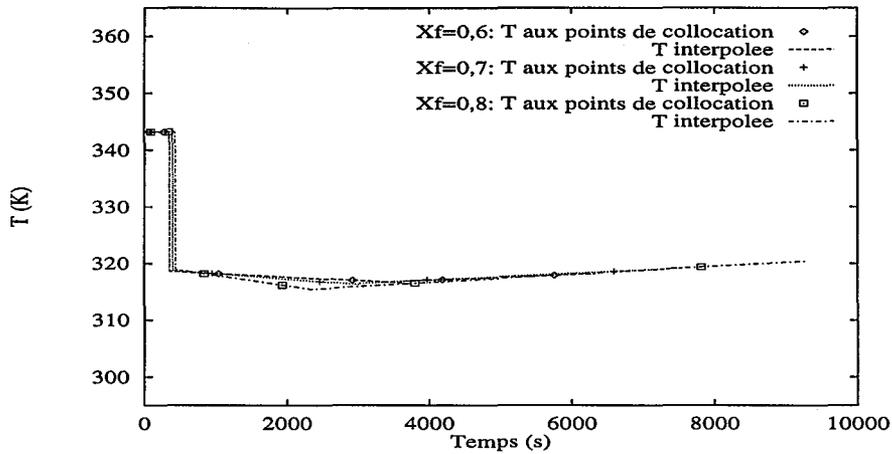


FIG. 4.11: Influence de la contrainte sur la conversion finale sur les profils de température discontinus optimaux - Contraintes à t_f : $X_f = 60; 70; 80\%$, $\bar{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

Remarques et conclusion

Dans tous les cas considérés, la position du premier noeud, qui est incluse dans le processus d'optimisation, correspond à la fin de l'étape de nucléation, c'est-à-dire à un nombre de particules qui cesse d'augmenter pour devenir constant. Par contre, la position du second noeud ne correspond pas exactement à une conversion égale à X_c . En effet, il n'y a pas de modification importante du profil optimal de température entre les étapes 2 et 3, comme cela peut être observé entre les étapes 1 et 2. Trois éléments finis sont cependant conservés car ils permettent une meilleure intégration du système d'équations différentielles.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.5. Les valeurs de la conversion, des masses molaires moyennes en nombre et en poids et de l'indice de polydispersité obtenues par une intégration a posteriori du système sont présentées. Les valeurs du critère t_f y sont par ailleurs comparées au meilleur résultat à commande constante : t_f^{iso} , obtenu pour un profil de température isotherme ($T = T_{iso}^*$), et permettant d'aboutir aux mêmes spécifications de conversion et de masse molaire. La durée de réaction est, pour les cas étudiés, réduite de 20 à 60% environ. Le gain de productivité est donc important. Cependant le profil de température obtenu n'est pas réalisable pratiquement puisqu'il implique une diminution instantanée de la température à la fin de l'étape de nucléation.

X_f	$\bar{M}_{nf} \cdot 10^{-6}$ (g/mol)	$\bar{M}_{wf} \cdot 10^{-6}$ (g/mol)	t_f (s)	t_f/t_f^{iso}	X_f (int.)	\bar{M}_{nf} (int.) $\cdot 10^{-6}$ (g/mol)	\bar{M}_{wf} (int.) $\cdot 10^{-6}$ (g/mol)	I_{pf} (int.)
0,6	1	/	3036	0,804	0,5961	0,9962	2,1968	2,2052
0,6	1,5	/	3805	0,674	0,5969	1,4933	3,8518	2,5793
0,6	2	/	4595	0,620	0,5933	1,9793	5,7946	2,9276
0,6	3	/	6335	0,584	0,5952	2,9644	9,6542	3,2567
0,6	/	4	3688	0,502	0,5893	1,4435	3,9210	2,7163
0,6	/	5	4103	0,454	0,5931	1,6748	4,9212	2,9384
0,6	/	7	4765	0,382	0,5936	2,0327	6,8992	3,3941
0,7	3	/	7550	0,552	0,6927	2,9554	9,5389	3,2276
0,8	3	/	9285	0,539	0,7885	2,9675	9,5620	3,2222

TAB. 4.5: Résultats de l'optimisation dans le cas d'un profil de commande discontinu

4.3.4 Recherche d'un profil de température avec contrainte sur la vitesse de refroidissement

Afin de déterminer un profil de température réalisable, il faut imposer une contrainte sur la dérivée temporelle de la température. Cette contrainte correspondra à la vitesse maximale de refroidissement du réacteur.

Pour ce faire, il est nécessaire d'imposer la continuité des variables de commande entre deux éléments finis :

$$u_{NC-1}^i(\alpha_i) = u_{NC-1}^{i-1}(\alpha_i) \quad ; \quad i = 2, \dots, NE \quad (4.18)$$

En chaque point de collocation, la dérivée de la température doit par ailleurs être inférieure en valeur absolue à la vitesse de refroidissement maximale possible avec l'installation utilisée :

$$\left| \sum_{j=1}^{NC} b_{ij} \dot{\Psi}_{ij}(\tau_{il}) \right| \leq |t_f \cdot V_{refmax}| \quad ; \quad l = 1, \dots, NC \quad ; \quad i = 1, \dots, NE \quad (4.19)$$

où $\dot{\Psi}_{ij}(\tau_{il})$ est donné par :

$$\dot{\Psi}_{ij}(\tau_{il}) = \frac{\dot{\Psi}_j(\tau_l)}{\Delta\alpha_i} \quad (4.20)$$

Ici apparaît donc un nouveau type de contrainte (contrainte portant sur la dérivée temporelle de la variable de commande) par rapport au problème classique (3.1) tel qu'il a été posé au début du chapitre précédent et la méthode de collocation orthogonale permet facilement de le prendre en compte.

Par rapport au cas où l'on n'introduit pas d'éléments finis, cette technique présente l'avantage de permettre la recherche de profils de commande dont les dérivées de premier ordre sont discontinues.

L'initialisation est faite à partir des résultats de l'optimisation avec profil de température non contraint. Le nombre d'éléments finis NE est ici aussi pris égal à 3.

La vitesse de refroidissement maximale V_{refmax} , mesurée expérimentalement, est égale à : $-0,04$ K/s.

A nouveau, un nombre croissant de points de collocation a été employé afin de déterminer une valeur de NC suffisante pour que l'intégration par la méthode de collocation soit satisfaisante.

Les figures 4.12 à 4.14 comparent les profils interpolés et intégrés de conversion, de nombre de particules et de masse molaire moyenne en nombre pour les contraintes à t_f : $X_f = 60\%$ et $\bar{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol. Elles montrent que, dans ce cas, un nombre de points de collocation par élément fini égal à 7 permet une bonne intégration du système d'équations différentielles par la méthode de collocation orthogonale.

Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale

L'influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale peut être appréciée sur la figure 4.15 qui compare les profils optimaux de température pour $X_f = 60\%$ et quatre valeurs différentes de \bar{M}_{nf} : 1; 1,5; 2 et 3.10^6 g/mol.

Le profil optimal de température peut être décrit comme suit :

- dans un premier temps, une température constante et égale à la température maximale

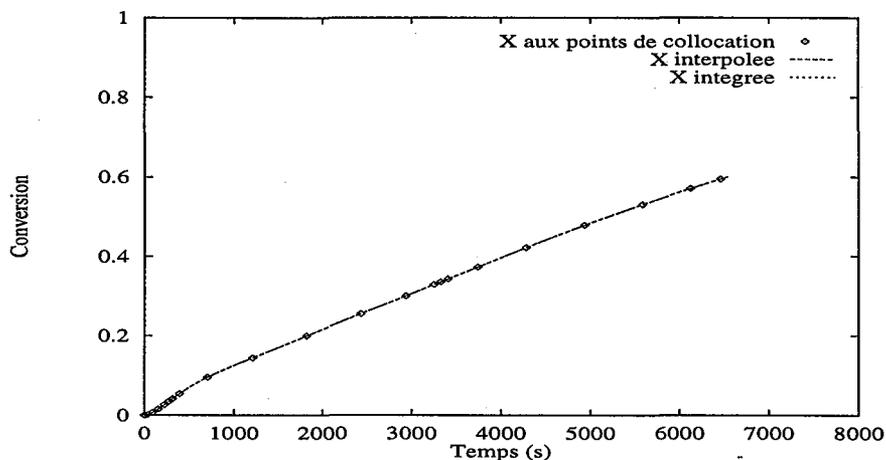


FIG. 4.12: Conversion pour $NC=7$ avec contrainte sur le profil de température - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

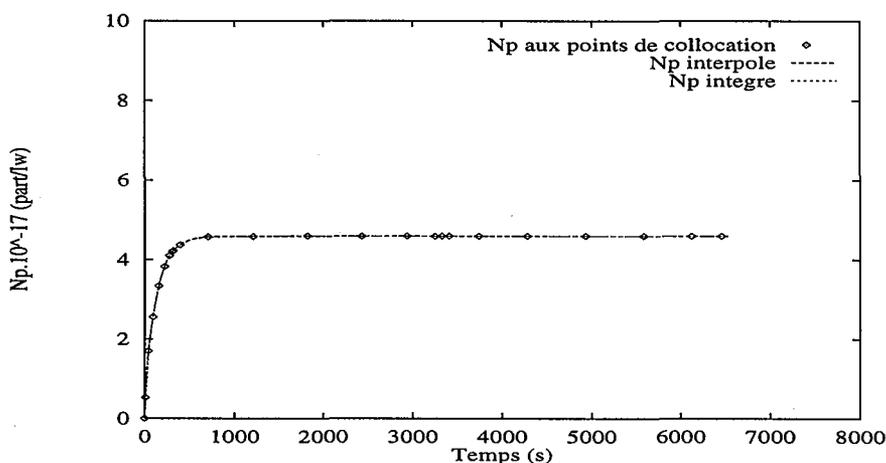


FIG. 4.13: Nombre de particules N_p pour $NC=7$ avec contrainte sur le profil de température - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

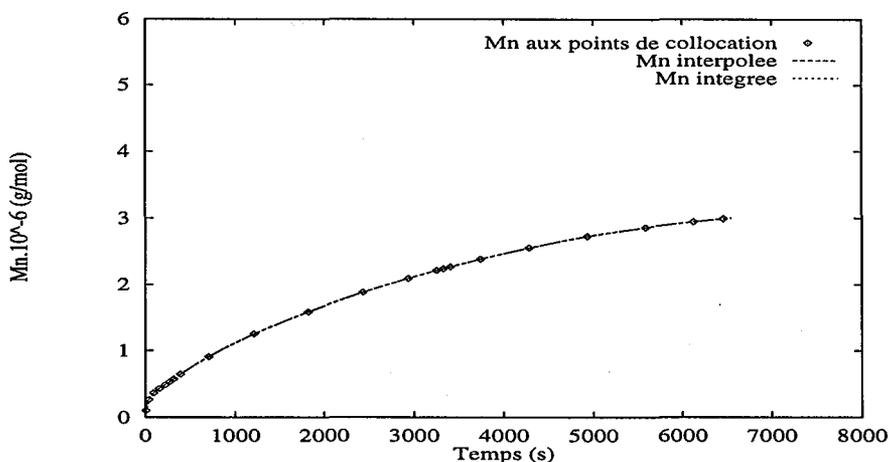


FIG. 4.14: Masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n pour $NC=7$ avec contrainte sur le profil de température - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

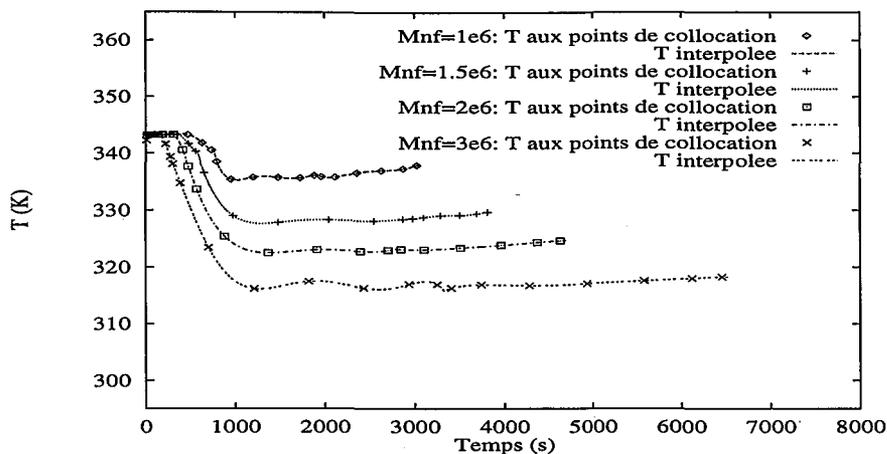


FIG. 4.15: Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale sur les profils de température optimaux - Contrainte sur la vitesse de refroidissement - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 1; 1,5; 2; 3.10^6$ g/mol

autorisée pour l'installation,

- dans un deuxième temps, une température qui diminue à une vitesse correspondant à la vitesse de refroidissement maximale,
- enfin, une température quasiment constante et qui dépend de la masse molaire moyenne en nombre finale souhaitée.

Comme dans le cas non contraint, un nombre maximal de particules est tout d'abord formé afin de réduire la durée du batch. Mais étant donné la contrainte existant sur la température, celle-ci ne peut plus être réduite instantanément à la fin de l'étape de nucléation. La température maximale ne peut donc pas être maintenue tout au long de la première étape. La température commence donc à décroître à la fin de l'étape de nucléation et continue au début de l'étape 2. La contrainte sur la dérivée de la température est alors saturée. Finalement, comme dans le cas précédent, la température reste quasiment constante et est d'autant plus faible que la masse molaire souhaitée est élevée. La durée de la réaction est donc à nouveau d'autant plus longue que la masse molaire souhaitée est élevée.

Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en poids finale

La figure 4.16 présente les profils de température optimaux pour une même contrainte sur la conversion finale : $X_f = 60\%$ et pour trois valeurs différentes de la contrainte sur la masse molaire moyenne en poids finale $\overline{M}_{wf} = 4; 5; 7.10^6$ g/mol. Les profils optimaux peuvent être décrits de façon similaire au cas où la contrainte finale porte sur la masse molaire moyenne en nombre finale \overline{M}_{nf} .

Influence de la contrainte sur la conversion finale

Une même contrainte sur la masse molaire moyenne en nombre finale ($\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol), et trois contraintes différentes (60, 70, 80%) sur la conversion finale sont imposées. Ici encore, la contrainte sur la conversion finale n'a pas d'influence sur l'allure du profil, mais uniquement sur la durée de la réaction (figure 4.17).

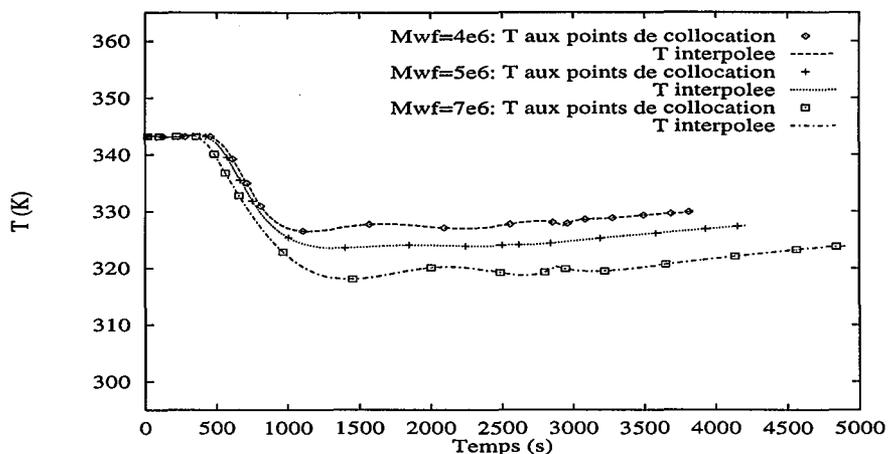


FIG. 4.16: Influence de la contrainte sur la masse molaire moyenne en poids finale sur les profils de température optimaux - Contrainte sur la vitesse de refroidissement - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{wf} = 4; 5; 7 \cdot 10^6$ g/mol

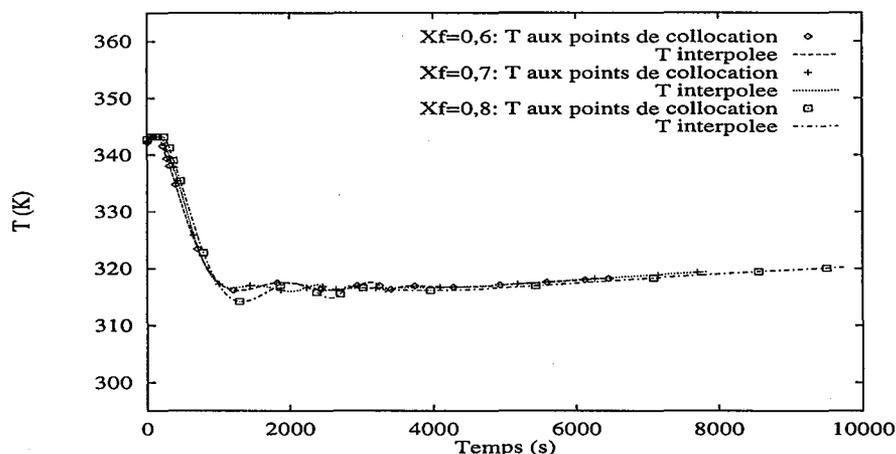


FIG. 4.17: Influence de la contrainte sur la conversion finale sur les profils de température optimaux - Contrainte sur la vitesse de refroidissement - Contraintes à t_f : $X_f = 60; 70; 80\%$, $\overline{M}_{nf} = 3 \cdot 10^6$ g/mol

Influence de la contrainte sur la vitesse maximale de refroidissement

Différentes contraintes sur la vitesse maximale de refroidissement ont été imposées : $V_{refmax} = -0,04; -0,01; -0,005$ K/s, pour les mêmes contraintes sur la qualité finale du polymère : $X_f = 60\%$ et $\overline{M}_{nf} = 3 \cdot 10^6$ g/mol. Les profils correspondants sont présentés sur la figure 4.18. Ils montrent que lorsque la contrainte sur la vitesse de refroidissement est plus forte, le profil optimal ne commence plus par un palier à la température maximale mais par une température d'autant plus basse que la capacité de refroidissement est faible. La pente de la phase de diminution de la température est fonction de la contrainte imposée.

Remarques et conclusion

La position du premier noeud correspond toujours à la fin de l'étape de nucléation, par contre ici encore la position de la seconde discontinuité est variable, mais reste cependant

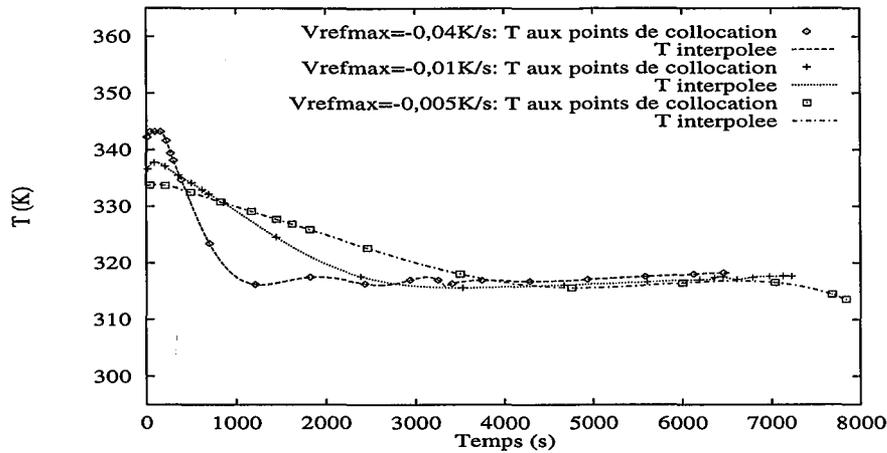


FIG. 4.18: Influence de différentes contraintes sur la vitesse de refroidissement sur les profils de température optimaux - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

proche de la conversion critique.

Le tableau 4.6 résume les résultats obtenus dans le cas où le profil de température est contraint. En particulier, la durée de la réaction est comparée à celle de l'opération isotherme conduisant aux mêmes spécifications. L'amélioration de la productivité est très importante par rapport à un réacteur isotherme : de l'ordre de 20 à 60%. D'autre part, le profil de température est maintenant réalisable pratiquement. A titre de comparaison, la figure 4.19 présente les profils de conversion lors d'une opération isotherme et lors de la réaction menée avec le profil de température optimal dans le cas où les contraintes finales sont : $X_f = 60\%$ et $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol.

X_f	$\overline{M}_{nf} 10^{-6}$ (g/mol)	$\overline{M}_{wf} 10^{-6}$ (g/mol)	V_{refmax} (K/s)	t_f (s)	t_f/t_f^{iso}	X_f (int.)	\overline{M}_{nf} (int.) 10^{-6} (g/mol)	\overline{M}_{wf} (int.) 10^{-6} (g/mol)	I_{pf} (int.)
0,6	1	/	-0,04	3067	0,812	0,5994	0,9993	2,1752	2,1767
0,6	1,5	/	-0,04	3846	0,682	0,5997	1,4984	3,8317	2,5572
0,6	2	/	-0,04	4695	0,633	0,5997	1,9984	5,7406	2,8726
0,6	3	/	-0,04	6541	0,603	0,5996	2,9990	9,4289	3,1444
0,6	/	4	-0,04	3843	0,523	0,5992	1,5031	3,9943	2,6574
0,6	/	5	-0,04	4208	0,465	0,5996	1,7063	4,9953	2,9276
0,6	/	7	-0,04	4908	0,393	0,5997	2,0758	6,9948	3,3697
0,7	3	/	-0,04	7844	0,574	0,6993	2,9980	9,3626	3,1229
0,8	3	/	-0,04	9739	0,566	0,7991	2,9982	9,4059	3,1372
0,6	3	/	-0,01	7247	0,669	0,5990	2,9966	8,6090	2,8729
0,6	3	/	-0,005	7836	0,723	0,5991	2,9971	7,9728	2,6602

TAB. 4.6: Résultats de l'optimisation dans le cas d'un profil de commande contraint

4.3.5 Minimisation du temps de réaction et de la polydispersité

Les tableaux 4.5 et 4.6 montrent que le profil de température optimal permettant de minimiser le temps de réaction conduit à une certaine augmentation de la polydispersité du polymère formé (entre 2,2 et 3,4 selon les cas) et donc à une relative diminution de sa qualité par rapport à un polymère synthétisé à température constante, dont la polydispersité reste très voisine de 2 (cf. paragraphe 4.2).

Il est donc intéressant de rechercher un profil de température qui minimise un critère

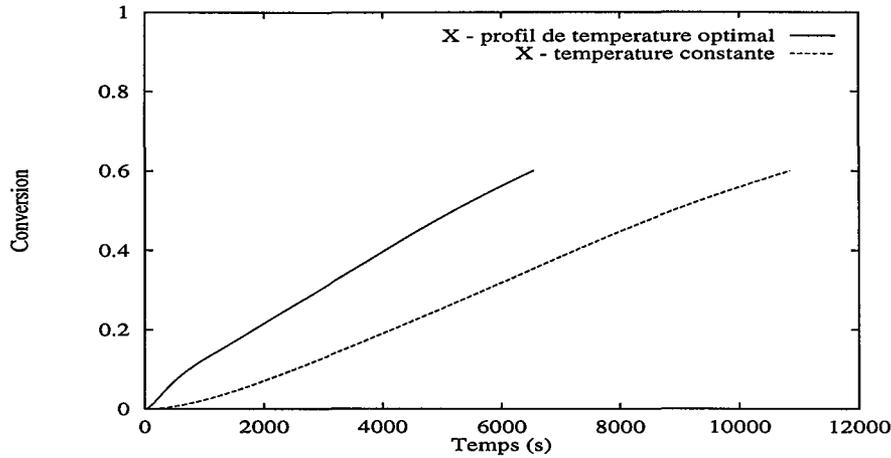


FIG. 4.19: Comparaison entre les profils de conversion obtenus pour la température isotherme optimale et le profil optimal de température

qui soit la somme pondérée du temps de réaction et de la polydispersité :

$$T^* = \arg\{\min_T J\} \quad (4.21)$$

où :

$$J = \gamma_1 t_f + \gamma_2 I_{pf}$$

Pour que chaque terme soit sensiblement de même poids, γ_1 peut être pris égal à 2, et γ_2 à 0,5.

Les résultats seront présentés pour les contraintes à t_f suivantes : $X_f = 60\%$ et $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol, trois facteurs de pondération différents pour l'indice de polydispersité : $\gamma_2 = 0,5$; 0,2 et 0,01, et ce avec ou sans contrainte sur la vitesse de refroidissement maximale (tableau 4.7, figures 4.20 et 4.21).

X_f	$\overline{M}_{nf} 10^{-6}$ (g/mol)	γ_1	γ_2	V_{refmax} (K/s)	t_f (s)	t_f/t_f^{iso}	X_f (int.)	\overline{M}_{nf} (int.) 10^{-6} (g/mol)	\overline{M}_{wf} (int.) 10^{-6} (g/mol)	I_{pf} (int.)
0,6	3	2	0,5	/	7039	0,649	0,5946	2,9411	7,1038	2,4154
0,6	3	2	0,2	/	6703	0,618	0,5964	2,9243	7,6925	2,6305
0,6	3	2	0,01	/	6336	0,585	0,5960	2,9606	9,4811	3,2024
0,6	3	2	0,5	-0,04	7082	0,653	0,5988	2,9939	7,3006	2,4372
0,6	3	2	0,2	-0,04	6748	0,623	0,6015	2,9962	8,0049	2,6676
0,6	3	2	0,01	-0,04	6552	0,604	0,6008	2,9931	9,3690	3,1228

TAB. 4.7: Résultats de l'optimisation dans le cas de la minimisation du temps de réaction et de la polydispersité

Avec un facteur de pondération de l'indice de polydispersité de 0,5, la polydispersité passe de 3,2 à 2,4 dans le cas où la vitesse de refroidissement n'est pas contrainte, et de 3,1 à 2,4 dans l'autre cas. En contrepartie, le temps de réaction est augmenté d'environ 700s dans le premier cas et d'environ 500s dans le deuxième. Le profil optimal de température ne comprend plus une diminution instantanée de la température à la fin de l'étape 1, mais diminue progressivement. Dans le cas où le facteur de pondération de l'indice de polydispersité est de 0,01, les résultats sont très voisins du cas où l'on minimise uniquement la durée de la réaction.

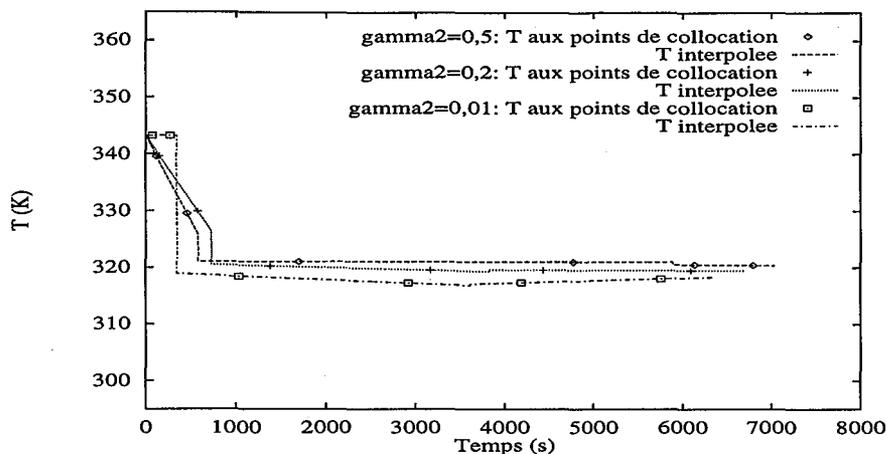


FIG. 4.20: Profils de température optimaux - Minimisation du temps de réaction et de la polydispersité - Pas de contrainte sur la vitesse de refroidissement - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

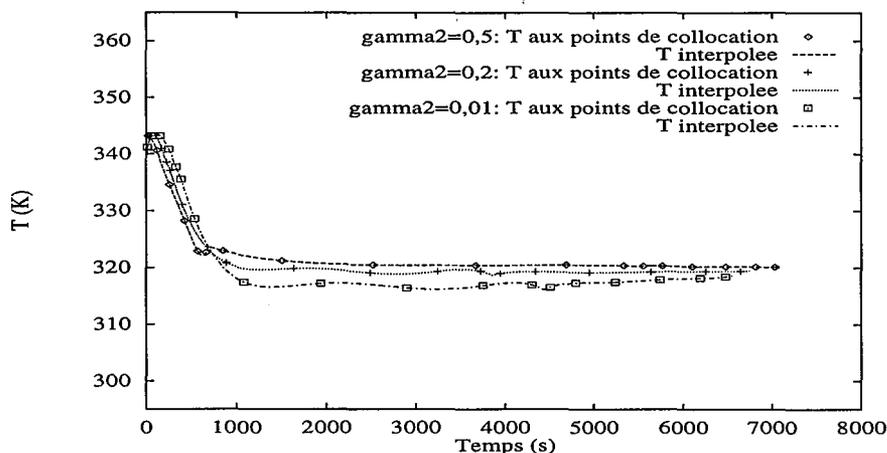


FIG. 4.21: Profils de température optimaux - Minimisation du temps de réaction et de la polydispersité - Contrainte sur la vitesse de refroidissement - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

Conclusion

Cette partie a permis, sur la base du modèle cinétique précédemment développé, de déterminer des profils optimaux de température pour le réacteur de polymérisation considéré, en utilisant la technique de collocation orthogonale. Ces profils permettent d'améliorer de façon conséquente la productivité en minimisant la durée de la réaction, tout en respectant des critères de qualité du polymère et en tenant compte des limites de refroidissement d'une installation réelle. Les résultats obtenus sont originaux et montrent que pour minimiser la durée de l'opération discontinue lors d'une polymérisation en émulsion, il est nécessaire de former un maximum de particules pendant l'étape de nucléation en imposant une température maximale. Dans la seconde partie de la polymérisation, il est nécessaire de diminuer la température du réacteur si l'on souhaite contrôler la masse molaire du polymère final.

Il s'agit ensuite d'utiliser une technique de commande adaptée de manière à poursuivre ces trajectoires optimales. L'inconvénient provient du fait qu'elles sont sous-optimales : elles supposent en effet que le modèle est parfait, qu'il n'y a pas de perturbation et que les conditions initiales sont connues exactement, ce qui est impossible en pratique. En toute rigueur, en présence d'erreurs de modèle et de perturbations, une nouvelle trajectoire optimale devrait être recalculée chaque fois que l'on dispose d'une nouvelle mesure et/ou de son estimation (Kozub et Mac Gregor, 1992a). Toutefois, en présence d'erreurs de modèle ou de perturbations peu importantes, même si le profil calculé est sous-optimal, il permettra quand même une augmentation significative de la productivité.

Troisième partie

Commande non linéaire et observation d'état

Introduction

De nombreux procédés chimiques présentent un comportement non linéaire (réacteurs chimiques exothermiques, réacteurs biologiques, systèmes de régulation de pH, colonnes à distiller...). Classiquement, leur commande se faisait à partir d'un modèle linéaire obtenu par linéarisation autour d'un point de fonctionnement. Mais dans le cas de procédés discontinus ou semi-continus fortement non linéaires, dans le cas de la poursuite de profils optimaux pour des procédés discontinus, ou dans le cas du démarrage de procédés continus, la commande linéaire classique peut s'avérer inefficace (problèmes de stabilité et/ou de performance).

Récemment, des progrès importants ont été réalisés dans le domaine de la commande non linéaire, fournissant une solution au problème du contrôle de tels systèmes, à condition de disposer d'un modèle de connaissance du procédé. Ces techniques ont notamment pu être appliquées avec succès en génie des procédés : commande non linéaire géométrique de réacteurs chimiques (Abidi, 1994; Corriou, 1996), de réacteurs de polymérisation (Alvarez et al., 1988, 1990, 1994; Adebekun et Schork, 1989ab; Soroush et Kravaris, 1992, 1993, 1994; Wang, 1995), de réacteurs biologiques (Corriou, 1996; Lucena, 1996)...

La commande des réacteurs de polymérisation en particulier présente plusieurs difficultés :

- il s'agit de procédés à la dynamique complexe et au comportement fortement non linéaire ;
- l'exothermicité des réactions de polymérisation est très importante et la viscosité du milieu réactionnel peut être élevée, rendant le contrôle de la température délicat ;
- la qualité du polymère synthétisé présente une grande sensibilité aux conditions opératoires ;
- il est souvent difficile de formuler le problème de commande en termes de propriétés d'usage du produit ;
- les mesures en ligne sont souvent impossibles et, quand elles sont réalisables, présentent un retard important ;
- les modèles décrivant de tels procédés utilisent souvent des paramètres dont la précision est faible et qui peuvent évoluer au cours de la réaction ;
- la présence d'impuretés, qui la plupart du temps ne peut pas être évaluée, peut avoir une grande influence sur le déroulement de la polymérisation.

La commande non linéaire offre par conséquent des possibilités intéressantes pour l'amélioration du contrôle des réacteurs de polymérisation.

Le terme "commande non linéaire" désigne toute technique de commande explicitement basée sur une représentation non linéaire du système. Embiruçu et al. (1996) distinguent deux classes différentes parmi les techniques de commande non linéaire :

- les stratégies basées sur des procédures d'optimisation (commande prédictive non linéaire utilisant un modèle du procédé),
- les stratégies basées sur la théorie de la géométrie différentielle.

Dans cette thèse, la commande non linéaire géométrique utilisant la technique de linéarisation entrée/sortie par retour d'état statique a été employée pour le contrôle en température d'un réacteur discontinu de copolymérisation en émulsion du système styrène/ α -méthylstyrène. Le calcul de la loi de commande utilise le modèle du procédé développé au cours de la première partie. Les profils optimaux calculés dans la deuxième partie deviennent les profils de consigne de la température du réacteur.

Par ailleurs, les techniques de commande par retour d'état statique nécessitent la connaissance de toutes les variables d'état. Or celles-ci sont fréquemment non mesurables en ligne. C'est pourquoi l'utilisation d'un observateur d'état s'avère indispensable. Le filtre de Kalman est l'observateur d'état le plus employé dans le domaine de la polymérisation. Il a été utilisé ici sous sa forme non linéaire : le filtre de Kalman étendu.

Cette partie comprend deux chapitres, chacun des chapitres étant divisé en deux sections. Dans la première section du chapitre 5, la technique de commande non linéaire géométrique utilisée est présentée, ainsi que les applications de la commande non linéaire aux réacteurs de polymérisation. La deuxième section de ce chapitre porte sur les résultats de la simulation de la commande du réacteur discontinu de polymérisation en émulsion du système styrène/ α -méthylstyrène. La première section du chapitre 6 est consacrée à la présentation du filtre de Kalman étendu et à son utilisation dans le domaine de la polymérisation. La deuxième section de ce chapitre traite quant à elle du couplage commande non linéaire géométrique/observation d'état du réacteur de polymérisation considéré.

Chapitre 5

Commande non linéaire géométrique

5.1 Principes généraux de la commande non linéaire géométrique

Les résultats de la géométrie différentielle ont pu être utilisés avec succès en vue de l'analyse des systèmes non linéaires et de leur contrôle. De nombreux ouvrages ont été publiés sur le sujet (Isidori, 1989; Nijmeijer et van der Schaft, 1990; Slotine et Li, 1991, Corriou, 1996). Kravaris et Kantor (1990ab), Mc Lellan (1990) et Henson et Seborg (1990) ont écrit des articles de synthèse sur la commande non linéaire géométrique, plus spécialement destinés à l'ingénieur en procédés. Bequette (1991) a proposé une synthèse sur le sujet de la commande non linéaire et a traité notamment de la commande non linéaire géométrique.

La commande non linéaire géométrique présente les avantages suivants :

- elle peut être développée de manière analogue à la commande linéaire (Kravaris et Kantor, 1990a),
- elle utilise directement un modèle de connaissance du procédé, et donc permet de tenir compte des non linéarités.

Bien que la théorie de la commande non linéaire géométrique puisse être étendue aux systèmes multivariables, la présentation ci-dessous se limite au cas d'un système non linéaire monovarié. Celui-ci peut être décrit sous la forme générale suivante dans l'espace d'état :

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x, u) \\ y = h(x) \end{cases} \quad (5.1)$$

où x est le vecteur d'état de dimension n , u l'entrée et y la sortie commandée.

En génie des procédés, les systèmes rencontrés sont le plus souvent affines par rapport à l'entrée, et s'écrivent alors de la façon suivante :

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x) + g(x)u \\ y = h(x) \end{cases} \quad (5.2)$$

où $f(x)$ est appelé champ de vecteurs de la dynamique et $g(x)$ champ de vecteurs de la commande. f , g sont des applications C^∞ , et h une fonction C^∞ .

Un champ de scalaires sur \mathbb{R}^n est une fonction réelle dont le domaine de définition est un ouvert U de \mathbb{R}^n . Pour un élément $x = (x_1, \dots, x_n)$ de U , le champ de scalaires $h(x)$ lui associe le réel $h(x_1, \dots, x_n)$. Le champ de scalaires $h(x)$ est dit de classe C^1 sur \mathbb{R}^n si toutes

les dérivées partielles $\partial h/\partial x_i$ existent et sont des fonctions continues de (x_1, \dots, x_n) . Il est de classe C^∞ sur \mathfrak{R}^n si toutes les dérivées partielles à un ordre quelconque existent et sont continues.

Un champ de vecteurs sur \mathfrak{R}^n est une fonction vectorielle dont le domaine de définition est un ouvert U de \mathfrak{R}^n . Pour un élément $x = (x_1, \dots, x_n)$ de U , le champ de vecteurs $f(x)$ lui associe le vecteur de \mathfrak{R}^n :

$$f(x_1, \dots, x_n) = \begin{pmatrix} f_1(x_1, \dots, x_n) \\ \vdots \\ f_n(x_1, \dots, x_n) \end{pmatrix}$$

Le champ de vecteurs $f(x)$ est dit de classe C^1 sur \mathfrak{R}^n , si toutes les dérivées partielles $\partial f_j/\partial x_i$ existent et sont des fonctions continues. Si toutes les dérivées partielles $\partial^k f_j/\partial x_i^k$ à un ordre arbitraire k existent et sont des fonctions continues, le champ $f(x)$ est dit de classe C^∞ sur \mathfrak{R}^n .

Les champs de vecteurs f_1, \dots, f_m sont linéairement indépendants si quel que soit x , les vecteurs $f_1(x), \dots, f_m(x)$ sont linéairement indépendants.

Les champs de scalaires h_1, \dots, h_m sont linéairement indépendants si quel que soit x , leurs gradients $dh_1(x), \dots, dh_m(x)$ sont des champs de vecteurs linéairement indépendants.

5.1.1 Notions de géométrie différentielle

Dans ce paragraphe, les principaux éléments de géométrie différentielle utilisés pour la commande non linéaire géométrique sont brièvement présentés.

Difféomorphisme et changement de coordonnées non linéaire

Soit une fonction non linéaire Φ de \mathfrak{R}^n dans \mathfrak{R}^n , définie sur un domaine U , et de la forme :

$$\begin{cases} z_1 = \phi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots \\ z_n = \phi_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{cases} \quad (5.3)$$

où $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ sont des champs de scalaires de classe C_1 définis sur U .

Une telle transformation est dite inversible au voisinage d'un point x_o si et seulement si sa matrice jacobienne $\partial\phi/\partial x$ est non singulière en x_o . Cette transformation est alors appelée difféomorphisme local, et définit un changement de coordonnées non linéaire.

Dérivée de Lie

La dérivée de Lie d'un champ de scalaires de classe C^1 $h(x)$ dans la direction d'un champ de vecteurs $f(x)$ est définie par :

$$L_f h(x) = \sum_{i=1}^n f_i(x) \frac{\partial h}{\partial x_i} \quad (5.4)$$

La notion de dérivée de Lie est très importante en commande non linéaire. Ainsi, elle intervient directement dans le calcul de la dérivée temporelle de la sortie y :

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial h}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial h}{\partial x_i} (f_i(x) + g_i(x)u) \\ &= L_f h(x) + L_g h(x)u \end{aligned} \quad (5.5)$$

La dérivée de Lie possède les propriétés suivantes, utiles pour des applications en commande :

- il s'agit d'un opérateur différentiel linéaire :

$$\begin{cases} L_f(g+h) = L_f(g) + L_f(h) \\ L_f(gh) = hL_f(g) + gL_f(h) \end{cases} \quad (5.6)$$

- l'opérateur dérivée de Lie est linéaire par rapport à son vecteur argument :

$$\begin{cases} L_{(f+g)}h = L_f h + L_g h \\ L_{(hf)}g = hL_f g \end{cases} \quad (5.7)$$

Les dérivées de Lie croisées de $h(x)$ dans la direction de deux champs de vecteurs différents $f(x)$ et $g(x)$ sont définies par :

$$\begin{aligned} L_g L_f h(x) &= \sum_{j=1}^n g_j(x) \frac{\partial (L_f h)}{\partial x_j}(x) \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \left\{ g_j(x) f_i(x) \frac{\partial^2 h}{\partial x_j \partial x_i}(x) + g_j(x) \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(x) \frac{\partial h}{\partial x_i}(x) \right\} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Les dérivées de Lie itérées de h dans la direction d'un même champ de vecteurs f sont définies par :

$$\begin{aligned} L_f^1 h(x) &= L_f h(x) = \sum_{i=1}^n f_i \frac{\partial h}{\partial x_i}(x) \\ L_f^2 h(x) &= L_f(L_f h(x)) = \sum_{i=1}^n f_i \frac{\partial (L_f h)}{\partial x_i}(x) \\ &\vdots \\ L_f^k h(x) &= L_f(L_f^{k-1} h)(x) = \sum_{i=1}^n f_i \frac{\partial (L_f^{k-1} h)}{\partial x_i}(x) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Crochets de Lie

Le crochet de Lie de deux champs de vecteurs f et g est défini par :

$$[f, g](x) = \frac{\partial g}{\partial x} f(x) - \frac{\partial f}{\partial x} g(x) \quad (5.10)$$

Le crochet de Lie possède les propriétés de bilinéarité, d'antisymétrie et vérifie l'identité de Jacobi.

Il est possible de répéter l'opération sur le crochet de Lie de g en itérant sur f . Dans ce cas, la notation suivante est utilisée :

$$ad_f^k g(x) = [f, ad_f^{k-1} g](x) \quad (5.11)$$

Ordre relatif d'un système

Considérons le système (5.2). Les champs de vecteurs $f(x)$ et $g(x)$ sont supposés C^∞ sur \mathbb{R}^n et $h(x)$ est supposé être un champ de scalaires C^∞ sur \mathbb{R}^n . Etant donné qu'un tel système ne possède pas de fonction de transfert, il n'est pas possible de définir son ordre relatif comme la différence entre les degrés des polynômes du dénominateur et du numérateur. L'ordre relatif du système (5.2) est défini comme le plus petit entier r pour lequel :

$$L_g L_f^{r-1} h(x) \neq 0 \quad (5.12)$$

(Cette définition représente une généralisation de celle des systèmes linéaires.)

Il est possible d'interpréter la notion d'ordre relatif en termes de dérivées temporelles de la sortie y . En effet :

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= L_f h(x) \\ &\vdots \\ \frac{d^{r-1}y}{dt^{r-1}} &= L_f^{r-1} h(x) \\ \frac{d^r y}{dt^r} &= L_f^r h(x) + L_g L_f^{r-1} h(x) u \end{aligned} \quad (5.13)$$

L'ordre relatif est donc le plus petit ordre de dérivation de la sortie qui dépend explicitement de l'entrée u .

Si un système n'a pas d'ordre relatif, cela signifie par conséquent que la sortie y et toutes ses dérivées sont indépendantes de l'entrée u , le problème est donc mal formulé et la sortie n'est pas commandable.

Forme normale

Soit le système non linéaire (5.2) supposé d'ordre relatif r . Les champs de scalaires $h(x)$, $L_f h(x)$, \dots , $L_f^{r-1} h(x)$ sont linéairement indépendants et peuvent servir de base à la définition d'un difféomorphisme. Soit les r premiers éléments du vecteur z définis par :

$$z_k = \phi_k(x) = y^{k-1} = L_f^{k-1} h(x) \quad ; \quad k = 1, \dots, r \quad (5.14)$$

Il est possible de trouver $n-r$ fonctions $\phi_{r+1}, \dots, \phi_n(x)$ telles que la matrice jacobienne de $\Phi(x) = (\phi_1(x), \dots, \phi_n(x))^T$ soit non singulière et que l'on ait de plus : $L_g \phi_i(x) = 0$ pour tout $r+1 \leq i \leq n$.

Le système (5.2) peut alors être décrit dans les nouvelles coordonnées z selon :

$$\begin{cases} \dot{z}_1 &= z_2 \\ \dot{z}_2 &= z_3 \\ \vdots & \\ \dot{z}_{r-1} &= z_r \\ \dot{z}_r &= b(z) + a(z)u \\ \dot{z}_{r+1} &= q_{r+1}(z) \\ \vdots & \\ \dot{z}_n &= q_n(z) \\ y &= z_1 \end{cases} \quad (5.15)$$

où :

$$a(z) = L_g L_f^{r-1} h(\phi^{-1}(z))$$

$$b(z) = L_f^r h(\phi^{-1}(z))$$

$$q_k(z) = L_f \phi_k(\phi^{-1}(z)) \quad ; \quad k = r + 1, \dots, n$$

Cette forme est appelée forme normale de Byrnes-Isidori.

Dynamique des zéros

Considérons un système non linéaire écrit sous sa forme normale (5.15). Séparons le vecteur z en deux vecteurs colonnes :

$$\xi = \begin{pmatrix} z_1 \\ \vdots \\ z_r \end{pmatrix}$$

et :

$$\eta = \begin{pmatrix} z_{r+1} \\ \vdots \\ z_n \end{pmatrix}$$

Supposons que l'on recherche $y = 0$ pour tout $t \geq 0$. Cela revient à imposer $z_1 = z_2 = \dots = z_r = 0$ pour tout $t \geq 0$, c'est-à-dire $\xi = 0$ pour tout $t \geq 0$. Dans ces conditions, le sous-système de dimension $n - r$ constitué du vecteur η évolue de manière indépendante du reste du système :

$$\dot{\eta} = q(0, \eta) \tag{5.16}$$

Cette équation est appelée dynamique des zéros du système.

La notion de dynamique des zéros permet de classer les systèmes non linéaires en systèmes à minimum de phase et systèmes à non minimum de phase. Un système non linéaire est dit à minimum de phase si sa dynamique des zéros est asymptotiquement stable autour de l'origine, si ce n'est pas le cas, il est dit à non minimum de phase.

5.1.2 Linéarisation entrée/sortie

Loi de retour d'état statique

Considérons le système (5.2), et sa forme normale (5.15). L'objectif est de linéariser le comportement entre une entrée externe v et la sortie y .

Pour ce faire, une loi de retour d'état statique de la forme :

$$u = p(x) + q(x)v \tag{5.17}$$

est définie, où $p(x)$ et $q(x)$ sont des fonctions algébriques des variables d'état.

Une telle loi de retour d'état préserve la linéarité des équations d'état vis à vis de l'entrée, l'ordre relatif du système, ainsi que sa dynamique des zéros. Elle modifie bien sûr la dynamique du système (but de l'application du retour d'état).

Linéarisation entrée/sortie

Soit le système (5.2) de degré $r \leq n$. Il est possible de le transformer sous sa forme normale (5.15). Alors, la loi de retour d'état définie par :

$$\begin{aligned} u(t) &= -\frac{b(z)}{a(z)} + \frac{v}{a(z)} \\ &= \frac{v - L_f^r h(x)}{L_g L_f^{r-1} h(x)} \end{aligned} \quad (5.18)$$

permet de linéariser le comportement entrée/sortie qui devient :

$$y^{(r)} = v \quad (5.19)$$

Il faut noter que la loi de retour d'état (5.18) linéarise uniquement le comportement entrée/sortie du système en boucle fermée. Les équations d'état en boucle fermée sont en général non linéaires et non transformables en équations linéaires.

Linéarisation entrée/sortie et placement de pôles

Il est possible de réaliser en outre un placement de pôles en imposant un bouclage de la forme (cf. figure 5.1) :

$$u(t) = \frac{-L_f^r h(x) - \sum_{i=0}^{r-1} c_i L_f^i h(x) + v}{L_g L_f^{r-1} h(x)} \quad (5.20)$$

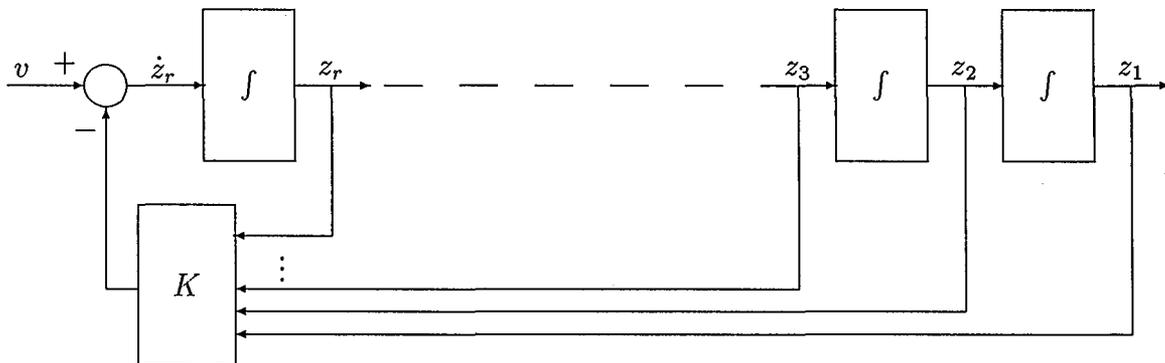


FIG. 5.1: Linéarisation entrée/sortie et placement de pôles

Le comportement entrée/sortie est alors gouverné par :

$$y^{(r)} + c_{r-1}y^{(r-1)} + \dots + c_0y = v \quad (5.21)$$

et les coefficients du polynôme caractéristique :

$$s^r + c_{r-1}s^{r-1} + \dots + c_1s + c_0 \quad (5.22)$$

sont choisis de manière à réaliser le placement de pôles souhaité.

Kravaris et Chung (1987), dans une approche appelée commande globalement linéarisante, ont proposé d'ajouter un régulateur externe de type PI afin de garantir une erreur asymptotique nulle, même en présence d'erreurs de modèle et de perturbations :

$$v(t) = K_c[y_{ref}(t) - y(t) + 1/\tau_I \int_0^t (y_{ref}(\tau) - y(\tau))d\tau] \quad (5.23)$$

La structure de ce type de commande est décrite sur la figure 5.2.

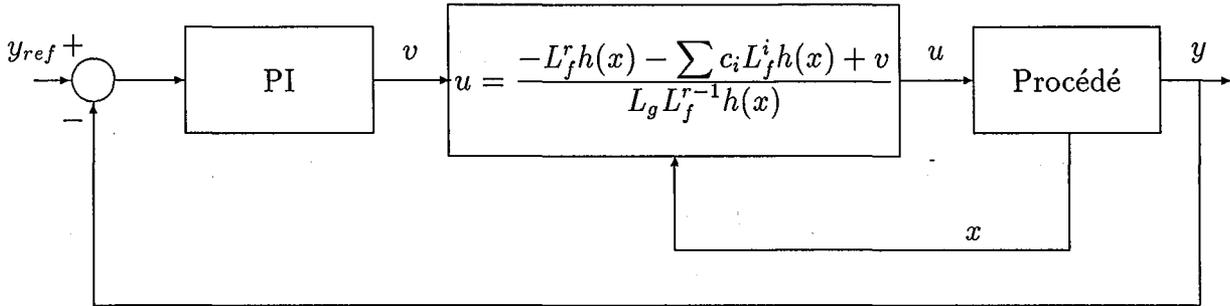


FIG. 5.2: Commande globalement linéarisante

Si par ailleurs la loi de retour d'état est donnée par l'équation (5.20), la fonction de transfert en boucle fermée devient :

$$\frac{Y(s)}{Y_{ref}(s)} = \frac{K_c s + K_c/\tau_I}{s^{r+1} + c_{r-1}s^r + \dots + c_1 s^2 + (K_c + c_0)s + K_c/\tau_I} \quad (5.24)$$

Les paramètres de commande sont alors choisis de manière à placer les pôles de la fonction de transfert en boucle fermée dans le demi-plan gauche et à fournir la réponse en boucle fermée désirée.

Problème de la stabilité interne

L'écriture du système non linéaire (5.2) sous sa forme normale (5.15) montre que les r premières équations sont complètement indépendantes des $n - r$ dernières. Les r premières équations caractérisent le comportement entrée/sortie du système, alors que les $n - r$ dernières caractérisent sa dynamique des zéros. La linéarisation entrée/sortie par retour d'état statique permet, si le modèle est parfait, et si les paramètres de régulation sont correctement choisis, d'assurer la stabilité entrée/sortie du système. Par contre, cette approche ne garantit pas la stabilité interne : quand le système à contrôler est à non minimum de phase, la stabilité interne n'est pas assurée, quel que soit le choix des paramètres du régulateur.

Extensions de la linéarisation entrée/sortie

La technique de linéarisation entrée/sortie par retour d'état a été étendue aux systèmes multivariables (cf. Isidori, 1989 notamment). Kravaris et Soroush (1990) ont également généralisé la commande globalement linéarisante aux systèmes multivariables.

Le cas des systèmes à dynamique des zéros instable a été abordé par Kravaris et Daoutidis (1990) pour des systèmes d'ordre 2, puis généralisé (Wright et Kravaris, 1992 puis Kravaris et al., 1994).

Kravaris et Wright (1989) ont adapté la commande globalement linéarisante au cas des procédés présentant des retards purs.

Cette technique a également été combinée avec une anticipation pour des systèmes non linéaires monovariables (Daoutidis et Kravaris, 1989) puis multivariables (Daoutidis et al., 1990) dans le but d'éliminer l'effet des perturbations mesurées.

La linéarisation entrée/sortie peut être couplée à une estimation paramétrique en ligne : Sastry et Isidori (1989) ont développé une technique de commande adaptative combinée à une linéarisation entrée/sortie applicable aux systèmes présentant une incertitude paramétrique uniquement.

5.1.3 Linéarisation entrée/état

Il existe un autre type de linéarisation par retour d'état encore appelée linéarisation de Su-Hunt-Meyer (Hunt et al., 1983), dont l'objectif est de rendre les équations d'état linéaires ou linéarisables par changement de coordonnées.

Soit un système non linéaire de la forme générale suivante :

$$\dot{x} = f(x) + g(x)u \quad (5.25)$$

tel que :

- (i) les champs de vecteurs $g(x), ad_f^1(x), \dots, ad_f^{n-1}g(x)$ sont linéairement indépendants,
- (ii) la distribution¹ $\text{span}[g(x), ad_f^1(x), \dots, ad_f^{n-2}g(x)]$ est involutive.

Si un tel système est soumis à la loi de retour d'état statique suivante :

$$u = \frac{-L_f^n q(x) + v}{L_g L_f^{n-1} q(x)} \quad (5.26)$$

où $q(x)$ est un champ de scalaires vérifiant les conditions :

$$\begin{cases} L_g q(x) = 0 \\ L_{ad_f^1 g} q(x) = 0 \\ \vdots \\ L_{ad_f^{n-2} g} q(x) = 0 \\ L_{ad_f^{n-1} g} q(x) \neq 0 \end{cases} \quad (5.27)$$

alors la dynamique en boucle fermée peut être transformée en un système linéaire contrôlable de la forme suivante, encore appelée forme canonique de Brunovsky :

$$\begin{cases} \dot{z}_1 = z_2 \\ \dot{z}_2 = z_3 \\ \vdots \\ \dot{z}_{n-1} = z_n \\ \dot{z}_n = v \end{cases} \quad (5.28)$$

¹Les champs de vecteurs $f_1(x), \dots, f_d(x)$ engendrent en un point x de U un espace vectoriel dépendant de x que l'on peut noter $\Delta(x)$. L'assignation de cet espace vectoriel à tout point x est appelée une distribution.

Une distribution Δ est dite involutive si le crochet de Lie de tout champ de vecteurs appartenant à Δ appartient à Δ .

Remarque :

Il est également possible de réaliser un placement de pôles en modifiant la loi de retour d'état statique (5.26) selon :

$$u = \frac{-L_f^n q(x) - \sum_{i=0}^{n-1} c_i L_f^i q(x) + v}{L_g L_f^{n-1} q(x)} \quad (5.29)$$

5.1.4 Linéarisation totale

Dans le cas où le système (5.2) est d'ordre relatif $r = n$, ou dans le cas où sa dynamique des zéros est linéaire, ce système est à la fois linéarisable du point de vue entrée/sortie et du point de vue entrée/état : les lois de retour d'état statiques (5.18) et (5.26) sont alors identiques. Ce cas est idéal d'un point de vue théorique mais ne se présente que pour une classe extrêmement limitée de systèmes.

Dans le cas de systèmes dont la sortie peut être choisie librement, il peut être intéressant de se ramener à un système totalement linéarisable.

5.1.5 Comparaison linéarisation entrée / sortie - linéarisation entrée / état

Les inconvénients majeurs de la linéarisation de type entrée/état sont :

- la condition d'involutivité (les systèmes dont l'ordre excède 2 ne sont pas involutifs en général),
- la difficulté que peut présenter le calcul de la fonction $q(x)$ (nécessité de résoudre un système d'équations différentielles aux dérivées partielles),
- en général, la sortie à réguler ne dépend pas de façon linéaire des variables d'états ; ce type de commande présente donc des difficultés théoriques pour l'utilisation en poursuite de trajectoire.

La linéarisation de type entrée/sortie par contre s'applique dans tous les cas, et ne nécessite que le calcul de fonctions dérivées. Son principal inconvénient est par contre de n'être adaptée qu'aux systèmes à minimum de phase.

La classe de systèmes pour lesquels aucune des deux méthodes ne peut s'appliquer comprend les systèmes d'ordre élevé non involutifs et à non minimum de phase. Du point de vue pratique, cela représente un nombre très restreint de procédés.

5.1.6 Applications de la commande non linéaire aux procédés de polymérisation

L'importance d'un contrôle efficace des réacteurs de polymérisation a été reconnue à de nombreuses reprises dans la littérature (Amrehn, 1977 ; Mac Gregor et al., 1984 ; Ray, 1986 ; Elicabe et Meira, 1988 ; Penlidis, 1994 ; Dimitratos, 1994 ; Kiparissides, 1996 ; Embiruçu, 1996 ; Asua, 1996). Certains articles soulignent l'importance du développement d'algorithmes de commande non linéaire (Ray, 1986 ; Kiparissides, 1996 ; Embiruçu, 1996 ...). D'autres sont plus spécifiquement consacrés à la polymérisation en émulsion (Dimitratos, 1994 ; Asua, 1996).

Commande non linéaire géométrique

Linéarisation entrée/sortie La commande globalement linéarisante a été utilisée en vue du contrôle de plusieurs types de réacteurs de polymérisation.

Kravaris et al. (1989) ont utilisé une approche équivalente à la commande globalement linéarisante en vue du contrôle en composition d'un réacteur discontinu de copolymérisation en solution du styrène et de l'acrylonitrile. Leur but était de maintenir la composition constante durant l'opération discontinue en manipulant la chaleur échangée avec le milieu réactionnel. Pour ce faire, la variable contrôlée était soit la composition du copolymère, soit la température qui devait poursuivre un profil optimal calculé hors ligne. Ils ont étudié les performances de la régulation dans des conditions idéales, ainsi qu'en présence d'erreurs sur les conditions initiales, et de bruits sur la variable manipulée. Cette technique s'est avérée tout à fait efficace pour la poursuite des profils demandés.

Kravaris et Soroush (1990) ont contrôlé la composition et la masse molaire du polymère dans un réacteur semi-continu de copolymérisation en solution du méthacrylate de méthyle et de l'acétate de vinyle à l'aide de la commande globalement linéarisante de type multivariable. Les variables manipulées étaient la chaleur échangée entre le réacteur et la double enveloppe et le débit d'addition d'un des monomères. Ils ont testé la régulation en termes de rejet d'erreurs sur les conditions initiales, de poursuite de trajectoire, de découplage et de rejet de perturbations.

Daoutidis et al. (1990) ont testé la commande globalement linéarisante de type rétroaction / anticipation sur un réacteur continu de polymérisation du méthacrylate de méthyle. Le but était de contrôler la température et la masse molaire moyenne en nombre en manipulant les débits d'amorceur et de fluide caloporteur. La concentration en monomère dans l'alimentation et la température du courant d'entrée étaient les perturbations mesurées. Les performances de la technique de commande ont été évaluées en présence de perturbations de type échelon, en l'absence et en présence d'erreurs de modèle et de bruits de mesure.

Ces trois études ont été menées en simulation. Soroush et Kravaris (1992, 1993, 1994) ont ensuite étudié expérimentalement la possibilité de l'implantation d'une telle technique de commande.

La première étude (Soroush et Kravaris, 1992) a consisté en l'application de la commande globalement linéarisante de type monovariable au contrôle en température d'un réacteur discontinu de polymérisation en solution du méthacrylate de méthyle. La variable manipulée était une combinaison de la puissance électrique fournie et du débit de fluide de refroidissement. Les résultats expérimentaux ont montré de bonnes performances de poursuite du profil de température, même en présence d'erreurs de modèle et d'initialisation, de perturbations et de contraintes sur les variables manipulées. La supériorité de la technique non linéaire par rapport au régulateur PID classique a également été mise en évidence.

Les mêmes auteurs (Soroush et Kravaris, 1993) ont ensuite utilisé la même technique, mais de type multivariable, afin de contrôler la conversion et la température d'un réacteur continu de polymérisation en solution du méthacrylate de méthyle en manipulant le débit d'addition d'amorceur et la chaleur échangée. La technique de commande s'est avérée efficace lors du démarrage du réacteur et de changements de consigne de type échelon même en présence de contraintes actives sur les entrées et les états.

Ils ont également cherché à contrôler la température et la conversion du même réacteur

mais en manipulant cette fois le temps de séjour et la chaleur échangée (Soroush et Kravaris, 1994). La particularité de ce problème de commande était la singularité de la matrice caractéristique obtenue. La loi de retour d'état linéarisante utilisée était alors une loi de retour d'état dynamique et non plus statique. Les performances de la régulation ont été évaluées lors du démarrage et de la poursuite de consigne (changements de consigne de type échelon) et ont montré un contrôle plus efficace que dans le cas précédent.

La dégradation des performances de la commande non linéaire par retour d'état en présence d'erreurs de modèle a conduit Wang et al. (1995) à utiliser la commande non linéaire adaptative (combinaison de la linéarisation entrée/sortie et de l'adaptation paramétrique) en vue de la commande de la conversion d'un réacteur discontinu de polymérisation en solution du styrène (étude en simulation). Wang (1995) a utilisé la même technique pour la simulation de la commande de la conversion et de la température d'un réacteur continu de polymérisation en solution du styrène.

Linéarisation entrée /état. Alvarez et al. (1988) ont simulé la commande par linéarisation entrée/état d'un réacteur continu de polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle. Ce système comporte trois points stationnaires, deux stables à faible et à haute conversion, et un instable, à conversion moyenne, qui constitue le point opératoire désiré. L'objectif a consisté à maintenir les concentrations en amorceur, en monomère et la température autour de leur valeur à l'état stationnaire en manipulant la concentration en amorceur dans l'alimentation et la température du fluide caloporteur. Les résultats de simulation ont montré que la technique de commande permettait une bonne stabilisation du système autour du point souhaité.

Les mêmes auteurs (Alvarez et al., 1990) ont ensuite développé un algorithme de linéarisation de type entrée/état avec anticipation afin de commander le même réacteur en présence de perturbations mesurées (concentration en monomère dans l'alimentation, et température de l'alimentation) et avec les mêmes variables de commande. Ils ont montré, en simulation, un bon comportement de la technique de commande vis à vis de changements de consigne, de perturbations, et d'erreurs de modèle.

Linéarisation totale Alvarez et al. (1994) ont utilisé une technique de linéarisation totale avec rejet des perturbations mesurées pour simuler la commande du démarrage d'un réacteur continu de polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle jusqu'à son point de fonctionnement instable.

Autres techniques de commande non linéaire appliquées à la polymérisation

Adebekun et Schork (1989ab) ont utilisé la commande non linéaire par modèle de référence en vue de la stabilisation d'un réacteur continu de polymérisation en solution du méthacrylate de méthyle dans une étude en simulation. Ils ont obtenu un bon contrôle autour des conditions stationnaires en manipulant les conditions d'alimentation, malgré l'instabilité du système en boucle ouverte.

Une autre technique de commande non linéaire assez fréquemment employée pour le contrôle des réacteurs de polymérisation est la commande non linéaire prédictive. Hidalgo et Brosilow (1990) ont simulé la commande par cette technique d'un réacteur continu de polymérisation en solution du styrène instable en boucle ouverte. Les résultats ont montré une bonne poursuite de consigne même en présence d'erreurs de modélisation. Peterson

et al. (1992) ont, quant à eux, montré en simulation que cette technique permettait la régulation d'un réacteur semi-continu de polymérisation en solution du méthacrylate de méthyle en termes de température et de masse molaire moyenne en nombre.

Cas de la commande des réacteurs de polymérisation en émulsion

Dimitratos et al. (1994) ont proposé une revue bibliographique très complète sur le sujet, englobant les problèmes de modélisation, de commande (que ce soit de la distribution des tailles de particules, des masses molaires, de la composition du copolymère, de la température ou de la conversion) et de mesures en ligne.

Peu d'exemples de commande à rétroaction de réacteurs de polymérisation en émulsion existent dans la littérature. L'utilisation de techniques de commande non linéaire est très limitée. Aucune étude à notre connaissance n'a porté sur la commande non linéaire géométrique de la polymérisation en émulsion.

Beaucoup d'études concernent des réacteurs semi-continus de copolymérisation en émulsion et visent à obtenir des copolymères de composition constante.

Dimitratos (1989a) a contrôlé la composition du copolymère dans un réacteur semi-continu de copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle à l'aide d'un régulateur non linéaire par anticipation/rétroaction. La variable manipulée était le débit d'ajout du monomère le plus réactif, le débit de l'autre monomère restant constant. En fait, la rétroaction était assurée par un régulateur PI. La non linéarité de la commande était liée à la réactualisation par la boucle d'anticipation de la valeur optimale du débit manipulé à partir des estimations de la quantité de monomère dans les particules. Ces estimations ont été obtenues à partir de la mesure par chromatographie en phase gazeuse de la quantité de monomère résiduel dans le réacteur. L'étude expérimentale a montré qu'une commande en boucle ouverte fournissait de meilleurs résultats que la stratégie envisagée ci-dessus, mais ceci a été attribué à la très bonne qualité du modèle utilisé, ce qui est rarement le cas en pratique.

Leiza et al. (1992) ont utilisé une approche similaire appelée commande non linéaire adaptative plus PI pour contrôler la composition du copolymère dans un réacteur semi-continu de copolymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle et du méthacrylate de méthyle. La partie non linéaire était sensiblement différente de celle de Dimitratos : elle utilisait aussi une estimation de la quantité de monomère dans les particules de polymère mais calculait cette fois la quantité de monomère le plus réactif à ajouter pour obtenir la composition souhaitée du copolymère et non plus pour la maintenir constante. Cette technique leur a permis d'obtenir expérimentalement des copolymères de la composition homogène souhaitée même lors de l'emploi de monomères techniques.

Urretabizkaia et al. (1994) ont repris la même approche dans une stratégie multivariable de contrôle de la composition d'un terpolymère : là aussi, ils sont parvenus à synthétiser en semi-continu un terpolymère de composition homogène. Ils ont remarqué que la partie PI de la commande n'apportait rien à la régulation.

Ces trois études ont donné lieu à une validation expérimentale. D'autres travaux sur le contrôle de réacteurs de polymérisation en émulsion ont été réalisés mais n'ont donné lieu à aucune étude expérimentale. Ils ont porté respectivement sur la stabilisation de réacteurs continus, sur la commande en température, sur la commande multivariable (conversion, composition, masse molaire) ou sur la possibilité de la commande de la distribution des tailles de particules.

Kiparissides et al. (1981) ont montré en simulation qu'il était possible d'utiliser un algorithme de commande linéaire quadratique couplé à un filtre de Kalman étendu pour minimiser les effets des perturbations et réduire les oscillations qui apparaissent lors de la polymérisation en émulsion dans un réacteur continu agité.

Gattu et Zafiriou (1992) ont simulé la commande en température d'un réacteur de polymérisation en émulsion à l'aide d'un algorithme de commande non linéaire prédictive. Une régulation très satisfaisante de la température ($\pm 0,2^\circ$) a été obtenue même en présence d'incertitudes sur le coefficient de transfert de chaleur.

Kozub et Mac Gregor (1992a) ont simulé la commande d'un réacteur semi-batch de copolymérisation en émulsion du styrène et du butadiène à l'aide d'une technique de commande non linéaire déductive comprenant un estimateur d'état prédisant les propriétés à contrôler, un calcul de trajectoire optimale en boucle ouverte fournissant une anticipation des variables manipulées et une boucle de rétroaction. Leur but était de contrôler la conversion, la composition instantanée du copolymère ainsi que sa masse molaire moyenne en nombre instantanée. Le contrôleur a permis une bonne régulation de ces variables et a montré une bonne robustesse en présence d'erreurs d'initialisation, de perturbations et d'erreurs de modèle.

Dans une étude récente, Semino et Ray (1995a) ont montré qu'il était possible de contrôler la distribution en taille des particules d'un réacteur continu de polymérisation en émulsion décrit par un bilan de population en utilisant comme variable manipulée la concentration en amorceur, en inhibiteur ou en émulsifiant dans l'alimentation. Dans un deuxième papier (Semino et Ray, 1995b), les mêmes auteurs ont simulé la commande d'un tel système à l'aide de régulateurs PI et PID mono-entrée/mono-sortie. Ils ont notamment testé plusieurs couplages variable manipulée/régulateur/variable contrôlée.

5.2 Simulation de la commande non linéaire du réacteur discontinu de polymérisation en émulsion

Dans ce chapitre, la commande non linéaire géométrique, et plus particulièrement la linéarisation entrée/sortie par retour d'état statique couplée à un régulateur externe de type PI, est utilisée pour contrôler la température du réacteur de polymérisation en émulsion.

5.2.1 Synthèse du régulateur

Variables d'état - variables manipulées - variables contrôlées

L'objectif consiste à poursuivre le profil optimal de température déterminé dans la partie précédente. La variable contrôlée est donc la température du milieu réactionnel.

Pour ce faire, la variable manipulée est la température d'entrée du fluide caloporteur dans la double enveloppe (qui est supposée parfaitement contrôlée par un régulateur externe par exemple, ce qui est très proche de la réalité : cf. chapitre 7). Le débit de ce fluide caloporteur est quant à lui constant.

Le vecteur d'état est alors constitué de la concentration en monomère, du nombre de particules par unité de volume, de la température du réacteur, ainsi que de la température de la double enveloppe. Du point de vue de la commande en température, les moments de la distribution des masses molaires n'interviennent pas dans le vecteur d'état puisque les masses molaires sont sans influence sur la température du milieu réactionnel.

En résumé :

$$\begin{aligned} \text{Vecteur d'état :} & \quad x = (M, N_p, T, T_j)^T \\ \text{Entrée manipulée :} & \quad u = T_{jin} \\ \text{Sortie contrôlée :} & \quad y = T \end{aligned}$$

Modèle mathématique

Avec ces définitions des variables d'état, d'entrée et de sortie, le modèle développé dans la première partie peut se réécrire sous la forme d'un système non linéaire monovarié en l'entrée et en la sortie, et affine par rapport à l'entrée :

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x) + g(x)u \\ y = h(x) \end{cases} \quad (5.30)$$

où les champs de vecteurs $f(x)$, et $g(x)$ sont définis par :

étape 1 : nucléation

$$f(x) = \begin{pmatrix} f_1(x) = -k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ f_2(x) = \frac{R_a(x_3) \cdot N_A}{1 + \frac{\epsilon \cdot x_2}{S(x_1, x_2)}} \\ f_3(x) = -\frac{V \Delta H}{m c_p} \cdot k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} + \frac{U A}{m c_p} (x_4 - x_3) \\ f_4(x) = -\frac{F_j}{V_j} \cdot x_4 - \frac{U A}{\rho_j V_j c_j} (x_4 - x_3) \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

étape 2 : croissance

$$f(x) = \begin{pmatrix} f_1(x) = -k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ f_2(x) = 0 \\ f_3(x) = -\frac{V\Delta H}{mc_p} \cdot k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} + \frac{UA}{mc_p}(x_4 - x_3) \\ f_4(x) = -\frac{F_j}{V_j} \cdot x_4 - \frac{UA}{\rho_j V_j c_j}(x_4 - x_3) \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

étape 3 : épuisement

$$f(x) = \begin{pmatrix} f_1(x) = -k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ f_2(x) = 0 \\ f_3(x) = -\frac{V\Delta H}{mc_p} \cdot k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} + \frac{UA}{mc_p}(x_4 - x_3) \\ f_4(x) = -\frac{F_j}{V_j} \cdot x_4 - \frac{UA}{\rho_j V_j c_j}(x_4 - x_3) \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

où :

$$k_p(x_3) = k_{po} \cdot \exp(a \cdot f_{MS}) \cdot \exp(-E_p/Rx_3)$$

$$R_a(x_3) = 2 \cdot f \cdot k_d(x_3) \cdot A_o$$

$$k_d(x_3) = k_{do} \cdot \exp(-E_d/Rx_3)$$

$$S(x_1, x_2) = S_o - k_v \cdot (M_o - x_1)^{2/3} \cdot x_2^{1/3}$$

$$M_p(x_1) = \frac{\rho_M}{M_M} \left[\frac{1}{1 + (M_o/x_1 - 1)\rho_M/\rho_P} \right]$$

et :

$$g(x) = \begin{pmatrix} g_1(x) = 0 \\ g_2(x) = 0 \\ g_3(x) = 0 \\ g_4(x) = \frac{F_j}{V_j} \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

Le champ de scalaires $h(x)$ est par ailleurs défini par :

$$h(x) = x_3 \quad (5.35)$$

Détermination de l'ordre relatif

Il est d'abord nécessaire de déterminer l'ordre relatif du système. Pour les trois étapes :

$$L_g h(x) = 0 \quad (5.36)$$

et :

$$L_g L_f h(x) = \frac{F_j}{V_j} \frac{UA}{mc_p} \neq 0 \quad (5.37)$$

L'ordre relatif du système est donc $r = 2$.

Calcul de la loi de commande

La loi de retour d'état statique avec placement de pôles est alors définie par :

$$u(t) = \frac{v(t) - c_0 h(x) - c_1 L_f h(x) - L_f^2 h(x)}{L_g L_f h(x)} \quad (5.38)$$

avec :

$$\begin{aligned} h(x) &= x_3 \\ L_f h(x) &= f_3(x) \\ L_f^2 h(x) &= \sum_{i=1}^4 f_i(x) \frac{\partial f_3}{\partial x_i} \\ L_g L_f h(x) &= \frac{F_j}{V_j} \frac{UA}{mc_p} \end{aligned}$$

où, pour les étapes 1 et 2 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_3}{\partial x_1} &= 0 \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_2} &= -\frac{V\Delta H}{mc_p} \cdot k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \bar{n} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_3} &= -\frac{V\Delta H}{mc_p} \cdot \frac{E_p}{R x_3^2} \cdot k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} - \frac{UA}{mc_p} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_4} &= \frac{UA}{mc_p} \end{aligned}$$

et, pour l'étape 3 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_3}{\partial x_1} &= -\frac{V\Delta H}{mc_p} \cdot k_p(x_3) \cdot \frac{\rho_M}{M_M} \cdot \frac{M_o}{x_1^2} \cdot \frac{\rho_M/\rho_P}{\left[1 + \left(\frac{M_o}{x_1} - 1\right) \frac{\rho_M}{\rho_P}\right]^2} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_2} &= -\frac{V\Delta H}{mc_p} \cdot k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \bar{n} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_3} &= -\frac{V\Delta H}{mc_p} \cdot \frac{E_p}{R x_3^2} \cdot k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} - \frac{UA}{mc_p} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_4} &= \frac{UA}{mc_p} \end{aligned}$$

L'entrée externe v est de type PI :

$$v(t) = K_c [y_{ref}(t) - y(t) + 1/\tau_I \int_0^t (y_{ref}(\tau) - y(\tau)) d\tau] \quad (5.39)$$

Remarque : L'entrée externe est définie en termes de variables d'écart ($y_{ref}(t) - y(t)$), alors que la loi de retour d'état est exprimée en fonction de la variable de sortie ordinaire y . En toute rigueur, l'entrée externe s'écrit donc :

$$v(t) = v_b(t) + K_c [y_{ref}(t) - y(t) + 1/\tau_I \int_0^t (y_{ref}(\tau) - y(\tau)) d\tau] \quad (5.40)$$

avec :

$$v_b(t) = c_0 y_{ref}(t) + c_1 y_{ref}^{(1)}(t) + y_{ref}^{(2)}(t) \quad (5.41)$$

5.2.2 Résultats de simulation

Dans un premier temps, les simulations de la commande non linéaire du réacteur de polymérisation sont réalisées en l'absence d'observateur d'état, c'est-à-dire que tous les états sont supposés connus en ligne (ceci correspondrait au cas idéal où l'on dispose d'un modèle simulant parfaitement le comportement du procédé).

Le comportement du procédé est simulé par intégration du système d'équations différentielles le décrivant (5.30) par une méthode de Runge et Kutta d'ordre 5. En l'absence d'observateur, les mesures seront donc prises égales aux valeurs des états ainsi calculées.

La période d'échantillonnage et la période d'application d'une nouvelle valeur de la commande sont prises égales à 10 s.

Les paramètres de commande c_0, c_1, K_c, τ_I sont choisis de manière à ce que la fonction de transfert en boucle fermée :

$$\frac{Y(s)}{Y_{ref}(s)} = \frac{K_c s + K_c / \tau_I}{s^3 + c_1 s^2 + (K_c + c_0) s + K_c / \tau_I} \quad (5.42)$$

présente les caractéristiques désirées. Ils sont pris égaux à : $c_0 = 250 \cdot 10^{-4}$, $c_1 = 400 \cdot 10^{-3}$, $K_c = 13,2 \cdot 10^{-4}$ et $\tau_I = 20$. Le terme intégral du régulateur externe est actif uniquement lorsque l'écart mesure-consigne est inférieur à 3 K de manière à éviter un emballement du régulateur.

Les simulations ont été réalisées pour les conditions résumées en annexe B, avec 10% massiques d' α -méthylstyrène. Le profil de température optimal à poursuivre est celui qui a été déterminé dans la deuxième partie, permettant d'atteindre en un temps minimal une conversion théorique de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $2 \cdot 10^6$ g/mol, avec une vitesse maximale de refroidissement du réacteur de -0,04 K/s. Ce profil est difficile à suivre, puisqu'il implique une diminution de la température à une vitesse égale à la vitesse maximale de refroidissement du réacteur.

Les caractéristiques thermiques du réacteur sont résumées en annexe B. Les températures initiales du contenu du réacteur et de la double enveloppe sont supposées égales à la température initiale du profil optimal, ce qui revient à préchauffer le milieu réactionnel jusqu'à atteinte d'un état stationnaire à cette température avant d'ajouter l'amorceur. Des contraintes sont imposées à la température d'entrée de la double enveloppe T_{jin} qui doit être comprise entre 288,15 et 353,15 K (ces températures correspondent aux températures des fluides utilisés pour réguler T_{jin}).

Les performances de la commande non linéaire géométrique par linéarisation entrée / sortie sont ici testées du point de vue de la poursuite de trajectoire en présence de perturbations, de bruits sur l'entrée manipulée, de bruits de mesure et d'erreurs de modèle.

Cas idéal

Le modèle est dans ce cas supposé parfait (les modèles utilisés pour simuler le comportement du procédé et pour calculer la loi de commande sont identiques), et il n'y a ni perturbation, ni bruit sur les mesures ou sur l'entrée.

Les résultats sont présentés sur la figure 5.3. Figure 5.3a, le profil de température obtenu est comparé au profil de température de consigne et coïncide parfaitement avec ce dernier. La variable manipulée correspondante (température d'entrée de la double enveloppe) varie de manière acceptable (figure 5.3b). Les deux figures 5.3c et 5.3d montrent

que les profils de conversion et de masse molaire moyenne en nombre obtenus coïncident avec ceux correspondant au profil de température optimal.

Les performances de poursuite sont excellentes et théoriquement les caractéristiques finales souhaitées du produit sont obtenues.

Perturbation

Une perturbation pouvant se présenter en pratique est simulée : la pompe du circuit de caloporteur est coupée pendant une période de 3 minutes, entre $t = 500$ et $t = 680$ s.

La perturbation survient au cours de la phase de diminution rapide de la température de consigne, et va donc empêcher un refroidissement correct du réacteur pendant la durée de la coupure. La figure 5.4a montre qu'une fois que la pompe repart, la température de consigne est très rapidement rejointe moyennant la saturation de la variable de commande à sa valeur minimale pendant une courte période (figure 5.4b). La poursuite est ensuite très satisfaisante. La qualité du polymère final n'est quasiment pas affectée par une telle perturbation (figures 5.4cd).

Entrée manipulée bruitée

En pratique, il est possible que l'entrée réelle appliquée ne soit pas tout à fait égale à celle calculée. Dans le cas présent, par exemple, T_{jin} peut être contrôlée à l'aide d'une boucle de régulation secondaire, et peut être sensiblement différente de la valeur souhaitée.

La figure 5.5 présente les résultats obtenus lorsqu'un bruit blanc gaussien d'écart-type 0,5 K est ajouté à l'entrée calculée. La poursuite est malgré cela excellente (figure 5.5a).

Bruits de mesure

En pratique, les mesures sont le plus souvent bruitées. A la valeur de la température théorique calculée par le modèle simulé a donc été ajouté un bruit blanc gaussien d'écart-type 0,2 K pour simuler des bruits de mesure (figure 5.6).

La poursuite de la température de consigne reste très satisfaisante (figure 5.6a), malgré de légères oscillations, et la qualité du polymère obtenu est celle attendue (figures 5.6cd). L'entrée est cependant relativement chahutée pour parvenir à ce résultat (figure 5.6b).

Erreurs de modèle

Le modèle utilisé pour calculer la loi de commande comporte forcément des erreurs de modélisation (incertitudes paramétriques, phénomènes supposés négligeables...) puisque le procédé n'est le plus souvent pas assez bien connu pour qu'il soit possible d'établir tous les détails de son comportement.

Ainsi au cours des réactions de polymérisation une augmentation de viscosité se produit, entraînant une diminution du coefficient global de transfert de chaleur entre le milieu réactionnel et la double enveloppe. Or le modèle utilisé suppose un coefficient de transfert de chaleur constant. Pour évaluer l'effet d'une telle approximation sur les performances de la commande, une simulation est effectuée en utilisant deux modèles différents : le coefficient de transfert de chaleur du modèle utilisé pour le calcul de la loi de commande est celui d'origine, alors que celui utilisé par le modèle simulant le fonctionnement du procédé est égal à sa moitié.

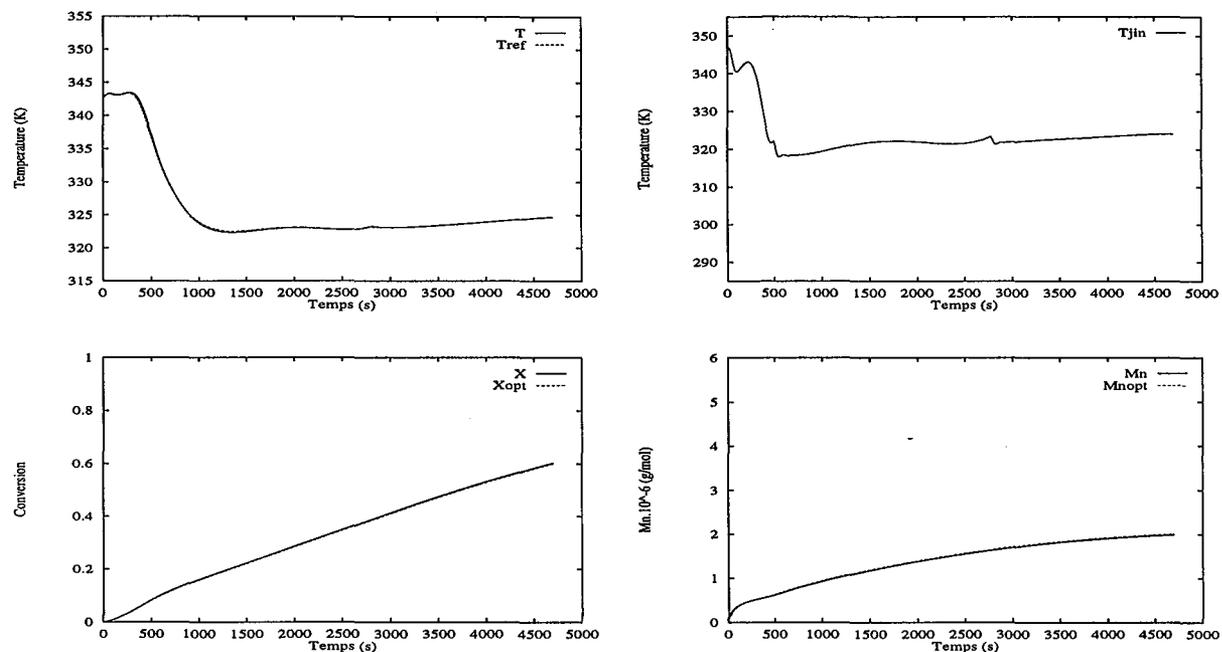


FIG. 5.3: Cas idéal - en haut à gauche (5.3a) : poursuite de température - en haut à droite (5.3b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas à gauche (5.3c) : conversion et profil "optimal" de conversion - en bas à droite (5.3d) : \overline{M}_n et \overline{M}_n "optimale"

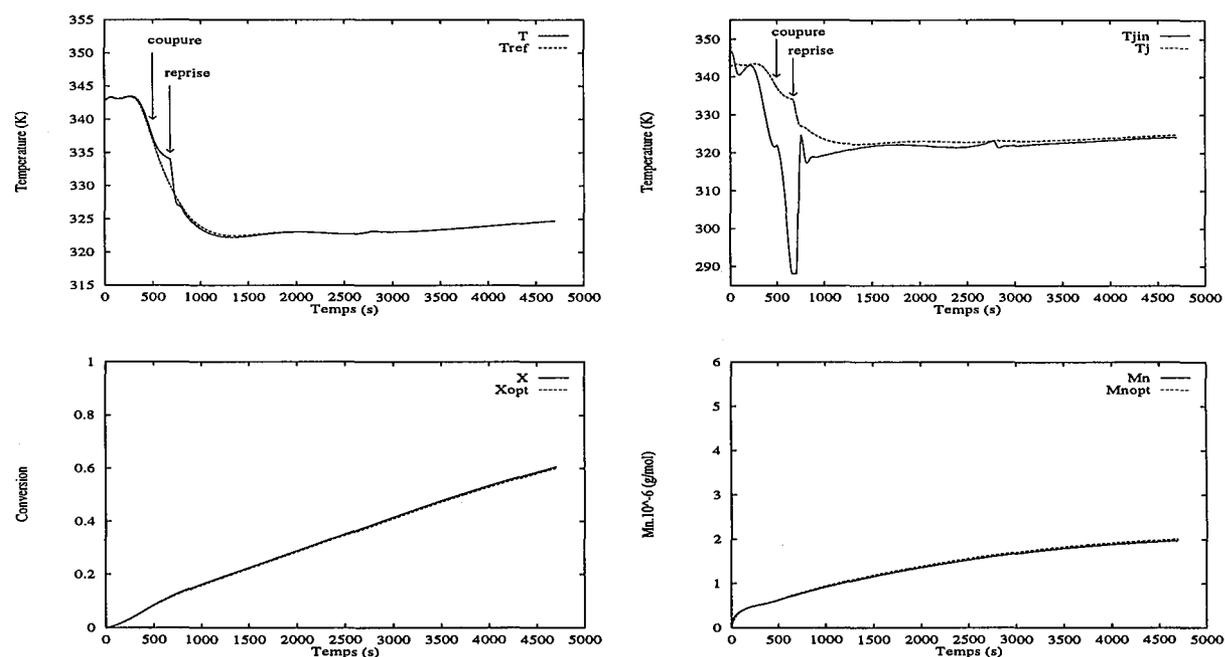


FIG. 5.4: Perturbation due à une panne de la pompe - en haut, à gauche (5.4a) : poursuite de température - en haut, à droite (5.4b) : température d'entrée de la double enveloppe et température de la double enveloppe - en bas, à gauche (5.4c) : conversion / profil "optimal" de conversion - en bas, à droite (5.4d) : \overline{M}_n / \overline{M}_n "optimale"

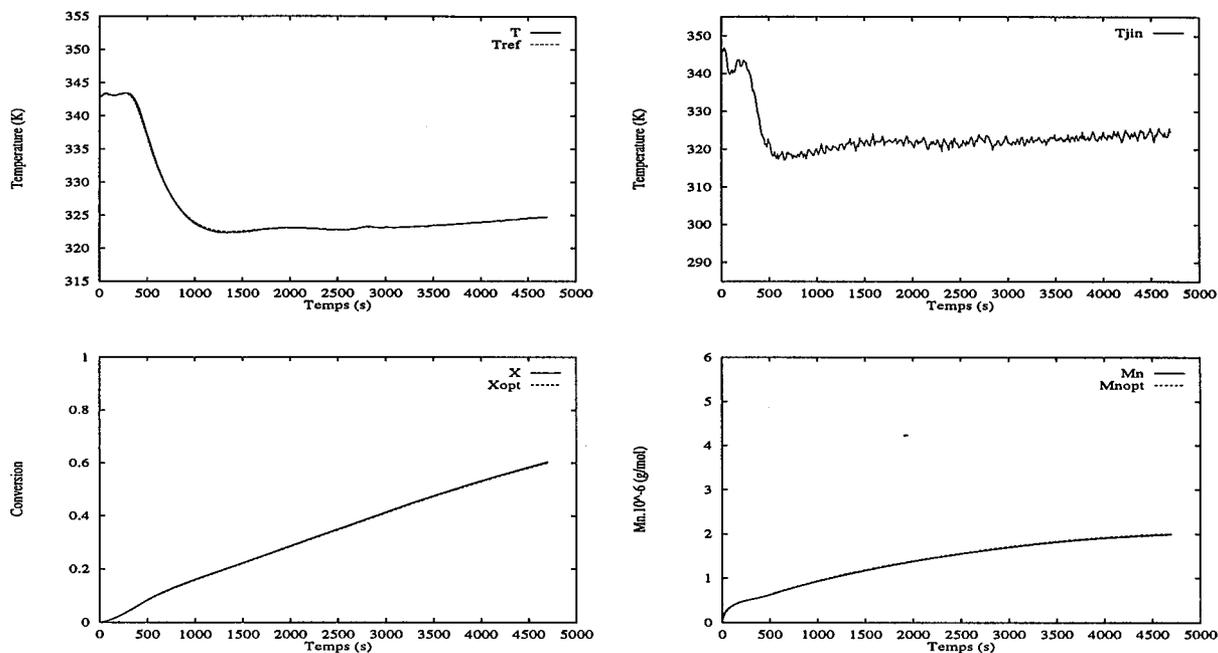


FIG. 5.5: Entrée bruitée - en haut, à gauche (5.5a) : poursuite de température - en haut, à droite (5.5b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à gauche (5.5c) : conversion / profil "optimal" de conversion - en bas, à droite (5.5d) : $\overline{M}_n / \overline{M}_n$ "optimale"

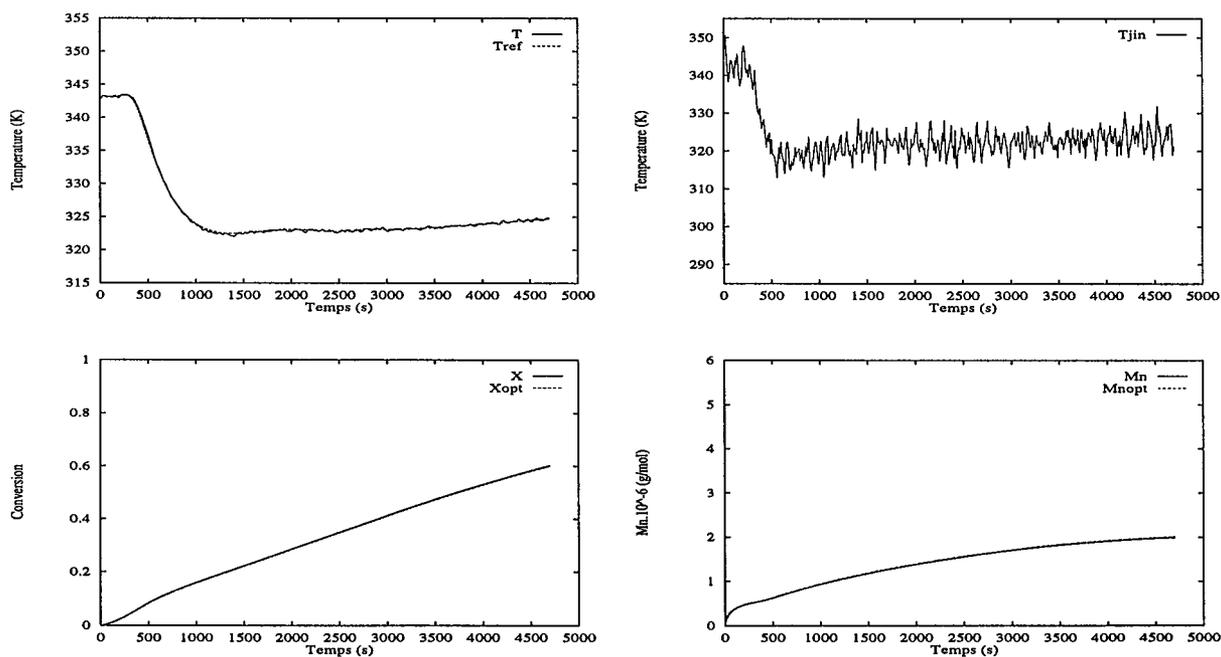


FIG. 5.6: Bruits de mesure - en haut, à gauche (5.6a) : poursuite de température - en haut, à droite (5.6b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à gauche (5.6c) : conversion / profil "optimal" de conversion - en bas, à droite (5.6d) : $\overline{M}_n / \overline{M}_n$ "optimale"

Les résultats (figure 5.7) montrent la robustesse de la commande vis à vis d'une telle approximation dans le modèle utilisé. La qualité de la poursuite n'est que très légèrement inférieure au cas idéal (figure 5.7a). La température d'entrée de la double enveloppe T_{jin} est simplement inférieure à celle obtenue lorsque le coefficient de transfert de chaleur est meilleur (figure 5.7b).

Par ailleurs, une autre incertitude du modèle est celle concernant la chaleur de réaction. Les valeurs utilisées sont respectivement de -70 kJ/mol pour le styrène et de -35 kJ/mol pour l' α -méthylstyrène. Or, selon le Polymer Handbook, l'enthalpie de réaction de l'homopolymérisation du styrène est comprise entre -68,5 et -73 kJ/mol et celle de l'homopolymérisation de l' α -méthylstyrène entre -34,5 et -39 kJ/mol. D'autre part, le modèle utilisé suppose que la composition des deux monomères reste constante, ce qui implique : $\Delta H = (1 - f_{MS})\Delta H_{psty} + f_{MS}\Delta H_{pMS}$. Cette relation peut ne pas être vérifiée tout au long de la réaction.

La figure 5.8 présente les résultats d'une simulation effectuée en présence de deux erreurs de modèle : le procédé est simulé avec un coefficient de transfert de chaleur deux fois inférieur à celui de la loi de commande et une chaleur réactionnelle deux fois plus élevée. Une fois encore la poursuite est très satisfaisante (figure 5.8a) malgré des erreurs de modèle très importantes : la seule différence avec le cas précédent vient du fait que la température d'entrée nécessaire est inférieure (figure 5.8b).

Perturbation, bruits de mesures et erreurs de modèle

Une simulation effectuée en cumulant trois des phénomènes précédents (perturbation par arrêt de la pompe, erreurs de modèle, et bruits de mesure) montre que les performances de poursuite sont encore dans ce cas très acceptables (figure 5.9a) . L'entrée est cependant relativement chahutée (figure 5.9b), mais la qualité du polymère obtenu est très proche de celle attendue (figures 5.9cd) .

Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre de bonnes performances de la commande non linéaire géométrique en termes de poursuite de trajectoire pour la commande en température du réacteur de polymérisation en émulsion considéré. La robustesse vis-à-vis d'erreurs de modélisation, de perturbations non mesurées, de bruits sur les mesures ou sur l'entrée manipulée est également très satisfaisante. Cependant, jusqu'ici tous les états ont été supposés accessibles en ligne, ce qui n'est pas le cas en pratique car, surtout en polymérisation, toutes les variables d'état ne sont pas mesurables, et lorsqu'elles le sont, la mesure présente souvent un retard important. Il est donc indispensable d'utiliser un observateur ou estimateur d'état. Ceci est l'objet du chapitre suivant.

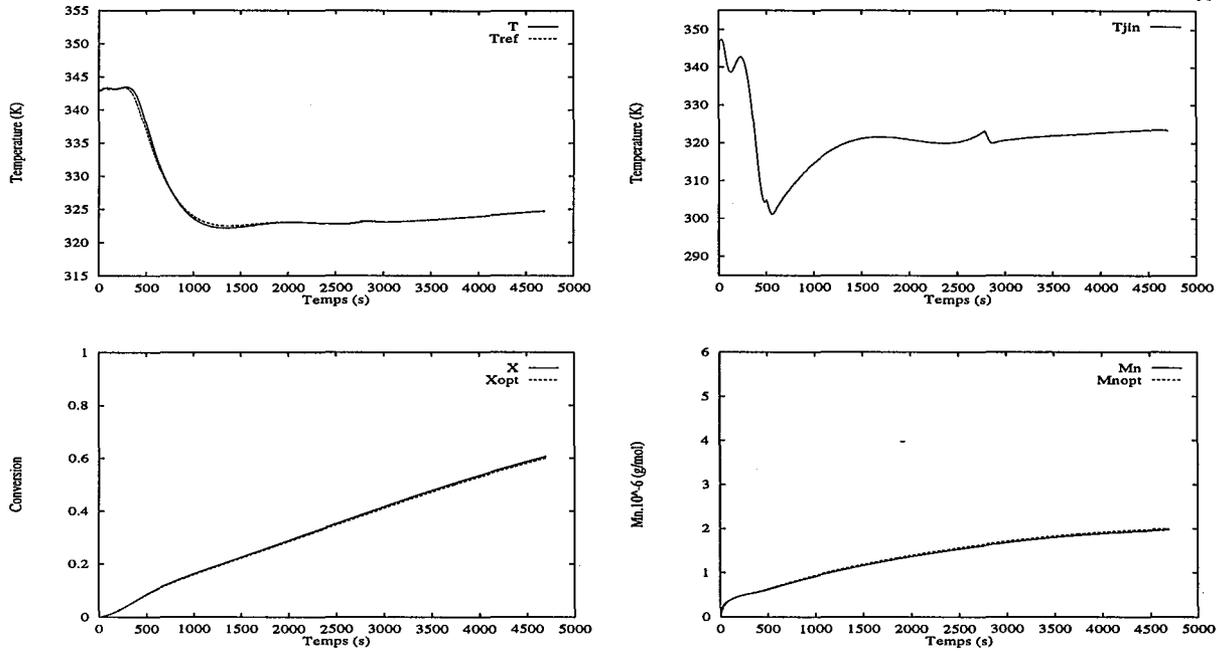


FIG. 5.7: Erreur de modèle sur le coefficient d'échange de chaleur - en haut, à gauche (5.7a) : poursuite de température - en haut, à droite (5.7b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à gauche (5.7c) : conversion / profil "optimal" de conversion - en bas, à droite (5.7d) : \bar{M}_n / \bar{M}_n "optimale"

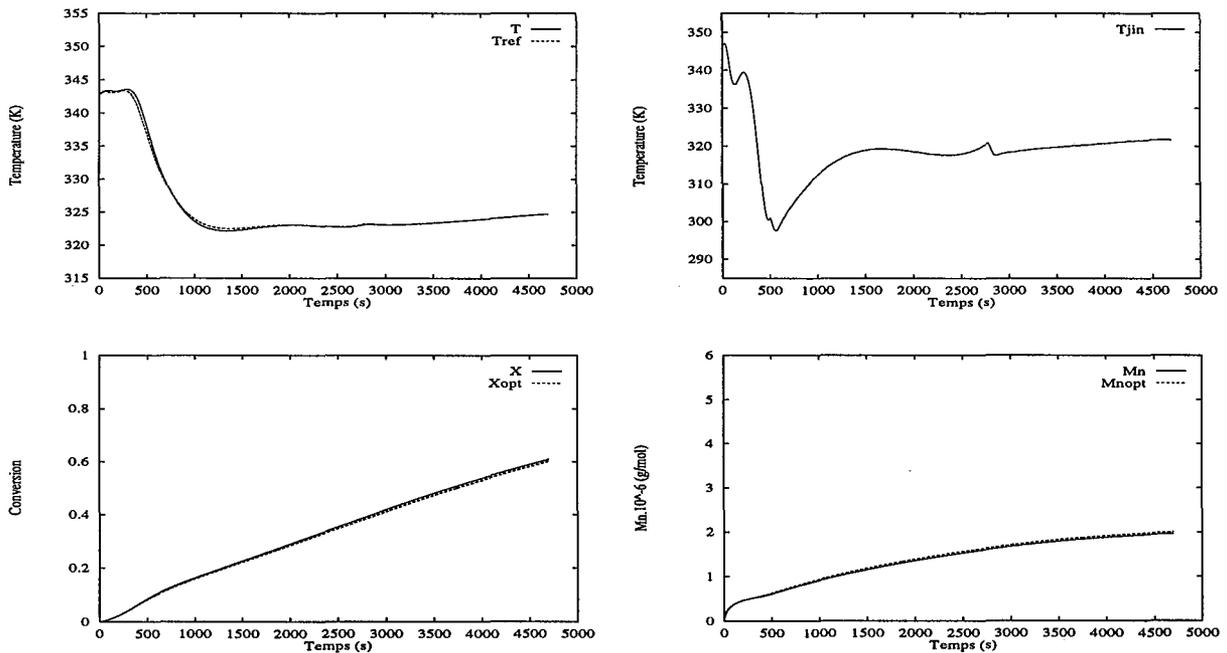


FIG. 5.8: Erreurs de modèle sur le coefficient d'échange de chaleur et la chaleur de réaction - en haut, à gauche (5.8a) : poursuite de température - en haut, à droite (5.8b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à gauche (5.8c) : conversion / profil "optimal" de conversion - en bas, à droite (5.8d) : \bar{M}_n / \bar{M}_n "optimale"

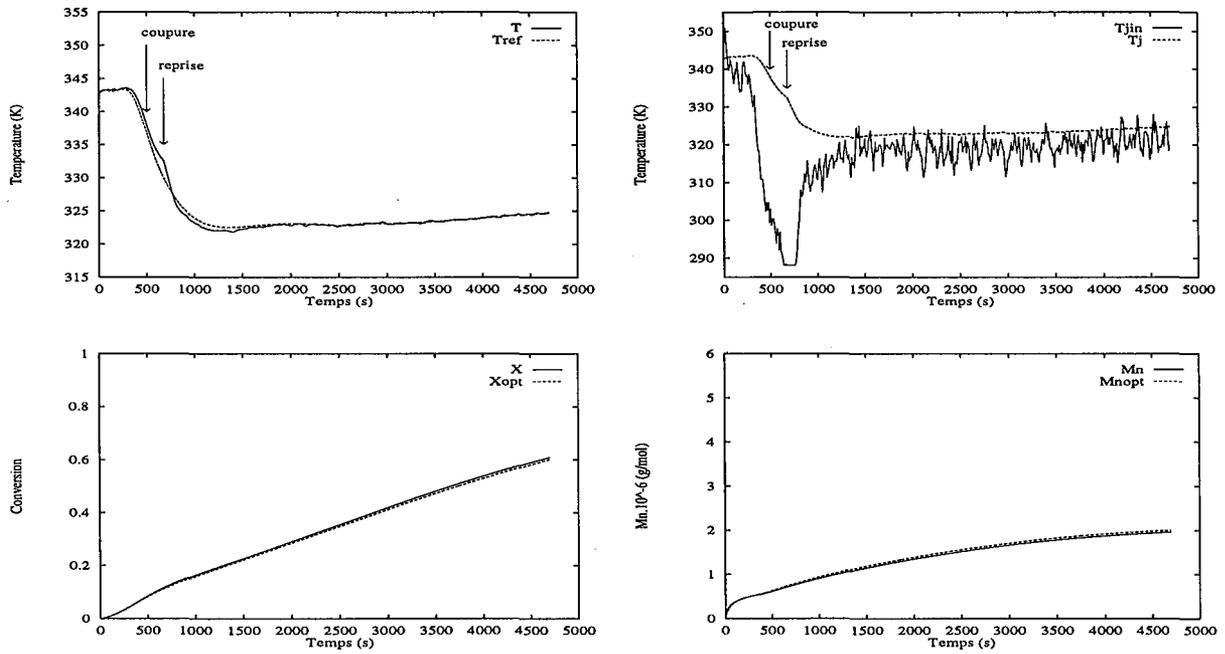


FIG. 5.9: Perturbation, bruits de mesure, erreurs de modèle - en haut, à gauche (5.9a) : poursuite de température - en haut, à droite (5.9b) : température d'entrée de la double enveloppe et température de la double enveloppe - en bas, à gauche (5.9c) : conversion / profil "optimal" de conversion - en bas, à droite (5.9d) : $\overline{M}_n / \overline{M}_n$ "optimale"

Chapitre 6

Estimation d'état

6.1 Principes généraux du filtre de Kalman

En génie des procédés, il est souvent nécessaire de connaître la valeur des états d'un système dynamique afin de le contrôler de façon correcte. Pourtant, très souvent, peu d'entre eux sont mesurables en ligne. C'est en particulier le cas dans le domaine de la polymérisation où des informations telles que la conversion, les caractéristiques moléculaires du polymère formé seraient très utiles, mais sont difficilement mesurables. En effet, à l'heure actuelle, seules peu de mesures en ligne sont réalisables (ex. : conversion par densimétrie). Les temps de mesure sont souvent très longs (de l'ordre de la demi-heure pour mesurer la distribution des masses molaires par chromatographie par perméation de gel). Par ailleurs, beaucoup de mesures requièrent le traitement préalable des échantillons (conversion par gravimétrie, chromatographie par perméation de gel...).

Il est donc très intéressant de disposer d'un estimateur d'état, algorithme qui utilise les mesures disponibles et un modèle du procédé pour reconstruire les variables d'état non mesurées, tout en tenant compte de l'imprécision du modèle et des bruits de mesure. Les possibilités d'un estimateur peuvent d'autre part être étendues à l'estimation de paramètres mal connus du procédé.

Un estimateur d'état peut donc apporter au cours de la réaction une connaissance des caractéristiques du produit très utile pour la supervision. Par ailleurs, l'emploi d'un estimateur d'état est indispensable lorsque l'on utilise des algorithmes de commande par retour d'état.

Le principe d'un observateur peut être résumé par le schéma de la figure 6.1, où u désigne l'entrée, x le vecteur d'état, \hat{x} le vecteur d'état estimé, y la sortie et y_m la sortie mesurée.

La forme continue d'un observateur peut être résumée par l'équation :
Dérivée de l'état estimé = Modèle dynamique de l'état + Gain * [Mesure - Estimation de la mesure],
soit :

$$\dot{\hat{x}} = f(\hat{x}(t)) + g(\hat{x}(t)).u + K(t)[y(t) - h(\hat{x}(t))]$$

Le problème est de calculer de manière optimale le gain $K(t)$ tout en garantissant la stabilité de l'estimation.

Dans cette thèse, l'estimateur d'état utilisé est le filtre de Kalman étendu, une des techniques d'estimation les plus populaires et les plus puissantes, et qui est l'observateur

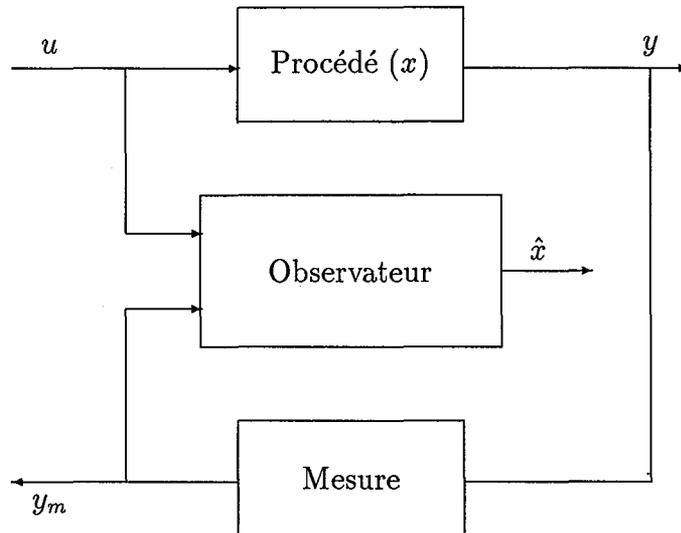


FIG. 6.1: Principe d'un observateur d'état

d'état le plus répandu dans le domaine de la polymérisation.

6.1.1 Le filtre de Kalman linéaire

Dans un premier temps, le filtre de Kalman linéaire, dont le filtre de Kalman étendu utilisé en non linéaire est une extension, est présenté.

Soit le système stochastique linéaire défini par :

$$\begin{cases} \dot{x} = Ax + Bu + w \\ y = Cx + v \end{cases} \quad (6.1)$$

dans lequel les erreurs de mesure \$v\$ et les incertitudes sur la dynamique du système \$w\$ sont considérées comme des bruits blancs gaussiens de moyenne nulle auxquels sont associées les matrices de covariance \$R\$ et \$Q\$.

L'objectif du filtre est d'estimer l'état \$x\$ à l'instant \$t\$, connaissant les mesures \$y\$ jusqu'à l'instant \$t\$, avec une erreur d'estimation \$\epsilon = \hat{x} - x\$ qui soit minimale. La matrice de covariance de l'erreur d'estimation est égale à :

$$P = E[\epsilon\epsilon^T]$$

Le critère à minimiser pour le calcul du gain est donc la trace de cette matrice de covariance :

$$J_k = \text{trace}[P]$$

où l'indice \$k\$ désigne les valeurs des variables à l'instant \$t_k\$.

Ce problème d'"optimisation" conduit à la formulation suivante pour le filtre de Kalman sous son écriture continue-discrète (continue car le modèle est donné sous une forme continue, et discrète car les mesures sont acquises de façon discrète) :

Prédiction

(propagation de l'estimation d'état et de la matrice de covariance de l'erreur entre les instants \$t_{k-1}\$ et \$t_k\$ alors que la mesure n'a pas encore été réalisée)

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}} = A\hat{x} + Bu \\ \dot{P} = AP + PA^T + Q \end{cases} \quad (6.2)$$

Correction

(mise à jour de l'estimation de l'état et de la matrice de covariance de l'erreur ; les mesures effectuées à l'instant t_k sont utilisées pour minimiser l'erreur d'estimation)

$$\begin{cases} K_k = P_k^- C^T (C P_k^- C^T + \frac{R}{\Delta t})^{-1} \\ \hat{x}_k^+ = \hat{x}_k^- + K_k (y_k - C \hat{x}_k^-) \\ P_k^+ = (I - K_k C) P_k^- \end{cases} \quad (6.3)$$

où l'exposant $-$ désigne les valeurs avant correction, l'exposant $+$, les valeurs après correction, et $\Delta t = t_k - t_{k-1}$.

Le filtre de Kalman linéaire est le "meilleur filtre possible" à condition que le système puisse être décrit par une représentation linéaire dans laquelle les incertitudes du modèle et les bruits de mesure sont des variables blanches et gaussiennes. Il s'agit d'un filtre optimal au sens des moindres carrés. Il utilise toutes les informations disponibles (dynamique du système, mesures, information statistique sur les bruits de mesure et les erreurs de modèle, valeurs initiales des variables, valeurs des variables de commande). Il a une structure de prédicteur-correcteur, récursive, bien adaptée à un fonctionnement en ligne. Il fournit non seulement les estimations souhaitées mais aussi l'incertitude du processus d'estimation à chaque pas. Il s'agit d'un filtre consistant (il converge vers la vraie valeur des variables lorsque le nombre de mesures augmente), asymptotiquement non biaisé et asymptotiquement efficace (lorsque le nombre de mesures augmente, il est non biaisé, sa covariance est finie, et il n'y a pas d'autre estimation non biaisée dont la covariance soit inférieure).

6.1.2 Le filtre de Kalman étendu

Le filtre de Kalman étendu est une extension du filtre de Kalman linéaire dans le cas où le système est décrit sous forme non linéaire. Il est obtenu par un développement de Taylor du modèle dynamique et de la fonction d'observation autour du point d'estimation courant. Le gain du filtre est ici aussi déterminé de manière à minimiser la trace de la matrice de covariance des erreurs d'estimation.

Soit le système non linéaire suivant (discret par rapport aux mesures) :

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x, u, t) + w(t) \\ y_k = h(x(t_k), k) + v_k \end{cases} \quad (6.4)$$

où w and v_k sont des bruits blancs gaussiens de moyenne nulle et de matrices de covariance respectives Q et R . Alors, le filtre de Kalman étendu sous sa forme continue-discrète est défini par :

Prédiction

variables d'état

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = f(\hat{x}, u, t) \quad (6.5)$$

matrice de covariance de l'erreur d'estimation

$$\frac{dP^-}{dt} = FP^- + P^-F^T + Q \quad (6.6)$$

Correction

gain de Kalman

$$K_k = P_k^- H_k^T [H_k P_k^- H_k^T + R_k]^{-1} \quad (6.7)$$

variables d'état

$$\hat{x}_k^+ = \hat{x}_k^- + K_k [y_k - h(\hat{x}_k^-)] \quad (6.8)$$

matrice de covariance de l'erreur d'estimation

$$P_k^+ = (I - K_k H_k) P_k^- \quad (6.9)$$

où :

$$F = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{\hat{x}_k} \quad \text{and} \quad H = \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_{\hat{x}_k^-}$$

6.1.3 Extensions du filtre de Kalman

Estimation de paramètres du modèle par agrandissement de l'état

Dans de nombreux procédés, certains paramètres sont mal connus ou varient au cours du temps. Il peut alors être intéressant d'évaluer ces paramètres en ligne. Dans cette perspective, il est possible de traiter le ou les paramètres à estimer comme des variables d'état, c'est-à-dire de considérer un vecteur d'état augmenté, constitué de l'ensemble des états x intervenant dans le modèle, et des paramètres θ concernés par la procédure d'évaluation. La condition nécessaire est bien sûr que le système élargi soit toujours observable. Il faut alors choisir la dynamique du paramètre à estimer. Le plus simple consiste souvent à prendre $\frac{d\theta}{dt} = 0$. Cette technique a été utilisée par Dimitratos (1989a) pour estimer le nombre moyen de radicaux par particule \bar{n} dans un réacteur de copolymérisation en émulsion. Dans ce cas, elle n'a rien apporté à l'estimation des autres états, mais a permis une très bonne poursuite de \bar{n} .

Adaptation des caractéristiques statistiques des erreurs de mesure et de modèle

De même qu'il est possible d'augmenter le vecteur d'état avec les valeurs des paramètres qui sont mal connus, il est possible d'inclure dans le processus d'estimation les caractéristiques des bruits de modèle et de mesure. Ces paramètres peuvent être considérés comme constants, ou comme non stationnaires (Dimitratos et al., 1989b).

Dimitratos (1989a) a utilisé un filtre avec estimation en ligne des caractéristiques des incertitudes de modèle (moyenne et matrice de covariance). Cette technique ne lui a apporté une amélioration par rapport au filtre de Kalman conventionnel que dans le cas d'un mauvais choix de la valeur de la matrice Q . Lors de l'estimation simultanée des caractéristiques des bruits de modèle et de mesure, une divergence des estimations a par ailleurs été constatée.

Elargissement de l'état par ajout d'états stochastiques non stationnaires

Afin de tenir compte de l'effet de perturbations non mesurées, d'erreurs de modèle ou d'erreurs sur les variables d'entrée, il peut être nécessaire d'ajouter des états stochastiques non stationnaires au vecteur d'état du modèle déterministe. Si les états du procédé réel dévient des valeurs prédites par le modèle déterministe, il est important d'en identifier la cause et de la modéliser correctement. En général, la nature exacte de ces états supplémentaires est inconnue. Ils sont le plus souvent modélisés de la façon suivante :

$$\frac{dx_s}{dt} = \alpha$$

où α est une variable aléatoire de type bruit blanc. Le nombre maximal d'états non stationnaires stochastiques pouvant être estimés est égal au nombre d'observations indépendantes (y_k). Il est important de choisir des états stochastiques significatifs et susceptibles de compenser les perturbations les plus probables en pratique.

Ainsi, Mac Gregor et al. (1986) ont tenu compte de la présence d'impuretés dans des réacteurs discontinus, semi-continus ou continus de polymérisation en émulsion du styrène en ajoutant des états stochastiques correspondant à la concentration en impuretés.

La même approche a été utilisée par Gagnon et Mac Gregor (1991). Les états stochastiques étaient les débits de deux types d'inhibiteurs dans l'alimentation d'un réacteur continu de copolymérisation du styrène et du butadiène. Cette approche leur a également permis de compenser certains types d'erreurs de modélisation.

Le filtre de Kalman réitératif

En présence d'erreurs sur les estimations initiales des états et pour améliorer la vitesse de convergence vers la vraie valeur de ces états, il est possible d'utiliser un filtre de Kalman réitératif (Kozub et Mac Gregor, 1992b). Un second filtre de Kalman est alors nécessaire pour estimer le vecteur x_0 . Chaque fois qu'une nouvelle mesure est disponible, il améliore progressivement l'estimation de x_0 . Le filtre de Kalman classique est alors relancé depuis $t = 0$ avec la nouvelle estimation de l'état initial. Cette réitération, qui pourrait d'avérer coûteuse en temps calcul, n'est nécessaire que pendant les premières périodes d'échantillonnage.

6.1.4 Applications du filtre de Kalman étendu aux réacteurs de polymérisation

Afin de compenser les difficultés liées au manque de mesures en ligne, les algorithmes d'estimation d'état sont très développés dans le domaine de la polymérisation. Parmi ceux-ci, le filtre de Kalman étendu est probablement le plus employé. Ses utilisations ont été nombreuses et variées, comme en témoigne le grand nombre de publications sur le sujet.

La condition nécessaire à vérifier avant de mettre en oeuvre toute procédure d'estimation est l'observabilité du système. Ray (1986) a dressé un tableau des propriétés (conversion du monomère, de l'amorceur, et paramètres relatifs à la structure moléculaire du polymère) observables ou non en fonction des mesures classiques disponibles (température, densité, viscosité intrinsèque...) et de leurs combinaisons.

Jo et Bankoff (1976) ont probablement été les premiers à utiliser un filtre de Kalman dans le domaine de la polymérisation. Ils ont testé plusieurs filtres de Kalman, à la fois expérimentalement et en simulation, afin d'estimer la conversion et la masse molaire moyenne en poids dans un réacteur continu de polymérisation en solution de l'acétate de vinyle. Les mesures utilisées ont été celles de la température, de l'indice de réfraction (relié empiriquement à la conversion) et de la viscosité (reliée empiriquement à la masse molaire moyenne en poids). L'étude a été faite en présence d'une perturbation liée à une variation intentionnelle de la concentration en impuretés dans l'alimentation. De bons résultats ont été obtenus mais les conditions d'utilisation du filtre étaient très favorables puisqu'une mesure des états à estimer était disponible. Ils ont constaté que l'introduction de paramètres à estimer dans l'algorithme du filtre conduisait à une meilleure estimation des états. Ils ont également comparé des résultats expérimentaux et théoriques et conclu qu'une étude en simulation conduisait généralement à des résultats très optimistes quant aux performances des techniques d'estimation.

Kiparissides et al. (1981) ont utilisé en simulation un filtre de Kalman étendu pour estimer les états d'un réacteur continu de polymérisation en émulsion à partir de la mesure de la turbidité. Les états estimés ont été utilisés par un algorithme de commande (cf. paragraphe 5.1.6).

Schuler et Suzhen (1985) ont utilisé un filtre de Kalman étendu pour estimer en ligne la conversion des réactifs et la distribution des masses molaires à partir des mesures de la température et de l'indice de réfraction du milieu réactionnel dans le cadre de la polymérisation discontinue en solution du styrène. Leur étude a été menée expérimentalement. A partir des mesures disponibles, seule une partie de leur système est observable (température, concentrations en monomère et en amorçeur). L'autre partie, décrivant la distribution en taille des chaînes, a été uniquement prédite. Ils ont obtenu de bonnes estimations des états, même durant la phase de chauffage du procédé ou en présence de conditions non stationnaires (augmentation puis diminution de la température du fluide caloporteur). De bons résultats ont également été obtenus lorsque seule la mesure de la température était utilisée, malgré une plus grande sensibilité, dans certains cas, aux erreurs de modèle. Les résultats de cette étude concernant la prédiction des caractéristiques de la distribution des chaînes ont ensuite été validés par Schuler et Papadopoulou (1986). L'accord entre les distributions prédites et expérimentales s'est avéré excellent.

Mac Gregor et al. (1986), dans une étude expérimentale, ont estimé la conversion et la taille des particules de latex dans des réacteurs discontinus et continus de polymérisation en émulsion du styrène, à partir de la mesure de la conversion par densimétrie en ligne. Ils ont élargi le vecteur d'état par adjonction d'une variable correspondant à la concentration en impuretés. Même en présence de perturbations non mesurées (présence d'inhibiteur dans la charge initiale), le filtre de Kalman étendu leur a permis d'obtenir une bonne estimation des états et de la quantité d'impuretés.

Ellis et al. (1988) ont utilisé en simulation un filtre de Kalman étendu à deux échelles de temps en vue de l'estimation de la température, de la conversion, et de toute la distribution des masses molaires dans un réacteur batch de polymérisation en solution du méthacrylate de méthyle. Pour ce faire, un modèle détaillé de la polymérisation a été employé, et les mesures en ligne de la conversion, de la température et de la distribution des masses molaires par chromatographie par perméation de gel à différents intervalles de temps ont été supposées disponibles. Une bonne performance de l'estimateur a été observée, même en présence d'erreurs d'initialisation, de perturbation non mesurée, d'effet de gel

important ou d'erreur de modèle. Le filtre de Kalman étendu a même permis d'estimer des distributions bimodales des masses molaires. Il a été également testé dans des conditions "pseudo-réelles" où des résultats d'expériences hors ligne ont été fournis au filtre, de la même manière qu'ils l'auraient été en temps réel. Ellis et al. (1994) ont utilisé le même filtre dans une étude expérimentale. Une excellente performance du filtre a pu être observée, même en présence d'erreurs de modèle, de polymérisation non isotherme et de perturbation non mesurée. La présence de bruits de mesure sur la conversion n'a pas affecté l'estimation des masses molaires. La présence de biais de mesure sur la température a été rapidement compensée par l'estimateur d'état. Cet estimateur a pu ensuite être utilisé avec succès en vue du contrôle de la masse molaire moyenne en poids du polymère.

Adebekun et Schork (1989b) ont testé en simulation trois filtres de Kalman étendus différents afin d'estimer les états d'un réacteur continu de polymérisation en solution du méthacrylate de méthyle. La conversion du monomère et la température ont été supposées mesurées. Dans ces conditions, seule une partie du système est observable (concentrations en monomère, amorceur et solvant et température), la deuxième partie, constituée des premiers moments de la distribution des masses molaires, ne l'est pas à partir de ces seules mesures. Les auteurs ont alors étudié trois variantes du filtre de Kalman : dans un premier cas, tous les états, observables ou non, sont estimés, dans un deuxième, seuls les états observables sont estimés, les autres sont simplement prédits. Enfin, le troisième type de filtre est un filtre de Kalman à deux échelles de temps, qui suppose que les états décrivant la distribution des masses molaires sont mesurés avec une période d'échantillonnage différente. Ils ont étudié l'influence d'erreurs d'initialisation des états estimés, du choix de la matrice de covariance des bruits de mesure, et d'erreurs de modèle. Les estimateurs utilisés ont montré de bonnes performances, même lorsque le vecteur d'état n'était pas entièrement observable. L'estimation d'état a aussi été utilisée avec succès dans l'objectif de contrôler ce réacteur en boucle fermée, selon la technique présentée dans un article précédent (Adebekun et Schork, 1989a).

Gagnon et Mac Gregor (1991) ont étudié en simulation le comportement d'un filtre de Kalman étendu appliqué à un réacteur continu de copolymérisation en émulsion du styrène et du butadiène. Les mesures disponibles étaient la densité du latex et le diamètre moyen des particules. Des états stochastiques correspondant au débit d'impuretés dans l'alimentation ont été introduits. Ces derniers ont permis de rendre compte de variations non mesurées du niveau d'impuretés dans l'alimentation. Ils ont aussi donné une robustesse au filtre vis à vis de certains types d'erreurs de modèle (erreurs qui affectent la polymérisation de la même manière que la présence d'impuretés).

Dimitratos et al. (1991) ont utilisé un filtre de Kalman étendu dans le cadre de la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle dans un réacteur semi-continu. Leur but était l'estimation des concentrations en monomères dans les particules (qui déterminent les vitesses de réaction et la composition du copolymère) à partir de la mesure en ligne par chromatographie en phase gazeuse des concentrations en monomères résiduels dans le réacteur. Ils ont comparé quatre filtres de Kalman différents : le filtre classique, le filtre avec adaptation paramétrique pour estimer en plus des états, le nombre moyen de radicaux par particule \bar{n} , le filtre avec adaptation du bruit de modèle et le filtre avec adaptation des bruits de modèle et de mesure. Le modèle utilisé par le filtre était un modèle simplifié (coefficient de partage des monomères entre la phase aqueuse et les particules constant, \bar{n} constant). Le filtre classique a montré un bon comportement lors d'une utilisation en temps réel. Une étude en simulation a montré qu'une mauvaise initia-

lisation de l'estimation des états ou de la matrice de covariance des erreurs d'estimation était tolérable mais qu'une matrice de covariance des erreurs de modèle aux valeurs trop faibles entraînait une divergence du filtre. En fait, les performances du filtre ne sont pas sensibles à de fortes variations sur la matrice Q tant que ses éléments restent plus grands que ceux de la matrice de covariance des erreurs de mesure R . Le filtre de Kalman avec adaptation de $\bar{\pi}$ n'a pas amélioré la qualité de l'estimation des autres états mais a fourni une bonne estimation en ligne de ce paramètre. Le filtre de Kalman avec adaptation des caractéristiques statistiques des erreurs de modèle n'a rien apporté à la qualité des estimations lorsque l'initialisation de la matrice Q était faite dans le domaine de convergence du filtre classique. Par contre, si la matrice Q était initialisée à une valeur où le filtre classique divergeait, le filtre adaptatif, lui, convergait. Lorsque le filtre adaptait à la fois les caractéristiques du bruit de modèle et de mesure, celui-ci divergeait.

Kozub et Mac Gregor (1992b) ont étudié trois approches d'estimation d'état et les ont appliquées à un réacteur semi-continu de copolymérisation en émulsion du styrène et du butadiène. Deux variantes du filtre de Kalman étendu et une procédure d'optimisation en ligne en vue de l'estimation d'état ont été comparées dans une étude en simulation. Les mesures supposées disponibles étaient les quantités de monomère résiduel, la taille des particules et la quantité d'agent de transfert résiduel. Le vecteur d'état a été agrandi par une perturbation non stationnaire (la concentration en impuretés dans l'alimentation) et un paramètre du modèle (le nombre de particules) supposés varier de manière aléatoire. La robustesse du filtre vis-à-vis d'erreurs sur les estimations initiales ainsi que d'erreurs de modèle a été testée. La variante du filtre de Kalman étendu permettant d'estimer les états initiaux (filtre de Kalman réitératif) s'est avérée la plus adaptée à leur problème. Enfin, ce travail a permis de montrer les bénéfices de l'incorporation d'états stochastiques non stationnaires pour faire face à des biais éventuels dans l'estimation d'état, à condition toutefois que les sources des biais soient connues et les états supplémentaires choisis en conséquence.

6.2 Simulation de la commande non linéaire couplée à l'observation d'état du réacteur discontinu de polymérisation en émulsion

Le filtre de Kalman étendu est utilisé pour reconstituer l'ensemble des variables d'état du système : concentration en monomère, nombre de particules par unité de volume, température du milieu réactionnel et température de la double enveloppe.

Bien souvent, dans l'industrie, les seules données expérimentales disponibles en ligne sont des températures. L'utilisation du filtre de Kalman étendu est d'abord testée lorsque la seule mesure est celle de la température du milieu réactionnel.

Avec le développement de techniques telles que la densimétrie, il est désormais souvent possible de mesurer en ligne la conversion du monomère (cf. chapitre Techniques Expérimentales). Le filtre de Kalman étendu sera également testé dans le cas plus favorable où les mesures de la température du milieu réactionnel et de la conversion sont réalisées en ligne.

Il faut aussi noter que la distribution des tailles des macromolécules détermine d'importantes propriétés technologiques du polymère synthétisé. La caractérisation de la qualité du produit est donc facilitée si cette distribution des longueurs de chaîne est connue en ligne. La technique de mesure de la distribution des masses molaires la plus utilisée, la chromatographie sur gel perméable, requiert cependant un équipement sophistiqué, une préparation spécifique des échantillons et un long temps de réponse. Elle n'est donc pas adaptée, à l'heure actuelle, à une utilisation industrielle en ligne. Il est par conséquent intéressant d'utiliser des techniques d'estimation pour reconstituer les valeurs des moments de la distribution des masses molaires.

6.2.1 Cas où seule la température du milieu réactionnel est mesurée

Observabilité

Une condition nécessaire à l'utilisation d'un estimateur d'état est l'observabilité du système : le vecteur d'état doit être observable à partir des mesures disponibles.

La condition nécessaire à l'observabilité locale est la non singularité de la matrice :

$$\Gamma^T = [H, HF, HF^2, HF^{n-1}]$$

L'analyse de l'observabilité du système montre qu'à partir de la mesure de la température, les moments de la distribution des masses molaires ne sont pas observables. En effet, cela est une conséquence de la structure du modèle : ces variables n'ont aucun effet sur la température du milieu réactionnel.

Par ailleurs, durant les étapes 1 et 3 de la polymérisation en émulsion, les quatre variables d'état que sont la concentration en monomère, le nombre de particules par unité de volume, les températures du milieu réactionnel et de la double enveloppe sont observables. Par contre, durant la deuxième étape, la concentration en monomère n'est pas observable : elle n'influence pas la température à travers la vitesse de polymérisation. En effet, contrairement à une polymérisation en phase homogène, la vitesse de polymérisation ne

fait pas intervenir la concentration en monomère globale mais seulement la concentration en monomère à l'intérieur des particules.

Cependant, durant les trois étapes, la concentration en monomère sera incluse dans le processus d'estimation (Kozub et Mac Gregor, 1992b). Concernant les moments de la distribution des masses molaires, un filtre d'ordre réduit sera utilisé, de manière analogue à Schuler et Suzhen (1985). Le vecteur d'état qui est corrigé contient uniquement les variables d'état du premier sous-système (concentration en monomère, nombre de particules, et températures). En parallèle, les équations décrivant la dynamique des autres variables sont intégrées, fournissant ainsi une prédiction, mais les valeurs obtenues ne sont pas mises à jour lors de l'étape de correction. La prédiction est cependant meilleure qu'une simple intégration en boucle ouverte puisqu'elle utilise les valeurs des estimations des variables du premier sous-système.

Mise en oeuvre du filtre de Kalman étendu

Les équations du filtre de Kalman étendu utilisé sont écrites en détail en annexe D.

Prédiction des moments de la distribution des masses molaires

La description complète des équations utilisées est également donnée en annexe D.

Choix des paramètres du filtre

Le filtre de Kalman prenant en compte la nature stochastique des phénomènes, la détermination d'un certain nombre de caractéristiques statistiques des grandeurs intervenant dans sa mise en oeuvre est nécessaire (matrices de covariance des bruits de mesure et des incertitudes de modèle, matrice de covariance initiale des erreurs d'estimation, estimation des valeurs initiales des états).

La matrice de covariance des erreurs de modèle Q est généralement choisie diagonale, à la fois pour des raisons de commodité, et aussi par manque d'information concernant les covariances. Ses éléments diagonaux doivent refléter l'erreur totale possible sur un intervalle d'intégration $[t_k, t_{k+1}]$ (Mac Gregor et al., 1986).

La matrice de covariance des bruits de mesure R est relativement plus facile à déterminer à partir de la connaissance des capteurs utilisés ou à l'aide de mesures répétées.

Les valeurs relatives des éléments des matrices Q et R sont une indication de l'inexactitude du modèle par rapport à l'incertitude des mesures, et par conséquent elles sont un indicateur de la dépendance du filtre vis à vis des mesures.

L'initialisation de la matrice de covariance des erreurs d'estimation se fait sur la base de l'incertitude entachant l'estimation initiale des variables d'état.

Jo et Bankoff (1976) ont remarqué que les valeurs initiales des états estimés et de la matrice de covariance des erreurs d'estimation avaient peu d'influence sur les performances du filtre. L'explication est qu'ils utilisent des valeurs de la matrice Q supérieures à celles de la matrice R et donc qu'ils accordent beaucoup de confiance aux mesures. Ils ont également étudié l'influence des valeurs des éléments des matrices R et Q : des faibles valeurs des éléments de la matrice Q par rapport aux éléments de la matrice R conduisent à des déviations significatives des estimations par rapport aux valeurs expérimentales, voire à

une divergence du filtre. Cette dernière remarque a également été observée par Dimitratos et al. (1991).

Les choix suivants ont été faits pour les matrices Q et R :

$$Q = \begin{pmatrix} 0,01^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,005^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,5^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,2^2 \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

et :

$$R = (0,2^2) \quad (6.11)$$

En effet, la mesure de la température avec la sonde de platine utilisée est entachée d'un bruit d'écart-type environ égal à 0,2 K. Concernant la matrice Q , un ajustement en présence d'erreurs susceptibles d'être rencontrées en pratique a conduit aux valeurs données ci-dessus. Pour le terme relatif à la température, une plus grande confiance est bien entendu accordée à la mesure qu'au modèle.

Les valeurs initiales des états sont normalement connues précisément : la concentration initiale en monomère est liée aux quantités introduites qui sont connues de l'opérateur, les températures peuvent être mesurées au moment du lancement du filtre, et le nombre de particules est initialement nul. Les moments de la distribution des masses molaires sont eux aussi égaux à 0 au moment du démarrage de la réaction.

La matrice de covariance des erreurs d'estimation est initialisée de la manière suivante :

$$P_{ii} = (\hat{x}_i/20)^2 \quad ; \quad P_{ij} = 0 \quad \text{si} \quad i \neq j \quad (6.12)$$

pour $i = 1, \dots, 4$, ce qui signifie qu'une grande confiance est accordée dans les valeurs initiales.

Résultats de simulation

La commande non linéaire géométrique est maintenant couplée au filtre de Kalman étendu pour simuler le contrôle du réacteur de polymérisation tel qu'il se ferait en pratique. Le schéma de blocs général de la commande non linéaire couplée à l'observation d'état est représenté sur la figure 6.2.

Les simulations sont réalisées dans les mêmes conditions que celles du paragraphe 5.2.2. La robustesse du filtre de Kalman est testée en présence de bruits de mesure, d'erreur sur l'estimation initiale des états, de perturbation, de biais sur les mesures et d'erreurs de modèle.

Cas idéal Dans ce cas, le filtre est testé en présence uniquement de bruits de mesure sur la température (d'écart-type 0,2 K). Les résultats sont présentés sur la figure 6.3. Les performances de poursuite (figure 6.3a) sont tout à fait similaires à celles obtenues sans observateur (figure 5.6). Et malgré le bruit de mesure, une excellente estimation des états (conversion, nombre de particules par unité de volume, masse molaire moyenne en nombre) est obtenue (figures 6.3cde).

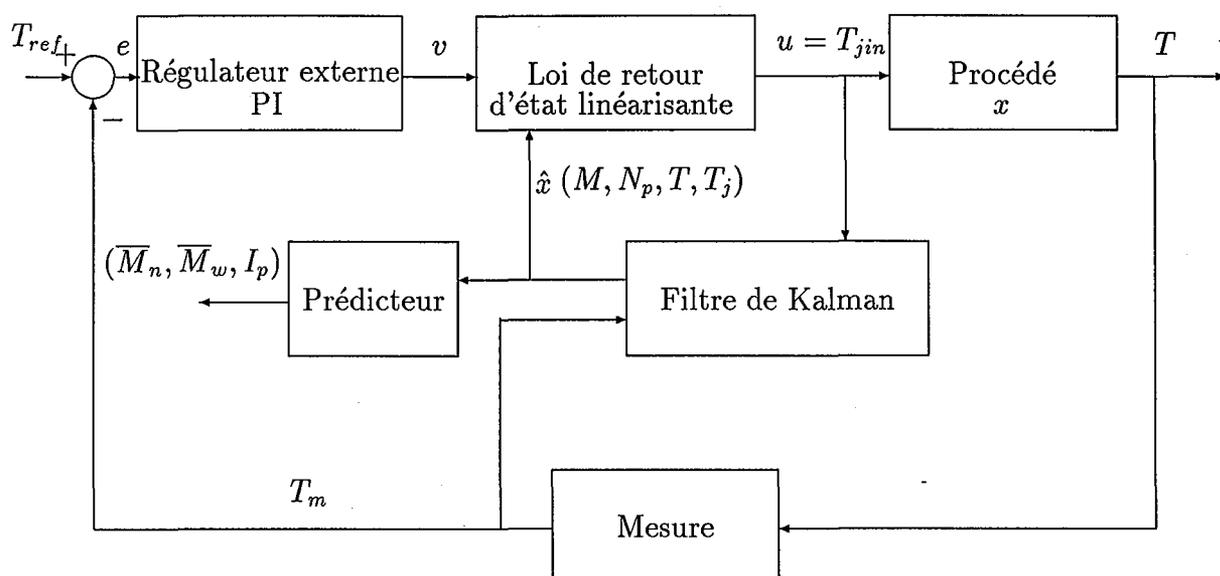


FIG. 6.2: Schéma de blocs global de la commande

Erreur sur l'estimation initiale de la température Une erreur de 5 K sur l'estimation initiale de la température du milieu réactionnel est simulée. Dans ce cas, étant donné qu'il s'agit d'une variable mesurée, et qu'en ce qui concerne la température, une grande confiance est accordée aux mesures par rapport au modèle (cf. grandeurs relatives des termes q_{33} et r_{11} des matrices Q et R), l'erreur initiale sur l'estimation est très rapidement compensée (figure 6.4a). L'erreur sur l'estimation initiale de la température n'a alors pas d'influence sur l'estimation des autres états, comme le montre par exemple la comparaison conversion/conversion estimée (figure 6.4b).

Erreur sur l'estimation initiale de la concentration en monomère Une erreur de 1% sur l'estimation initiale de la concentration en monomère est simulée (figure 6.5). Elle n'a aucune incidence sur la qualité de la poursuite de la température (figure 6.5a), mais même une si faible erreur est difficilement compensée par l'estimateur (figure 6.5b). En effet, la première étape est très rapide, et M est faiblement observable pendant cette période, donc l'erreur subsiste au cours de la première étape. Elle n'est pas corrigée pendant la deuxième étape étant donné que M n'est plus observable : il s'agit alors d'une simple prédiction, et tout repose sur le modèle. La durée entre le début de la troisième étape et la fin de l'expérience suffit à peine à compenser l'erreur d'estimation initiale. Ceci constitue donc un problème de cette configuration du filtre de Kalman, même si en toute logique la composition initiale du mélange est connue. Ce problème ne peut être résolu qu'en disposant d'une mesure de la concentration en monomère (ou de la conversion).

Perturbation La même perturbation que dans le paragraphe 5.2.2 est simulée (panne de la pompe) (figure 6.6). Les performances de la poursuite ne sont pas altérées par la présence du filtre de Kalman (figure 6.6a). Par contre, l'estimation de la température de la double enveloppe est très mauvaise pendant la durée de la panne, étant donné qu'elle repose partiellement sur le modèle (figure 6.6b). Les valeurs des autres états ne dépendant pas directement de la température de la double enveloppe, mais de la température du milieu réactionnel, qui elle est mesurée, leur estimation reste très bonne (figures 6.6bcd).

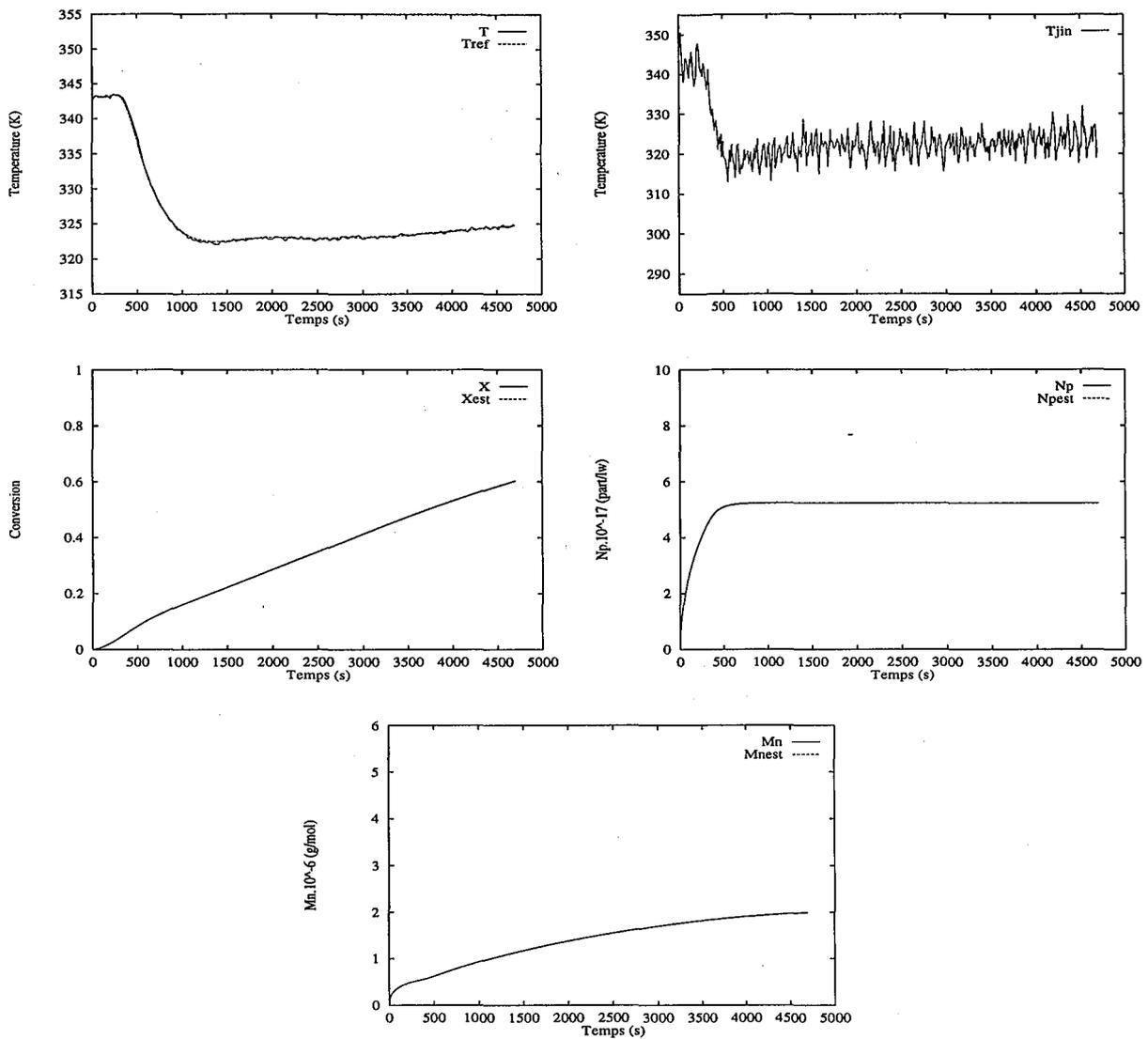


FIG. 6.3: Bruits de mesure - en haut, à gauche (6.3a) : poursuite de température - en haut, à droite (6.3b) : température d'entrée de la double enveloppe - au milieu, à gauche (6.3c) : conversion / conversion estimée - au milieu, à droite (6.3d) : N_p / N_p estimé - en bas (6.3e) : $\overline{M}_n / \overline{M}_n$ prédite

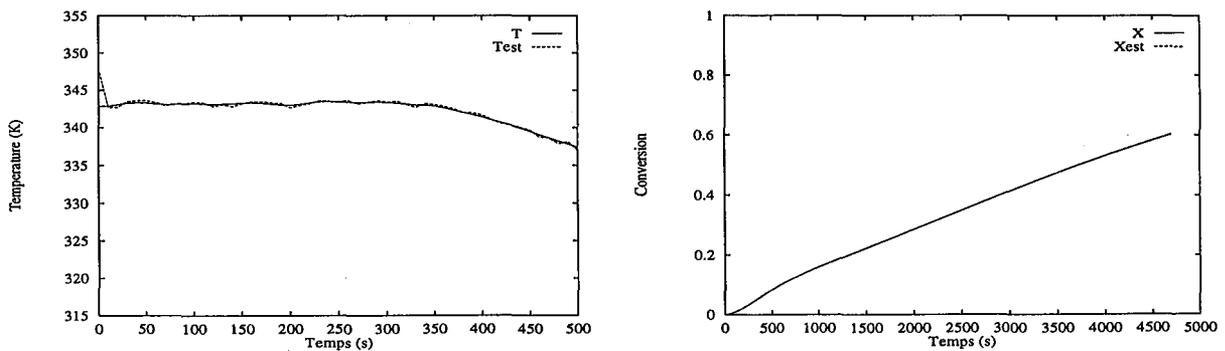


FIG. 6.4: Erreur sur l'estimation initiale de la température - à gauche (6.4a) : température / température estimée - à droite (6.4b) : conversion / conversion estimée

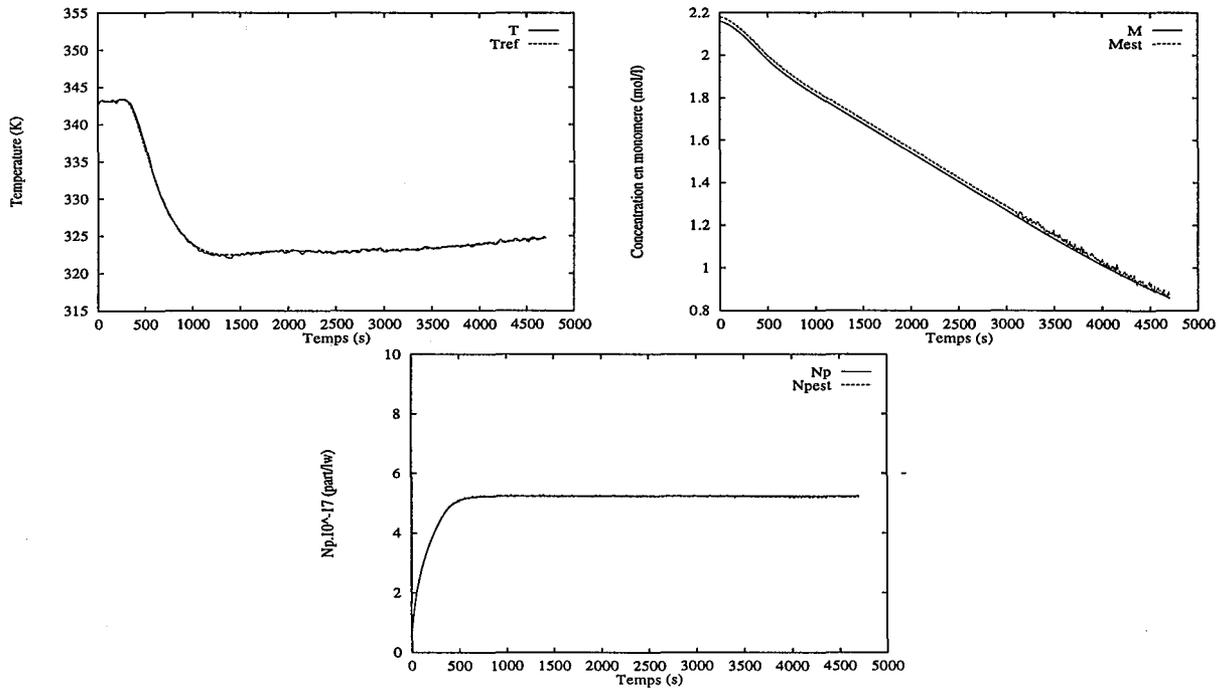


FIG. 6.5: Erreur sur l'estimation initiale de la concentration en monomère - en haut, à gauche (6.5a) : poursuite de température - en haut, à droite (6.5b) : concentration en monomère / concentration en monomère estimée - en bas (6.5c) : N_p / N_p estimé

Biais sur les mesures Un biais sur la mesure de la température peut se produire en pratique en raison d'un dépôt de polymère se formant sur le capteur par exemple. Un biais de $-0,5$ K sur la mesure de la température réactionnelle a été simulé. Etant donné qu'une plus grande confiance est accordée aux mesures qu'au modèle, les estimations de la températures sont biaisées (figure 6.7a), et par conséquent les estimations et les prédictions des autres états aussi (figures 6.7bcd).

Erreurs de modèle Les mêmes erreurs de modèle que dans le paragraphe 5.2.2 sont simulées (erreurs sur le coefficient global de transfert de chaleur et sur l'enthalpie de réaction). La poursuite est malgré cela très bonne (figure 6.8a), et la qualité de l'estimation est acceptable (l'erreur reste faible par rapport aux erreurs de mesures pouvant exister sur les variables concernées) (figures 6.8bcd).

Conclusion Le filtre de Kalman étendu permet donc une bonne estimation des valeurs des variables d'état non mesurées, estimation indispensable lors de l'utilisation de techniques de commande non linéaire basées sur un modèle du procédé. La robustesse vis à vis d'erreurs susceptibles d'intervenir en pratique s'avère satisfaisante, même lorsque la température est la seule variable mesurée.

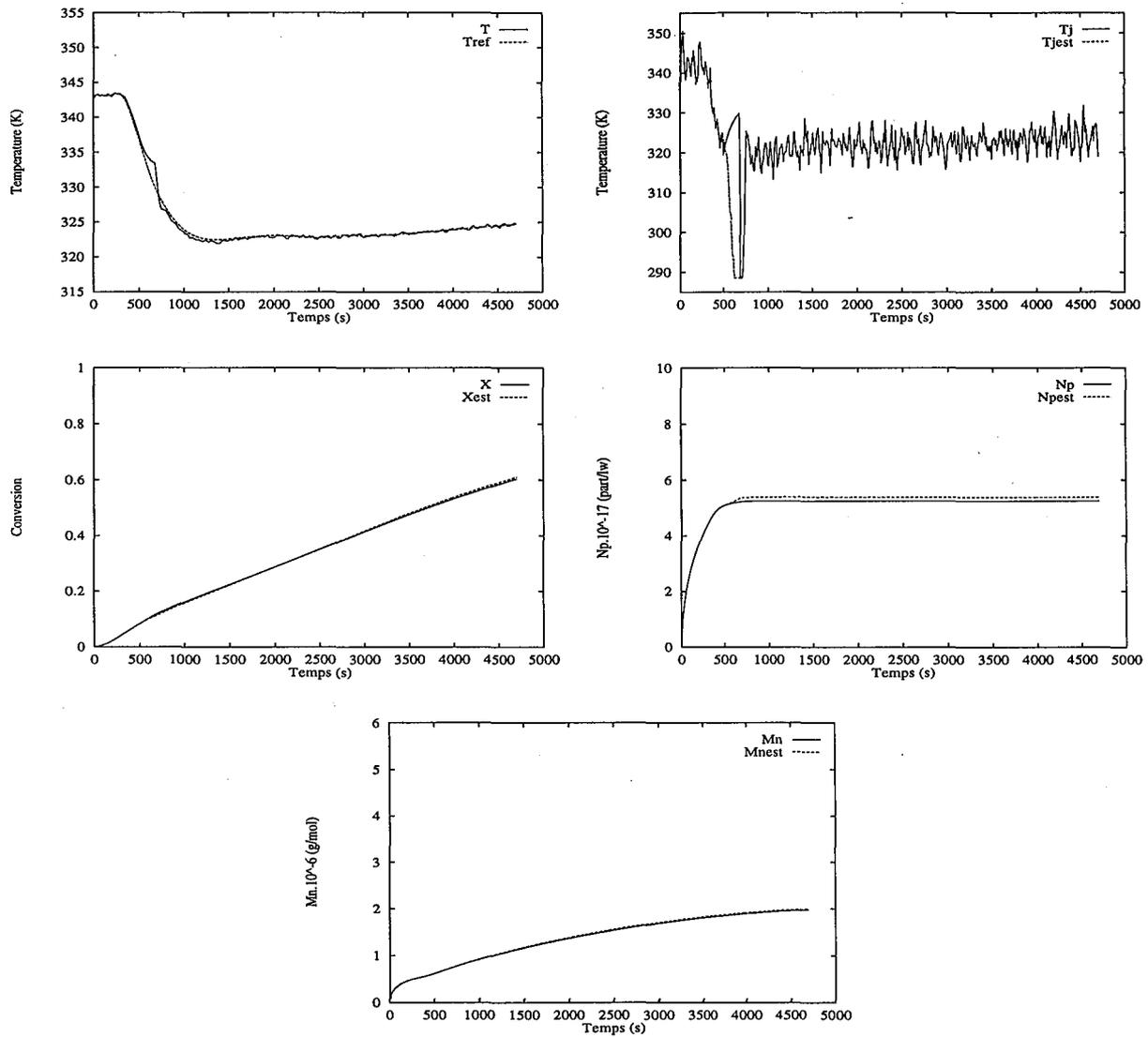


FIG. 6.6: Perturbation due à une panne de la pompe - en haut, à gauche (6.6a) : poursuite de température - en haut, à droite (6.6b) : température de la double enveloppe / température de la double enveloppe estimée - au milieu, à gauche (6.6c) : conversion / conversion estimée - au milieu, à droite (6.6d) : N_p / N_p estimé - en bas (6.6e) : \overline{M}_n / \overline{M}_n prédite

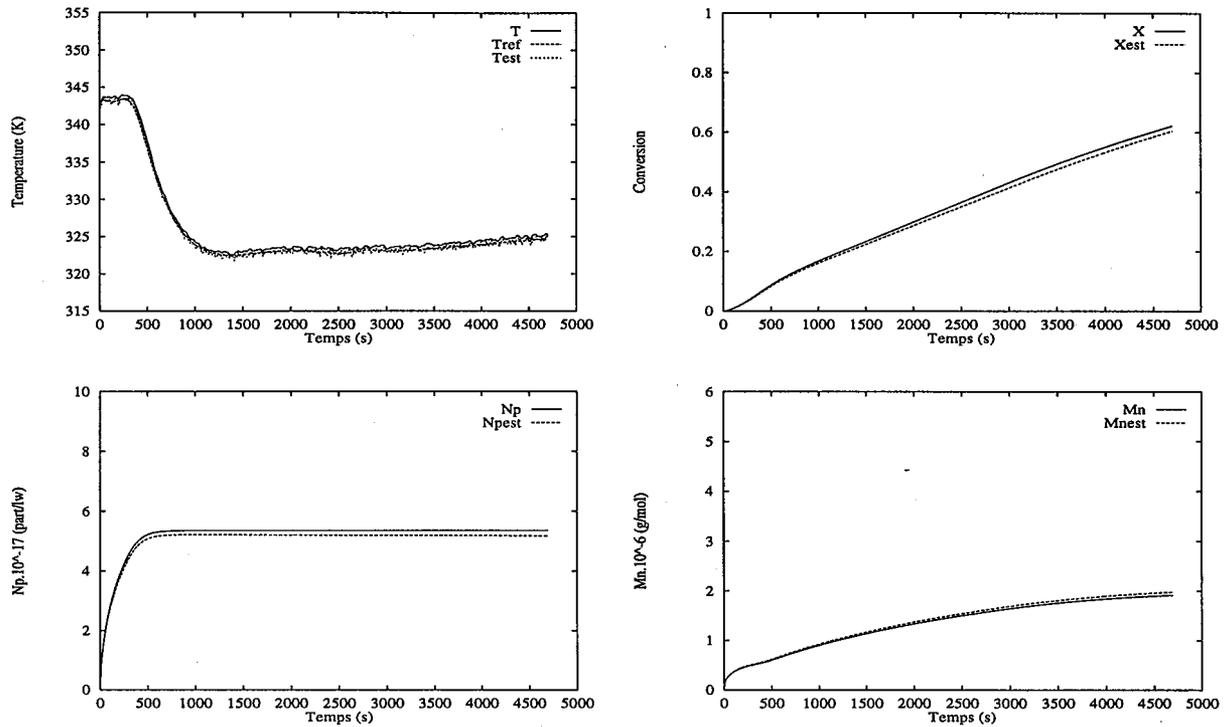


FIG. 6.7: Biais sur la mesure de la température - en haut, à gauche (6.7a) : température / température estimée / température de consigne - en haut, à droite (6.7b) : conversion / conversion estimée - en bas, à gauche (6.7c) : N_p / N_p estimé - en bas, à droite (6.7d) : $\overline{M}_n / \overline{M}_n$ prédite

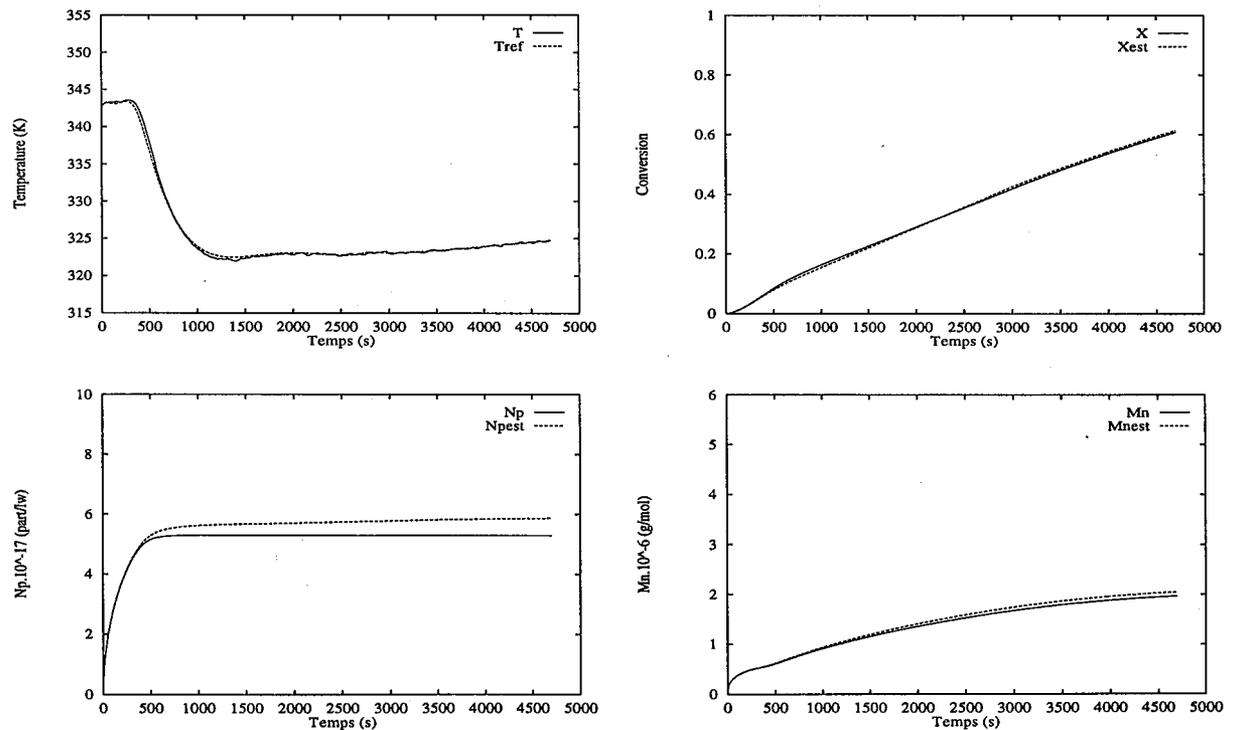


FIG. 6.8: Erreurs de modèle - en haut, à gauche (6.8a) : poursuite de température - en haut, à droite (6.8b) : conversion / conversion estimée - en bas, à gauche (6.8c) : N_p / N_p estimé - en bas, à droite (6.8d) : $\overline{M}_n / \overline{M}_n$ prédite

6.2.2 Cas où la température du milieu réactionnel et la conversion sont mesurées

Pour pallier à des problèmes tels que des erreurs d'initialisation, des erreurs de modèle... , il est évidemment intéressant de disposer de davantage de mesures que celle de la température uniquement. Grâce au développement de la densimétrie, il est maintenant parfois possible de disposer facilement de la mesure de la conversion en ligne. Ce paragraphe est consacré à la simulation du cas où une telle mesure est possible.

Observabilité

La concentration en monomère, le nombre de particules et les températures du réacteur et de la double enveloppe sont alors observables. Les variables décrivant la distribution des masses molaires ne sont toujours pas observables ; ici encore elles seront uniquement prédites.

Mise en oeuvre du filtre de Kalman étendu

L'étape de prédiction est décrite par les mêmes équations que dans le cas où seule la température est mesurée (paragraphe 6.2.1).

La seule différence réside dans l'expression de la matrice H utilisée lors de l'étape de correction. Le vecteur des variables mesurées est le suivant : $h = (T, X)^T = (x_3, (M_o - x_1)/M_o)^T$, d'où :

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1/M_o & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

Paramètres du filtre

Les matrices Q et R sont dans ce cas choisies égales à :

$$Q = \begin{pmatrix} 0,01^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,005^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,5^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,2^2 \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

et :

$$R = (0,2^2 \quad 0,015^2) \quad (6.15)$$

La matrice de covariance des erreurs d'estimation est initialisée de la même manière que dans le cas précédent.

Résultats de simulation

Cas idéal Des bruits de mesure d'écart-type 0,2 K sur la température et 0,015 sur la conversion sont simulés. Les résultats montrent un bon comportement du filtre malgré la forte amplitude des bruits de mesure (figure 6.9).

Erreur sur l'estimation initiale de la concentration en monomère Une erreur importante sur l'estimation initiale de la concentration en monomère est simulée : 2,5 mol/l_w au lieu de 2,159 mol/l_w. Les résultats présentés sur la figure 6.10b montrent qu'elle est compensée très rapidement, étant donné la confiance accordée aux mesures par rapport au modèle. La poursuite de température (figure 6.10a) et l'estimation des autres états (figures 6.10cd) ne sont pas affectés.

La compensation d'une telle erreur n'est pas possible avec la seule mesure de la température : suivant le réglage du filtre utilisé, soit un biais subsiste sur les estimations, soit le filtre diverge.

Biais de mesure sur la température Un biais de mesure important sur la température est simulé (5 K). Dans ce cas, la mesure de la conversion permet une bonne estimation de cette variable (figure 6.11b) malgré la mauvaise estimation de la température (figure 6.11a). Par contre, le nombre de particules par unité de volume (figure 6.11c) et la masse molaire moyenne en nombre (figure 6.11d) qui dépendent à la fois de la température et de la concentration en monomère ne sont pas estimées de façon très correcte.

Conclusion La mesure de la conversion permet donc d'améliorer le comportement du filtre en présence d'erreurs d'initialisation ou de biais sur la mesure de la température, mais aussi en présence d'erreurs de modèle qui affecteraient la vitesse de polymérisation.

Conclusion

Cette étude préliminaire en simulation a permis de montrer les bonnes performances de poursuite de la commande non linéaire géométrique avant toute étude expérimentale. La robustesse vis-à-vis d'erreurs de modélisation, de perturbations ou de bruits de mesures susceptibles de se produire avec ce type de procédé est satisfaisante. Quand la seule mesure disponible est celle de la température, le filtre de Kalman étendu, indispensable pour reconstituer les variables non mesurées, fournit des estimations correctes à condition que les erreurs d'initialisation, de mesure ou de modèle ne soient pas trop importantes. Il est bien sûr toujours intéressant de disposer de davantage d'informations : en ce sens, la possibilité de mesurer la conversion s'avère très utile.

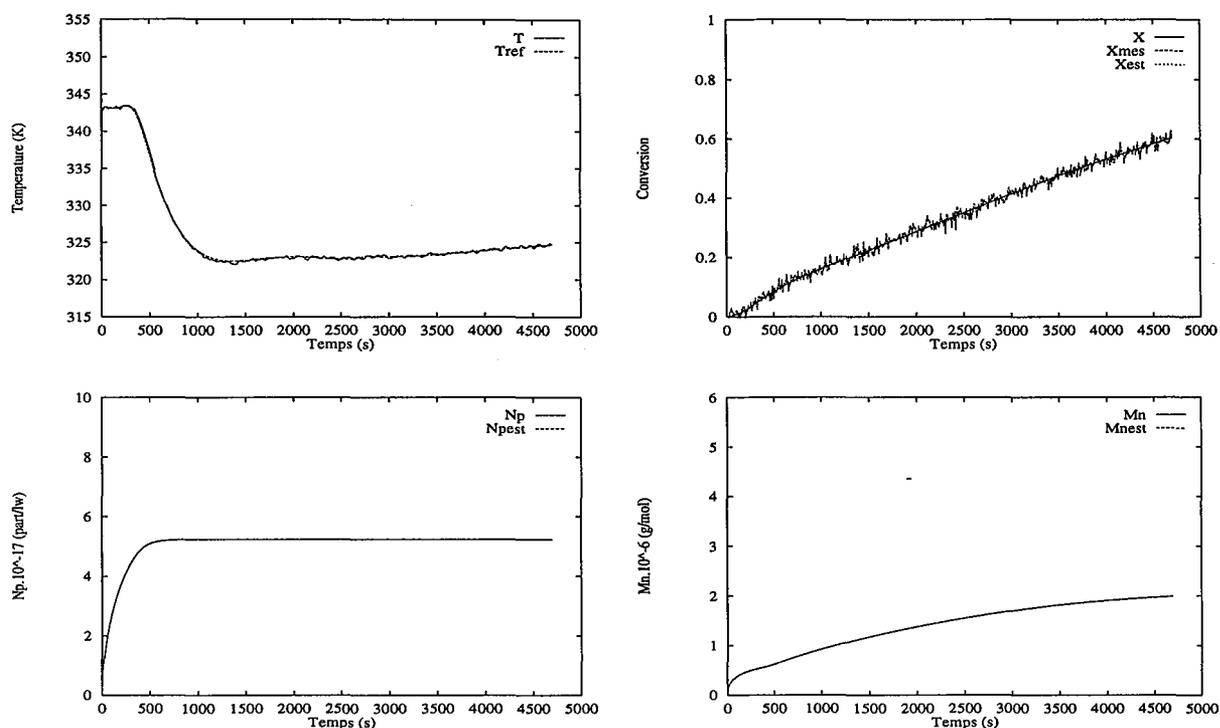


FIG. 6.9: Bruits de mesure - en haut, à gauche (6.9a) : poursuite de température - en haut, à droite (6.9b) : conversion / conversion mesurée / conversion estimée - en bas, à gauche (6.9c) : N_p / N_p estimé - en bas, à droite (6.9d) : \overline{M}_n / \overline{M}_n prédite

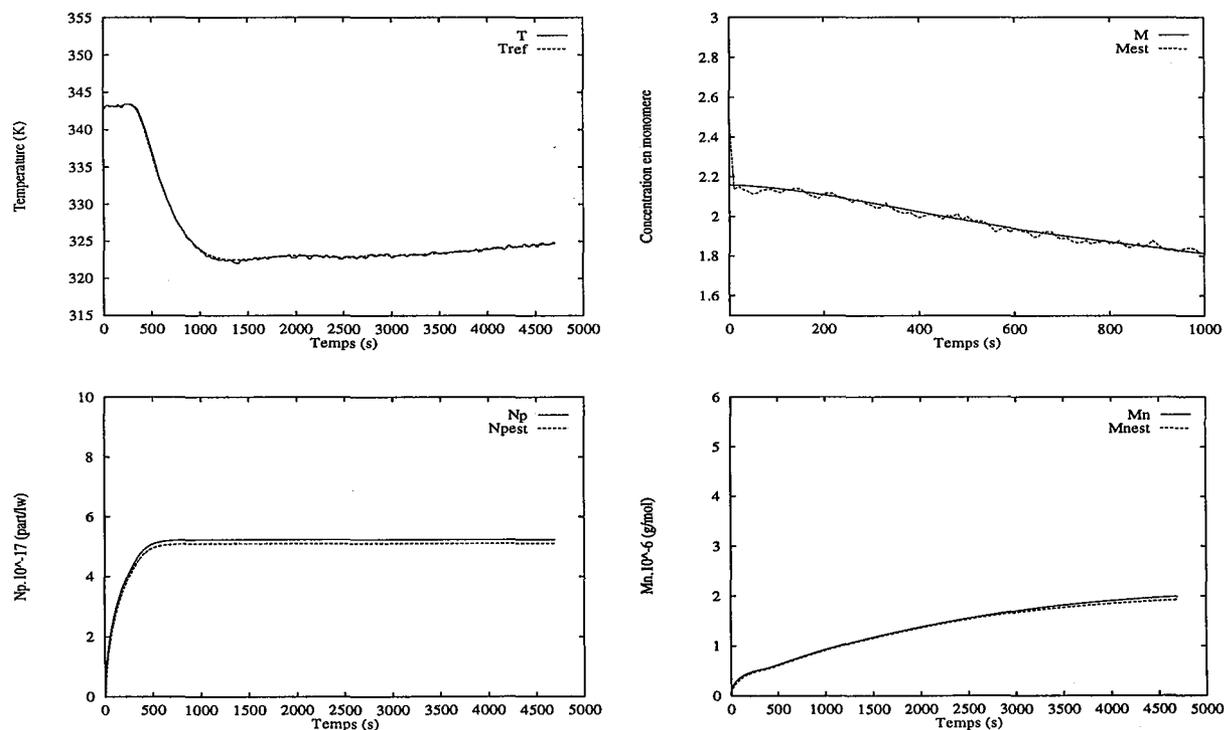


FIG. 6.10: Erreur sur l'estimation initiale de la concentration en monomère - en haut, à gauche (6.10a) : poursuite de température - en haut, à droite (6.10b) : concentration en monomère / concentration en monomère estimée - en bas, à gauche (6.10c) : N_p / N_p estimé - en bas, à droite (6.10d) : \overline{M}_n / \overline{M}_n prédite

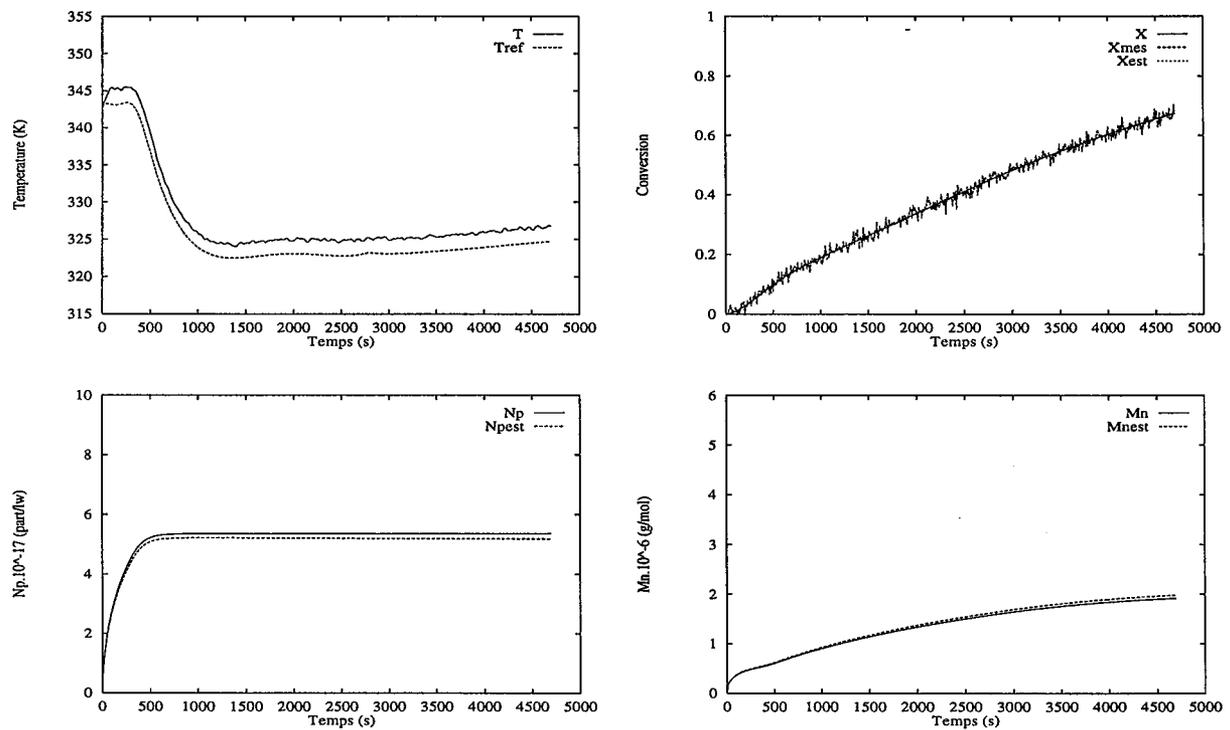


FIG. 6.11: Biais de 5 K sur la mesure de la température - en haut, à gauche (6.11a) : poursuite de température - en haut, à droite (6.11b) : conversion / conversion mesurée / conversion estimée - en bas, à gauche (6.11c) : N_p / N_p estimé - en bas, à droite (6.11d) : \overline{M}_n / \overline{M}_n prédite

Quatrième partie
Etude expérimentale

Introduction

Après l'étude en simulation de la commande non linéaire du réacteur de polymérisation en émulsion dans la troisième partie, cette partie est maintenant consacrée à la mise en oeuvre expérimentale de ce type de commande. Le chapitre 7 présente dans un premier temps les techniques et appareillages utilisés pour réaliser la polymérisation et la caractérisation du polymère, et dans un second temps la régulation de température. Le chapitre 8 est ensuite consacré à l'analyse des résultats expérimentaux issus de l'application de techniques de commande non linéaire à la polymérisation en émulsion. Le but recherché est identique à celui de la troisième partie : poursuivre les profils optimaux de température permettant de minimiser la durée de la polymérisation et d'obtenir les caractéristiques souhaitées du polymère.

Chapitre 7

Techniques expérimentales

7.1 Polymérisation

Dans ce paragraphe, les réactifs, le mode opératoire ainsi que les techniques d'analyse utilisés pour la mise en oeuvre et la caractérisation de la copolymérisation en émulsion du système styrène/ α -méthylstyrène en réacteur discontinu sont décrites.

7.1.1 Réactifs

Monomères

Les monomères utilisés (styrène : Fluka, pureté $\geq 99\%$, et α -méthylstyrène : Fluka, pureté $\geq 98\%$) contiennent généralement une petite quantité d'inhibiteur et d'oligomères. Ils sont purifiés par distillation sous pression réduite puis stockés au réfrigérateur, pendant une semaine au maximum, jusqu'à leur utilisation.

Amorceur

Le persulfate de potassium (Merck) est utilisé sans purification préalable.

Emulsifiants

Un mélange de deux émulsifiants est employé :

- Texapon (*T*) (anionique) (Société Clariant Chimie),
- Genapol (*G*) (non ionique) (Société Clariant Chimie).

Castellanos (1996) a montré qu'un rapport massique $G/T = 2$ assurait une bonne stabilité de l'émulsion considérée pendant toute la durée de la copolymérisation, c'est ce rapport qui est utilisé dans ce travail. Il a également déterminé par conductimétrie la concentration micellaire critique de ce mélange de tensio-actifs (2,216 g/l). Les tensio-actifs sont employés sans purification préalable.

7.1.2 Le réacteur et son environnement

La réaction est conduite dans un réacteur en verre d'un litre muni d'une double enveloppe permettant la régulation de la température par circulation d'un fluide caloporteur. (Le contrôle de la température sera présenté dans la deuxième partie de ce chapitre.)

Le réacteur est équipé d'un système d'agitation (turbine à pales inclinées : 4 pales inclinées à 45° par rapport à la verticale, chicanes : 4 éléments équidistants et inclinés à 45° par rapport au rayon), d'une sonde de température, d'un condenseur à reflux. Une arrivée d'azote est prévue pour maintenir le mélange réactionnel sous atmosphère inerte. Le prélèvement d'échantillons est effectué au moyen d'une vanne placée au fond de la cuve. Enfin, une boucle de circulation permet éventuellement le passage en continu du latex dans un densimètre. Un schéma du réacteur et de son environnement est présenté sur la figure 7.1.

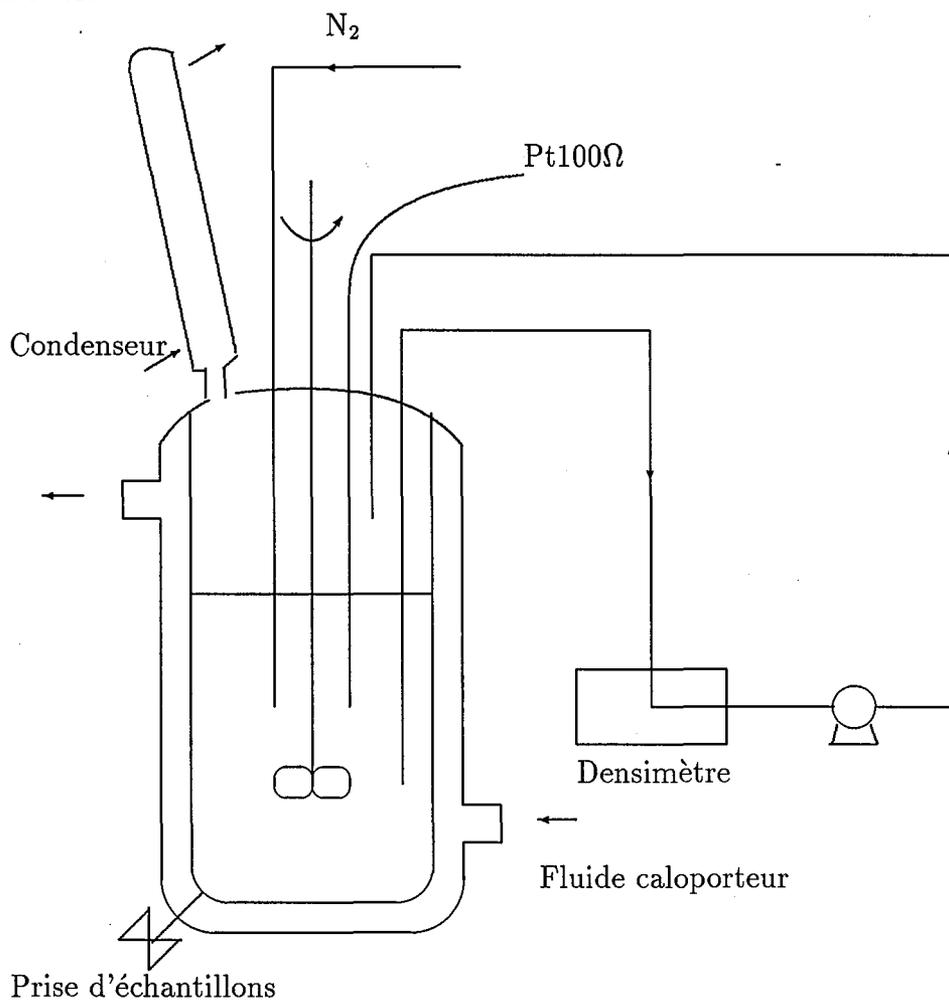


FIG. 7.1: Le réacteur et son environnement

7.1.3 Paramètres opératoires

Formulation

- monomères : 0,2 l au total de styrène et d' α -méthylstyrène, dont 10% en masse d' α -méthylstyrène,
- milieu dispersant : 0,8 l d'eau permutée,
- émulsifiants : Genapol et Texapon dans un rapport massique $G/T=2$, concentration : $S = 3c.m.c = 6,641 \text{ g/lw}$,
- amorceur : persulfate de potassium, concentration : $A = 1 \text{ g/lw} = 3,704 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lw}$.

Autres paramètres

- vitesse d'agitation : 300 tr/min,
- hauteur du mobile d'agitation : $h/2$, h étant la hauteur de liquide dans le réacteur.

7.1.4 Mode opératoire

Une pré-émulsion est préparée, contenant les monomères, la plus grande partie de l'eau (qui a été au préalable déminéralisée) et les tensio-actifs. Elle est introduite dans le réacteur, agitée, portée à la température réactionnelle initiale et maintenue sous atmosphère d'azote pendant 40 minutes. L'eau restante est utilisée pour dissoudre l'amorceur. Cette solution est agitée jusqu'à son introduction dans le réacteur. La réaction débute par l'ajout de la solution d'amorceur. Des échantillons sont prélevés en vue de la détermination de l'extrait sec, de la mesure de la taille des particules et des caractéristiques du polymère formé. De l'hydroquinone est immédiatement ajoutée à ces échantillons afin d'arrêter la polymérisation.

7.1.5 Analyse cinétique

La cinétique de la polymérisation peut être étudiée à l'aide de différentes techniques, les plus courantes étant la gravimétrie, la densimétrie, la chromatographie en phase gazeuse et la calorimétrie.

La chromatographie en phase gazeuse permet de connaître la concentration en monomères résiduels, et présente l'avantage de fournir les conversions partielles de chacun des monomères lors d'une copolymérisation. Elle est surtout destinée à la détermination de faibles concentrations en monomères (procédé semi-continu en régime de manque en monomère ou fin de réaction).

La calorimétrie (Schmidt et Reichert, 1988) est fondée sur la mesure de l'exothermicité de la réaction. Ses inconvénients sont un coût élevé et un manque de souplesse dû au fait que le réacteur est intégré dans l'appareil de mesure.

La gravimétrie et la densimétrie sont les deux techniques qui ont été utilisées dans ce travail.

Détermination de la conversion par gravimétrie

A des intervalles de temps appropriés, des échantillons de latex de 1 à 3 g sont prélevés dans des piluliers prépesés contenant de l'hydroquinone. Ces échantillons sont pesés. Les monomères et l'eau sont évaporés par séchage à l'air puis sous vide jusqu'à obtention d'un poids constant. La conversion est déterminée à partir de la mesure de l'extrait sec. Elle est définie comme le rapport de la masse de polymère formé sur celle de monomère introduit, ou comme le rapport de la masse de polymère formé sur la masse de monomère résiduel ajoutée à celle de polymère formé. Elle est calculée en faisant le rapport entre la masse de solide dans l'échantillon prélevé à laquelle on retire la masse d'émulsifiant et d'amorceur et la masse de l'échantillon à laquelle on retire la masse d'eau, d'émulsifiant et d'amorceur présents.

Détermination de la conversion par densimétrie

Principe

Cette technique permet théoriquement le calcul en ligne de la conversion globale par mesure de la masse volumique de l'émulsion. Elle repose sur la différence de densité existant entre le monomère et le polymère.

Une boucle de circulation permet le passage en continu du latex à travers le densimètre.

Celui-ci est constitué d'un tube en U à travers lequel circule l'émulsion et dont les extrémités sont maintenues fixes. Ce tube est excité électroniquement et vibre à sa fréquence caractéristique. Or cette dernière peut être reliée à la masse volumique du liquide circulant dans le tube par la relation :

$$\rho - \rho_S = k(T^2 - T_S^2) \quad (7.1)$$

où ρ et T sont respectivement la masse volumique et la période d'oscillation correspondant au liquide considéré, et ρ_S et T_S la masse volumique et la période d'oscillation d'un fluide standard. Cette relation se réécrit :

$$\rho = A(T^2 - B) \quad (7.2)$$

où A et B sont des constantes de l'appareil qui peuvent être évaluées par calibration à l'aide de fluides standards (air et eau en général).

Le tube en U est entouré d'un gaz de forte conductivité thermique et l'ensemble est thermostaté à l'aide d'une double enveloppe. Un capteur de température permet de mesurer la température du fluide circulant dans le tube en U.

Le densimètre est utilisé en ligne : une pompe péristaltique permet la circulation du mélange réactionnel en continu dans l'appareil.

L'acquisition se fait par l'intermédiaire d'une station comportant des modules d'entrée auxquels sont connectés les capteurs (de température et de masse volumique) et des modules de sortie transmettant les commandes de contrôle et les mesures. Cette station est elle-même reliée à un ordinateur par l'intermédiaire d'une interface RS232.

Caractéristiques de l'appareillage

Densimètre

Appareil :	Anton Paar - DPR200
Cellule de mesure :	DPR412Y
Diamètre intérieur :	2,6 mm
Matériau :	acier inoxydable
Gamme de température :	-25 - 125°C
Gamme de pression :	0 - 100 bar
Gamme de masse volumique :	0 - 3 g/cm ³
Précision :	± 0,0001 g/cm ³
Débit conseillé :	20 - 50 l/h
Sensibilité/reproductibilité :	± 0,00001 g/cm ³

Station d'acquisition Anton Paar mPDS4000

Précautions d'usage

Canegallo et al. (1993) ont rapporté les difficultés pouvant se présenter lors de la mise en oeuvre d'une telle technique : séparation de phase dans la cellule du densimètre,

attaque de la pompe par le monomère, ou bouchage par le polymère. Ils donnent également quelques précautions à observer si l'on souhaite obtenir une mesure fiable de la densité :

- réguler soigneusement la température de la cellule de mesure,
- prendre garde à la formation de bulles de gaz dans le circuit,
- éviter la coalescence des gouttelettes de monomère dont la taille peut atteindre celle de la cellule de mesure,
- un régime turbulent doit être assuré dans la boucle de circulation du densimètre pour éviter de déstabiliser l'émulsion,
- nettoyer soigneusement le densimètre après chaque réaction pour éviter la formation progressive de dépôt de polymère dans le tube en U,
- calibrer précisément l'appareil et ce dans la gamme de débit utilisée pour la mesure en ligne.

La précision de la mesure de conversion par cette technique est évaluée à $\pm 1,5\%$ par Canegallo et al. (1993) et à $\pm 2\%$ par Mulyono (1996).

Calcul de la conversion à partir des mesures de densité

Etant donné que le volume de l'émulsion V_e est une fonction linéaire de la conversion X , celle-ci peut être calculée de la façon suivante :

$$X = \frac{V_e^0 - V_e}{V_e^0 - V_e^1} \quad (7.3)$$

où V_e^0 , V_e^1 désignent respectivement les volumes de l'émulsion à 0 et 100% de conversion.

La masse totale de l'émulsion restant constante, cette relation peut se réécrire en termes de masses volumiques :

$$X = \frac{1/\rho_e^0 - 1/\rho_e}{1/\rho_e^0 - 1/\rho_e^1} \quad (7.4)$$

où ρ_e^0 et ρ_e^1 désignent respectivement les masses volumiques de l'émulsion à 0 et 100% de conversion, et ρ_e la masse volumique du mélange réactionnel à une conversion égale à X .

7.1.6 Caractérisation du latex

Mesure de la taille des particules

Principe

Plusieurs techniques sont utilisables pour la mesure des tailles de particules en polymérisation en émulsion. La chromatographie d'exclusion liquide, la microscopie électronique, ou la diffusion quasi-élastique de la lumière sont les plus employées.

Cette dernière a été utilisée dans cette étude pour des raisons de rapidité et de facilité de mise en oeuvre. Elle permet de mesurer la taille de suspensions colloïdales de 1 nm à quelques μm .

La technique de diffusion quasi-élastique de la lumière ou spectroscopie de corrélation de photon est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules. La fréquence et l'amplitude de ce mouvement brownien dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du solvant. La vitesse de déplacement d'une particule est définie par le coefficient de diffusion de translation (D), qui, d'après la loi de Stokes-Einstein, est relié à son

diamètre hydrodynamique par l'équation :

$$d_p = \frac{KT}{6\pi\eta D} \quad (7.5)$$

où K est la constante de Boltzman, T la température absolue, η la viscosité de la solution, d_p le diamètre hydrodynamique. La détermination du coefficient de diffusion translationnel permet donc le calcul du diamètre hydrodynamique.

Pour ce faire, le montage optique comprend une source laser (Hélium-Néon, Argon...), une cellule de mesure et un photomultiplicateur choisi pour la mesure d'intensités diffusées très faibles. Le signal mesuré par le photomultiplicateur correspond aux fluctuations de la lumière diffusée dues au mouvement brownien des particules. Il est traité par un corrélateur numérique afin d'obtenir la fonction d'autocorrélation du signal (cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à un instant $t + \tau$ au même point de l'espace où elle se trouvait à l'instant t). La fonction d'autocorrélation est une exponentielle décroissante. Différents traitements mathématiques de cette fonction permettent d'étudier la répartition granulométrique de l'échantillon :

- méthode des cumulants (distribution monomodale),
- méthode exponentielle (distribution multi-modale),
- traitement multi-angle (distribution avec répartition anisotropique),
- méthode de Contin.

La pente à l'origine de la fonction exponentielle est liée à la taille de l'échantillon dont la masse moléculaire est la plus présente dans la suspension. L'écart entre la droite et la fonction traduit la variance ou la polydispersité de l'échantillon. Cette fonction de corrélation peut s'écrire :

$$G(\tau) = \langle I_\theta \rangle^2 [1 + \beta \exp(-k^2 D \tau)] \quad (7.6)$$

où $\langle I_\theta \rangle$ est l'intensité moyenne mesurée sous l'angle θ ,

β représente un paramètre ajustable qui dépend du rapport signal/bruit,

$k = \frac{4\pi n_0 \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda_0}$ avec n_0 indice de réfraction du solvant, λ_0 longueur d'onde de la lumière incidente, θ angle d'observation.

Pour le traitement, la méthode des cumulants a été utilisée. Elle consiste à étudier la fonction d'auto-corrélation dans un repère semi-logarithmique. Lorsque la distribution est monomodale, la courbe obtenue est une droite dont la pente fournit le diamètre moyen en Z (diamètre qui correspond à la taille des particules qui diffusent avec la plus forte intensité).

Appareillage

Le dispositif utilisé (Malvern 4700) comprend :

- une source laser Argon (Uniphase, modèle 2501, longueur d'onde : 488 nm),
- un spectromètre - goniomètre PCS 100,
- un photomultiplicateur placé pour nos mesures à 90°,
- un corrélateur K7032 - ES,
- un micro-ordinateur pour le traitement.

Préparation des échantillons

Les échantillons de latex sont très dilués (dilution est comprise entre 1/100 et 1/1000 suivant la taille et la concentration des particules dans l'émulsion). Cette dilution résulte

en une extraction presque complète du monomère des particules, mais qui n'est pas instantanée. Les échantillons sont par conséquent dilués plusieurs heures avant la mesure jusqu'à obtenir une taille constante des particules.

L'eau utilisée pour la dilution est de l'eau milli-Q (distillée, déionisée et filtrée sur membranes d'osmose inverse).

Les échantillons sont placés dans des cuves, elles-mêmes situées dans un bain thermostaté pour la mesure, qui débute lorsque la température souhaitée est atteinte (la mesure a été faite à 30°C dans notre cas).

Précautions d'usage et limites de la méthode

Les particules doivent rester en suspension durant la mesure, sinon leur mouvement vertical se superpose au mouvement brownien.

D'après la théorie de Rayleigh, l'intensité diffusée est proportionnelle au diamètre des particules à la puissance 6. Il est donc nécessaire de travailler avec des solutions extrêmement propres, le diluant doit notamment avoir été soigneusement filtré.

Le contrôle de la température de mesure est essentiel puisqu'elle modifie la viscosité de la solution. Or cette dernière intervient dans la loi de Stokes-Einstein qui est utilisée pour le calcul.

La méthode utilisée pour traiter la fonction d'auto-corrélation est la méthode des cumulants qui est adaptée à la mesure d'échantillons dont la distribution est monomodale et étroite, ce qui est le cas en général de nos latex. Toutefois, si la distribution granulométrique est plus large, la méthode exponentielle apporte plus de précision.

L'incertitude de la mesure de la taille moyenne des particules par cette technique est évaluée à $\pm 5\%$.

Calcul du nombre de particules par unité de volume

Etant donné que la taille des particules que l'on mesure correspond à la taille des particules dépourvues de monomère, le volume v_p d'une particule peut s'exprimer comme la masse moyenne de polymère par particule rapportée à la densité du polymère, soit, en fonction de la conversion X et de la masse de monomère initiale m_{M_0} :

$$v_p = \frac{X m_{M_0}}{N_{ptot} \rho_P} \quad (7.7)$$

avec $v_p = \pi d_p^3 / 6$ où d_p est le diamètre moyen, N_{ptot} le nombre total de particules, ρ_P la masse volumique du polymère.

Le nombre de particules par unité de volume d'eau s'exprime alors ainsi :

$$N_p = \frac{6 X m_{M_0}}{\pi \rho_P d_p^3 V_w} \quad (7.8)$$

7.1.7 Distribution des masses molaires

La distribution des masses molaires ainsi que les masses molaires moyennes en nombre et en poids : \overline{M}_n et \overline{M}_w ont été déterminées au moyen de la technique de chromatographie par perméation de gel (GPC), ou chromatographie d'exclusion stérique, couplée en ligne à un photodiffusiomètre laser multi-angles (MALLS - "Multi-Angle Laser Light Scattering") et à un réfractomètre différentiel.

Principe

Dans un premier temps, les colonnes de GPC, remplies d'un gel poreux, permettent de fractionner les molécules de polymère injectées selon un volume hydrodynamique décroissant. A la sortie des colonnes, le photodiffusiomètre permet de déterminer le rapport de Rayleigh R_θ des macromolécules tandis que le réfractomètre différentiel mesure leur concentration C .

La relation suivante, liant la masse molaire moyenne en poids au rapport de Rayleigh en excès (différence entre le rapport de Rayleigh de la solution et du solvant) et à la concentration, est à la base de la détermination de la distribution des masses molaires :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 C \right) \quad (7.9)$$

$$\text{avec } K = \frac{4\pi^2 n_o^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4},$$

$$P(\theta), \text{ facteur de forme, défini par } P(\theta) = 1 - \frac{16\pi n_o^2 \langle \rho^2 \rangle \sin^2(\frac{\theta}{2})}{3\lambda_0^2},$$

θ angle entre les rayons lumineux incident et diffusé,

A_2 second coefficient du viriel,

n_o indice de réfraction du solvant,

λ_0 longueur d'onde incidente,

dn/dc incrément d'indice de réfraction de la solution,

$\langle \rho^2 \rangle$ carré moyen du rayon de giration.

Appareillage

Le dispositif de chromatographie d'exclusion stérique comprend un dégazeur, une pompe (Waters 510, Millipore), un injecteur (U6K, Millipore), une précolonne, un four permettant de réguler la température des colonnes et deux colonnes en série garnies de polystyrène-divinylbenzène (Ultra Styragel linéaire).

Le photodiffusiomètre multi-angles (Dawn DSP-F) est constitué d'une source laser Hélium-Néon polarisée linéairement, d'une cellule de mesure et de 18 photodiodes permettant de mesurer la lumière diffusée sous 18 angles différents compris entre 19 et 146°.

Le réfractomètre différentiel (Waters 410, Millipore) est composé d'une source lumineuse, d'une cellule de mesure, d'une photodiode et d'un four.

Au cours d'une analyse, les signaux en provenance des deux détecteurs sont enregistrés par un dispositif d'acquisition relié à un microordinateur équipé d'un logiciel de calcul (Astra, Wyatt Technology).

Conditions de mesure

- solvant : tétrahydrofurane filtré sur membrane (porosité 0,2 μm),
- débit de solvant : 1 ml/min,
- température des colonnes : 35°C,
- volume d'échantillon injecté : 25 μl ,
- concentration de l'échantillon : environ 1 g/l.

Récupération et purification du polymère

Les échantillons de latex sont précipités à l'aide de méthanol en excès. Le polymère est alors filtré sous vide sur fritté, et lavé abondamment à l'eau pour éliminer l'émulsifiant.

Précautions d'usage

Cette technique étant très sensible à la présence de particules, de poussière et d'agrégats, le solvant est préalablement filtré (porosité : $0,2 \mu\text{m}$). Les solutions de polymère sont agitées pendant au moins 12 heures avant la mesure afin de bien dissoudre le polymère, puis elles sont filtrées (porosité : $0,2 \mu\text{m}$).

L'incertitude de la mesure est de $\pm 10\%$ sur les masses molaires moyennes en nombre et en poids.

7.2 Contrôle de la température

Dans ce paragraphe, l'installation pilote permettant le contrôle de la température du réacteur de polymérisation précédemment décrit est présentée.

7.2.1 Description de l'installation pilote

Le coeur du montage est donc constitué du réacteur de polymérisation en verre d'un litre équipé d'une double enveloppe de volume $0,47 \text{ l}$ dans laquelle circule le fluide caloporteur (en l'occurrence de l'eau) à débit constant.

La température d'entrée du fluide caloporteur est commandable. En effet, en sortie de la double enveloppe, il est envoyé à travers une vanne trois voies, dont l'ouverture est contrôlée, et qui le répartit entre deux échangeurs de chaleur : l'un chaud, l'autre froid, appelés par la suite "échangeur chaud" et "échangeur froid". A la sortie des échangeurs, les deux courants de fluide caloporteur sont remélangés et renvoyés dans la double enveloppe. Les températures des sources froides et chaudes alimentant les échangeurs froids et chauds sont fixées. Le schéma de l'installation est représenté sur la figure 7.2.

Le circuit chaud

Le circuit chaud est destiné à fournir un fluide (eau) de température élevée et fixée à l'entrée de l'échangeur chaud, de manière à réchauffer le fluide caloporteur. L'ensemble du circuit est soigneusement calorifugé de manière à minimiser les pertes de chaleur.

Le circuit chaud comprend un échangeur de chaleur cylindrique, une pompe de circulation, un réchauffeur, un réservoir tampon dans lequel plongent deux résistances électriques et un régulateur PID.

L'échangeur chaud est un échangeur de chaleur cylindrique à contre-courant, constitué de trois tubes coaxiaux. Dans le tube central circule de l'eau du réseau destinée à refroidir le fluide chaud en fin d'expérience. Dans l'espace annulaire intermédiaire circule le fluide chaud lui-même, et dans l'espace annulaire extérieur circule le fluide caloporteur.

La pompe de circulation est une pompe centrifuge de débit 850 l/h .

Le réchauffeur est constitué d'une bougie chauffante de 3000 W de puissance.

Le réservoir tampon est une cuve cylindrique en inox de capacité 8 l , et munie d'un condenseur. Deux résistances électriques de 1000 W y sont plongées.

Un régulateur de type PID (Eurotherm 810) permet de réguler la température du fluide chaud à l'entrée de l'échangeur en agissant sur les résistances chauffantes. La température de consigne peut être donnée localement, ou à partir d'un micro-ordinateur.

Le circuit froid

Le circuit froid est destiné à refroidir le fluide caloporteur.

Il est constitué d'un échangeur cylindrique à contre-courant identique au précédent. Le fluide froid est de l'eau du réseau, son débit est d'environ 750 l/h. Celle-ci circule dans le tube central ainsi que dans l'espace annulaire extérieur. Le fluide caloporteur circule dans l'espace annulaire intermédiaire. Les performances de l'échangeur froid vont donc être variables selon la température de l'eau du réseau qui fluctue au cours de l'année.

Le circuit principal

Il est constitué du réacteur lui-même, d'une vanne de répartition et d'une pompe de circulation.

La pompe est une pompe centrifuge de débit 1350 l/h.

La vanne trois voies est la pièce maîtresse de la commande de la température d'entrée du fluide caloporteur dans la double enveloppe. Il s'agit d'une vanne de type Samson 243-DN15-KVS3,2, électro-pneumatique, et alimentée par de l'air comprimé du réseau (pression : 1,5 bar). Son étalonnage doit être particulièrement soigné.

7.2.2 L'acquisition de données

Les objectifs de productivité, de qualité et de sécurité sont difficiles, voire impossibles à réaliser, sans des techniques de mesure fiables et efficaces. Cependant les réacteurs de polymérisation sont caractérisés par la difficulté d'obtenir des mesures en ligne en raison de la nature complexe du système.

Les capteurs de température

Bien souvent, dans l'industrie, la température est la seule mesure dont on dispose aisément en ligne, et il s'agit probablement de la variable la plus mesurée en ce qui concerne les réacteurs de polymérisation.

Les deux types de capteurs de température les plus utilisés sont :

- les thermocouples, dont le principe est fondé sur la variation en fonction de la température de la différence de potentiel entre deux métaux différents,
- les sondes de platine (Pt 100 Ω), dont le principe repose sur la variation avec la température de la résistance de la sonde.

L'avantage des thermocouples est leur robustesse, la large gamme de température qu'ils couvrent et leur prix abordable. Les sondes de platine permettent quant à elles une meilleure résolution et une meilleure reproductibilité. Elles présentent par ailleurs une bonne stabilité mécanique et électrique.

Ces deux types de capteurs ont été utilisés pour ce travail. Ils sont au nombre de neuf, utilisés soit uniquement pour la mise au point de l'installation pilote, soit également en fonctionnement "courant" c'est-à-dire pour le contrôle de la température du réacteur.

Les localisations des différents capteurs de température sont les suivantes (cf. figure 7.2) :

- milieu réactionnel (sonde Pt100 Ω),
- sortie de la double enveloppe (thermocouple),
- entrée de la double enveloppe (sonde Pt100 Ω),
- entrée de la vanne de répartition (thermocouple),
- entrée de l'échangeur froid (thermocouple),
- sortie de l'échangeur froid (thermocouple),
- entrée de l'échangeur chaud (sonde Pt100 Ω),
- sortie de l'échangeur chaud (sonde Pt100 Ω),
- réservoir de fluide chaud (sonde Pt100 Ω).

Chacun de ces capteurs est relié à un module convertisseur de type 5B Analog Devices qui filtre le signal de mesure pour le convertir en un signal analogique linéaire compris entre 0 et +5 V. Deux types de modules ont été utilisés :

- 5B34-03 pour les sondes Pt100 Ω ,
- 5B37-K-05 pour les thermocouples.

Ces modules sont eux-mêmes connectés à une carte d'acquisition de type RTI 815 Analog Devices du micro-ordinateur utilisé pour l'acquisition et la commande. Celle-ci réalise la conversion tension-valeur binaire.

Tous les capteurs de température sont étalonnés à partir de mesures faites avec la glace fondante (0°C) et l'eau bouillante (100°C), suivies d'une linéarisation entre les deux valeurs obtenues. Un soin plus particulier a été apporté à l'étalonnage de la sonde plongeant dans le milieu réactionnel pour lequel un bain thermostaté et un thermomètre de précision ont été utilisés afin de disposer de davantage de points.

La précision de la mesure de la température est la suivante (Abidi, 1994) :

- 0,098°C/bit pour les sondes de platine,
- 0,244°C/bit pour les thermocouples.

Or une erreur d'un bit est fréquente, les mesures de températures seront donc filtrées.

Les débitmètres

Deux débitmètres sont utilisés :

- le premier mesure le débit total de fluide caloporteur,
- le second mesure le débit partiel qui est envoyé à travers l'échangeur chaud.

Ces débitmètres sont destinés à étalonner la vanne de répartition, et à vérifier son fonctionnement lors de l'utilisation courante. Il s'agit de débitmètres à impulsions.

Le densimètre

Un densimètre en ligne a également été testé afin d'obtenir une mesure de la conversion globale. Cette technique a été décrite dans la première partie de ce chapitre.

7.2.3 L'actionneur : la vanne trois-voies

Elle est commandée à partir du micro-ordinateur à l'aide de la carte RTI 815. Pour ce faire un convertisseur tension/courant (module 5B 39-01, Analog Device) est nécessaire étant donné que la vanne reçoit un signal 4/20 mA et que la carte délivre une sortie 0/5 V.

Son étalonnage est réalisé à l'aide des deux débitmètres précédents. Pour ce faire un programme augmente puis diminue progressivement la tension appliquée U de 0 à 5 V (par pas de 0,1 V), et relève les débits de caloporteur : débit total et débit partiel dans l'échangeur chaud. Plusieurs expériences ont été réalisées (figure 7.3) et montrent une forte non linéarité du degré d'ouverture de la vanne en fonction de la tension appliquée. Une bonne reproductibilité du comportement de la vanne est observée, excepté près de ses limites (ouverture ou fermeture totale) où son comportement est peu reproductible et difficilement commandable. Une linéarisation entre les points obtenus a ensuite été utilisée pour la commande de la vanne.

7.2.4 Schéma de la commande en température

La dynamique des échangeurs de chaleur chaud et froid ne peut pas être négligée, comme le montre la figure 7.4 où est présentée la réponse de la température d'entrée de la double enveloppe à un échelon sur l'ouverture de la vanne. De plus, elle est également non linéaire : ceci est visible sur la courbe donnant les valeurs de la température d'entrée de la double enveloppe à l'état stationnaire (figure 7.5) en fonction de l'ouverture de la vanne. (Ces résultats ont été obtenus en l'absence de réaction chimique, le réacteur étant simplement rempli d'eau.)

Il est donc difficile de choisir comme variable d'entrée calculée par la loi de commande non linéaire l'ouverture de la vanne trois-voies. Ceci impliquerait d'augmenter la complexité du modèle en lui ajoutant la dynamique des échangeurs, ou de faire une grosse approximation en la négligeant.

La première solution consisterait à attacher une grande importance à une dynamique qui n'est pas celle du système que l'on cherche à contrôler, et qui est somme toute annexe. En effet, plusieurs techniques permettent le contrôle de la température d'un réacteur muni d'une double-enveloppe (variation du débit de caloporteur, stratégie "multifluides" ...). Par ailleurs, la deuxième solution s'est quant à elle avérée insatisfaisante : l'inertie due aux échangeurs n'est pas négligeable.

Nous nous sommes donc orientés vers une technique de commande en cascade classique basée sur la dynamique rapide de l'ensemble double enveloppe-échangeurs et la dynamique plus lente du contenu du réacteur. La boucle secondaire ou esclave correspondra au système double enveloppe-échangeurs et la boucle primaire ou maître au contenu du réacteur. Deux mesures de température sont alors utilisées : celle du réacteur et celle du fluide caloporteur à l'entrée de la double enveloppe. La mesure de la température au sein du réacteur, faisant partie de la boucle primaire, est utilisée par l'algorithme de commande non linéaire qui reçoit par ailleurs la consigne de température extérieure. Un second régulateur utilise la mesure de la température d'entrée de la double enveloppe, et reçoit comme consigne la sortie du régulateur primaire qui constitue la consigne de la température d'entrée de la double enveloppe. Un régulateur PID a été choisi malgré la non linéarité de la dynamique du procédé secondaire. Son réglage a été basé en partie sur la méthode de réglage de Cohen et Coon (Corriou, 1996). Un schéma de la boucle de commande est présenté sur la figure 7.6.

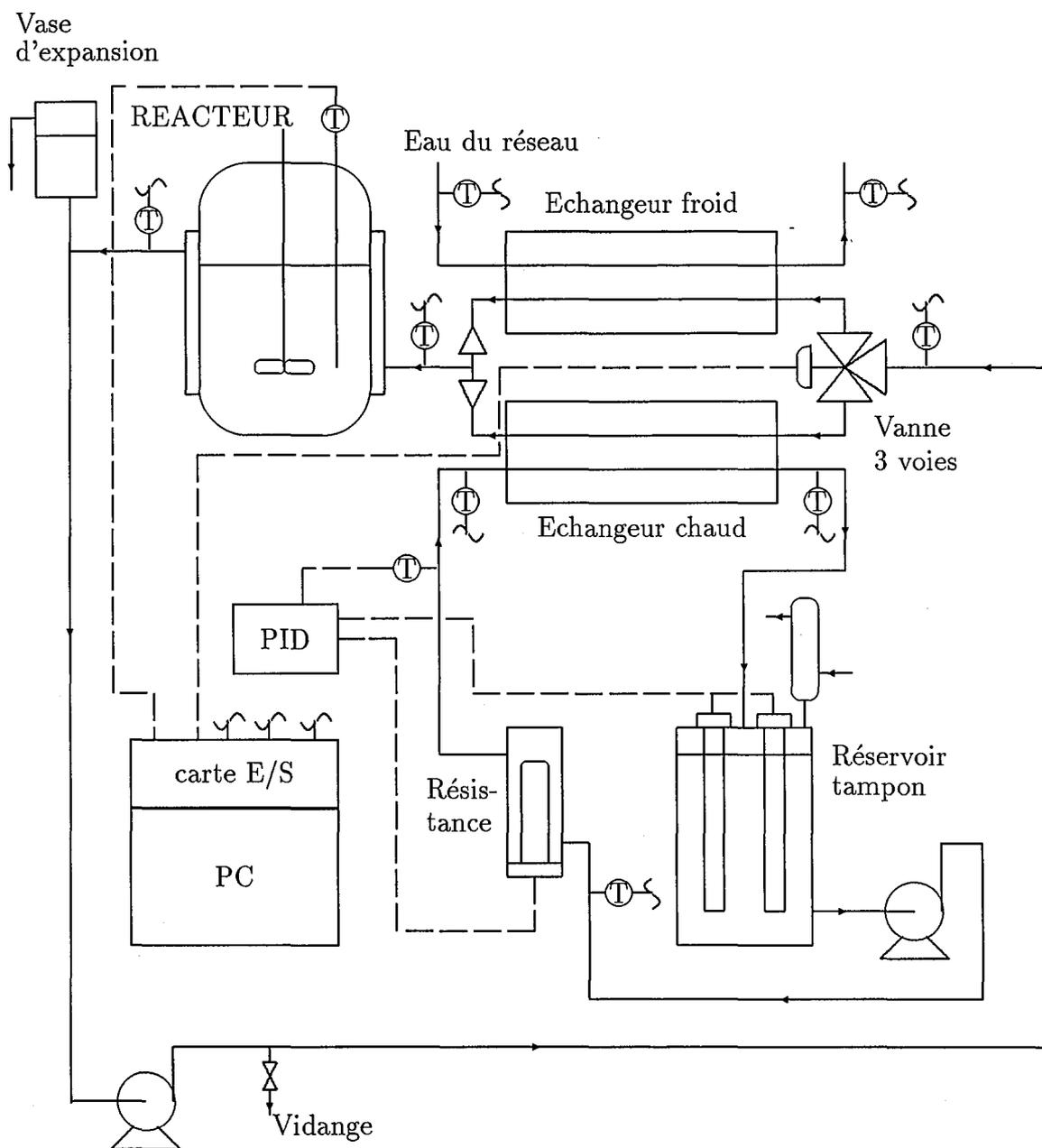


FIG. 7.2: Schéma global de l'installation pilote

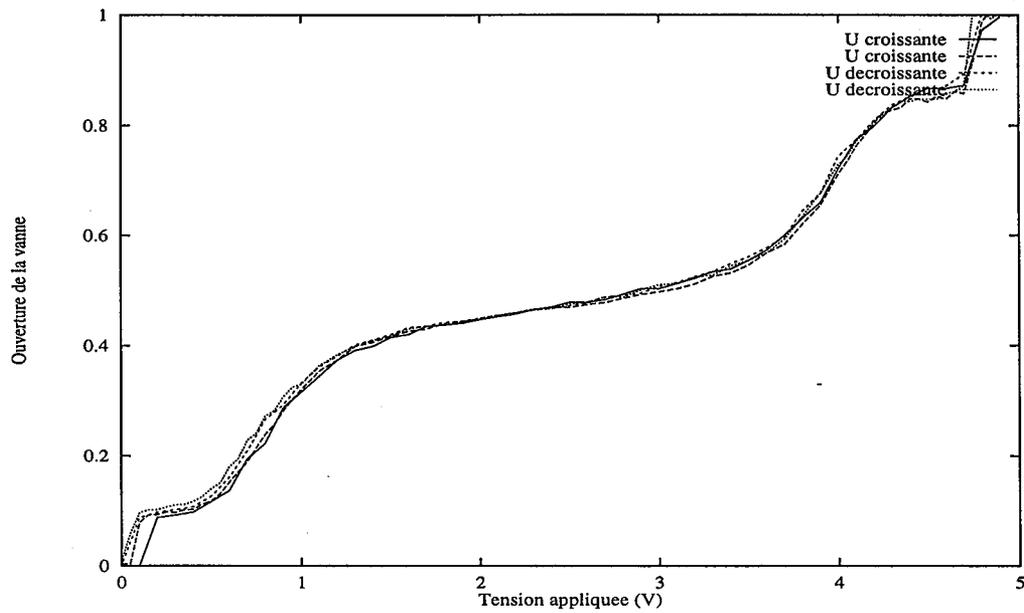


FIG. 7.3: Etalonnage de la vanne

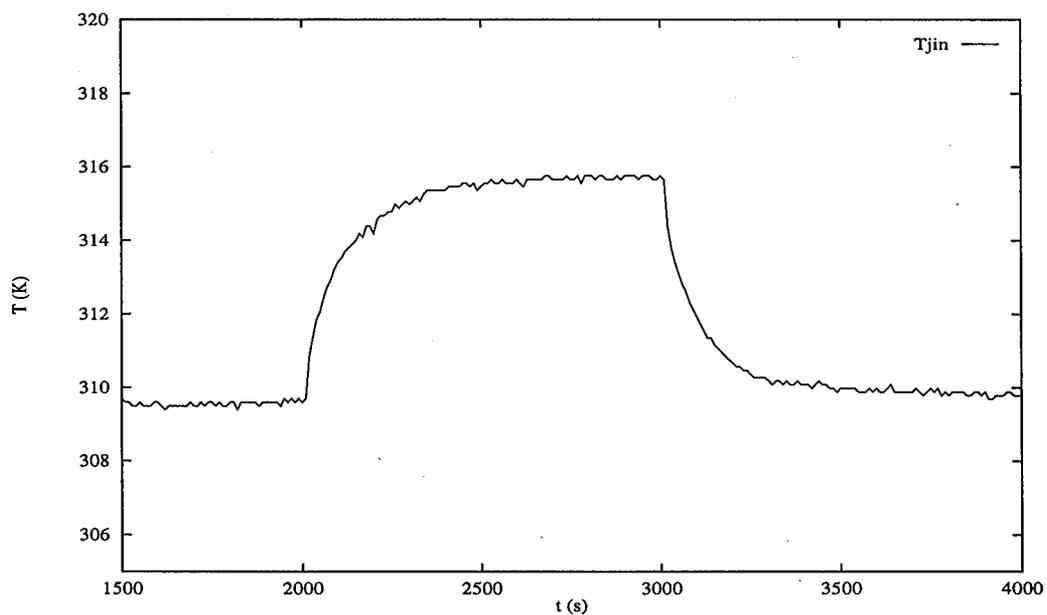


FIG. 7.4: Température d'entrée de la double enveloppe à la suite d'un échelon d'amplitude 0,3 sur l'ouverture de la vanne - Entre $t=2000$ et 3000 s β passe de 0,3 à 0,6 - $T_c = 64,5^\circ\text{C}$, $T_f = 16,0^\circ\text{C}$

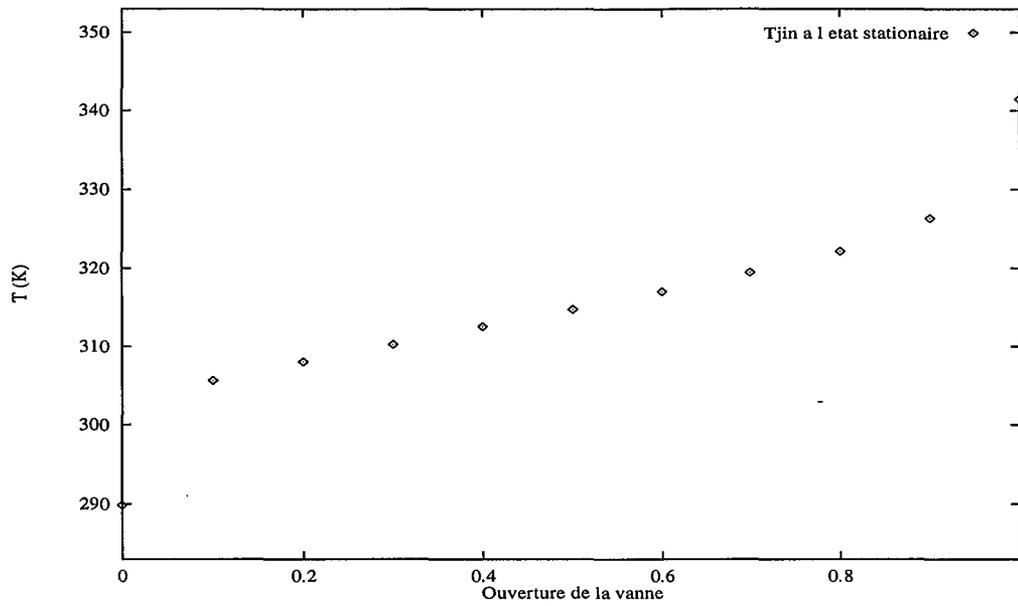


FIG. 7.5: Température d'entrée de la double enveloppe à l'état stationnaire en fonction de l'ouverture de la vanne - $T_c = 70,0^\circ\text{C}$, $T_f = 16,0^\circ\text{C}$

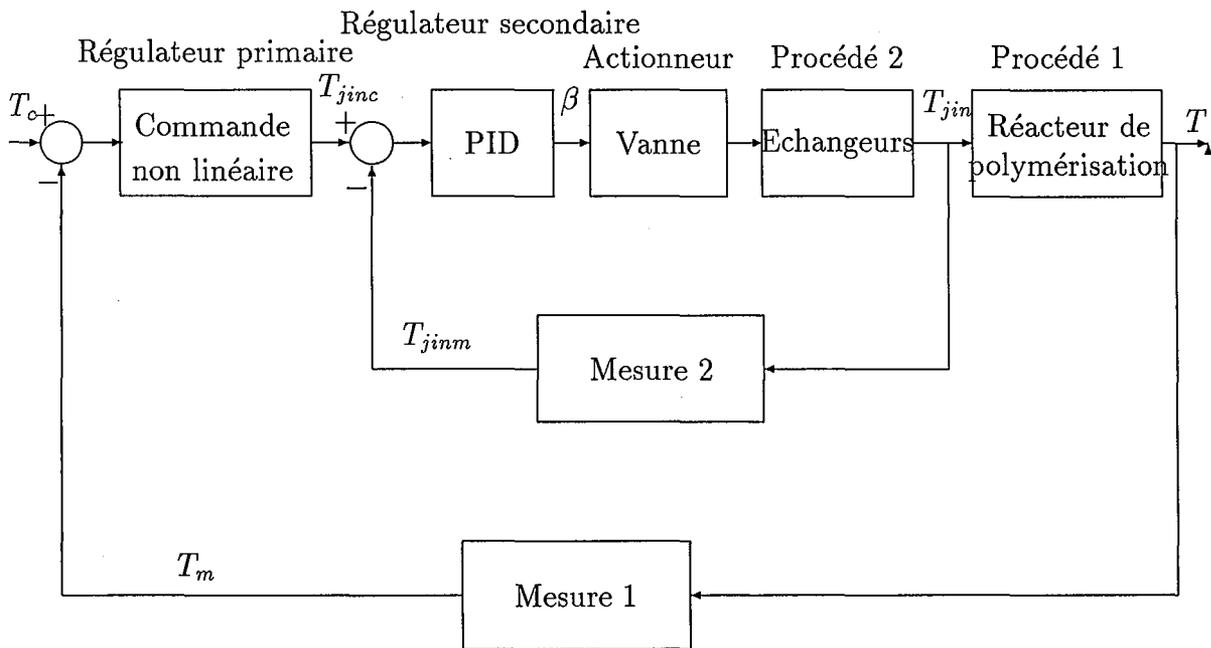


FIG. 7.6: Schéma de blocs de la commande en température

Chapitre 8

Résultats de l'étude expérimentale de la commande non linéaire du réacteur de polymérisation en émulsion

La commande non linéaire géométrique est donc utilisée afin de poursuivre différents profils de température. Cette étape permet d'évaluer les performances en temps réel de la commande non linéaire géométrique. Par ailleurs, les caractéristiques des latex obtenus sont mesurées hors-ligne, ce qui permet de juger de la qualité de l'estimation d'état, de valider le modèle ainsi que les profils optimaux calculés.

8.1 Conditions d'application

Les profils poursuivis sont ceux qui ont été déterminés dans la deuxième partie, et qui permettent, à conversion et masse molaire finales fixées, de minimiser la durée de l'opération discontinue.

Un programme écrit en Fortran gère les opérations d'acquisition de données, d'estimation d'état, de calcul de la loi de commande et de commande de la vanne.

De même que pour l'étude en simulation, les périodes d'échantillonnage et d'application d'une nouvelle valeur de la commande sont prises égales à 10 s.

Pour de meilleures performances, une modification a été apportée aux valeurs des paramètres de commande : $c_0 = 75 \cdot 10^{-4}$, $c_1 = 1000 \cdot 10^{-3}$, $K_c = 4 \cdot 10^{-4}$ et $\tau_I = 30$, ce qui donne les pôles suivants : $-5,512 \cdot 10^{-3}$; $-2,437 \cdot 10^{-3}$; $-0,9921$.

Les paramètres du filtre de Kalman étendu sont ceux indiqués dans la troisième partie.

Toutes les expériences ont été réalisées pour les compositions indiquées en annexe B et pour 10% massiques d' α -méthylstyrène.

La température du réacteur est bien entendu mesurée. Par ailleurs, la mesure de la température d'entrée de la double enveloppe est réalisée, et fournie à l'estimateur. Les températures des fluides chaud et froid utilisés pour contrôler la température d'entrée de la double enveloppe sont elles aussi mesurées. Les contraintes appliquées à la température d'entrée de la double enveloppe (qui est nécessairement comprise entre ces deux valeurs) sont ainsi mises à jour à chaque période d'échantillonnage.

Des échantillons sont régulièrement prélevés au cours des expériences afin de les analyser hors ligne.

Dans un premier temps, la seule mesure considérée est celle de la température du réacteur. Les performances de la commande sont testées en termes de poursuite des profils de température. Les caractéristiques estimées du polymère sont comparées à leurs valeurs mesurées hors ligne. Les performances en présence de perturbation ont également été testées. Enfin, une tentative d'amélioration des performances du filtre de Kalman à l'aide de la mesure en ligne de la conversion par densimétrie est présentée.

8.2 Poursuite de profils de température

8.2.1 Résultats sans filtrage de l'entrée

Nous nous intéressons ici à la qualité de la poursuite de profils de température de consigne permettant théoriquement d'atteindre une conversion finale de 60% et des masses molaires moyennes en nombre respectives de 1 ; 1,5 et 2.10^6 g/mol, ceci avec une contrainte sur la vitesse maximale de refroidissement de $-0,04$ K/s.

Les figures 8.1 à 8.3 présentent :

- la comparaison entre la température de consigne T_{ref} et la température estimée T_{est} ,
 - la variable de commande : la température d'entrée de la double enveloppe T_{jin} ,
 - l'ouverture de la vanne correspondante β ,
- pour les trois masses molaires finales souhaitées.

Dans les trois cas, une très bonne poursuite de consigne est observée. La légère déviation au départ est due à l'ajout d'amorceur qui se trouve à température ambiante, créant ainsi une perturbation. Ensuite, le profil de consigne est suivi de façon correcte étant donné qu'il implique une diminution très rapide de la température (à la vitesse de refroidissement maximale possible). Il faut toutefois noter que les résultats sont sensiblement moins bons que ceux obtenus lors de l'étude en simulation.

La variable de commande T_{jin} a cependant un profil relativement chahuté conduisant à une ouverture de vanne très secouée, ce qui est peu souhaitable en pratique. Par ailleurs, un décrochage brutal de la variable de commande apparaît aux environs de $t = 750$ s dans le cas où la contrainte sur \overline{M}_{nf} est de 1.10^6 g/mol, et aux environs de $t = 500$ s pour $\overline{M}_{nf} = 1,5.10^6$ g/mol. Ceci est dû à la discontinuité de la dérivée d'ordre 1 du profil optimal de température entre le premier et le deuxième élément fini.

Ces inconvénients peuvent être évités en filtrant la variable de commande par un filtre du premier ordre.

8.2.2 Résultats en présence de filtrage de l'entrée

Les résultats obtenus en filtrant la variable d'entrée par un filtre de constante de temps égale à 50 s pour deux des profils précédents (correspondant à $\overline{M}_{nf} = 1,5.10^6$ g/mol et $\overline{M}_{nf} = 2.10^6$ g/mol) sont présentés sur les figures 8.4 et 8.5. L'entrée est alors beaucoup moins secouée de même que l'ouverture de la vanne. Le filtrage conduit cependant à une poursuite de consigne sensiblement plus lente, mais qui reste correcte. On peut toutefois noter que les oscillations persistent dans le domaine $[0,9-1]$ d'ouverture de vanne où elle est difficilement commandable (cf. courbe d'étalonnage dans le chapitre précédent). Ce

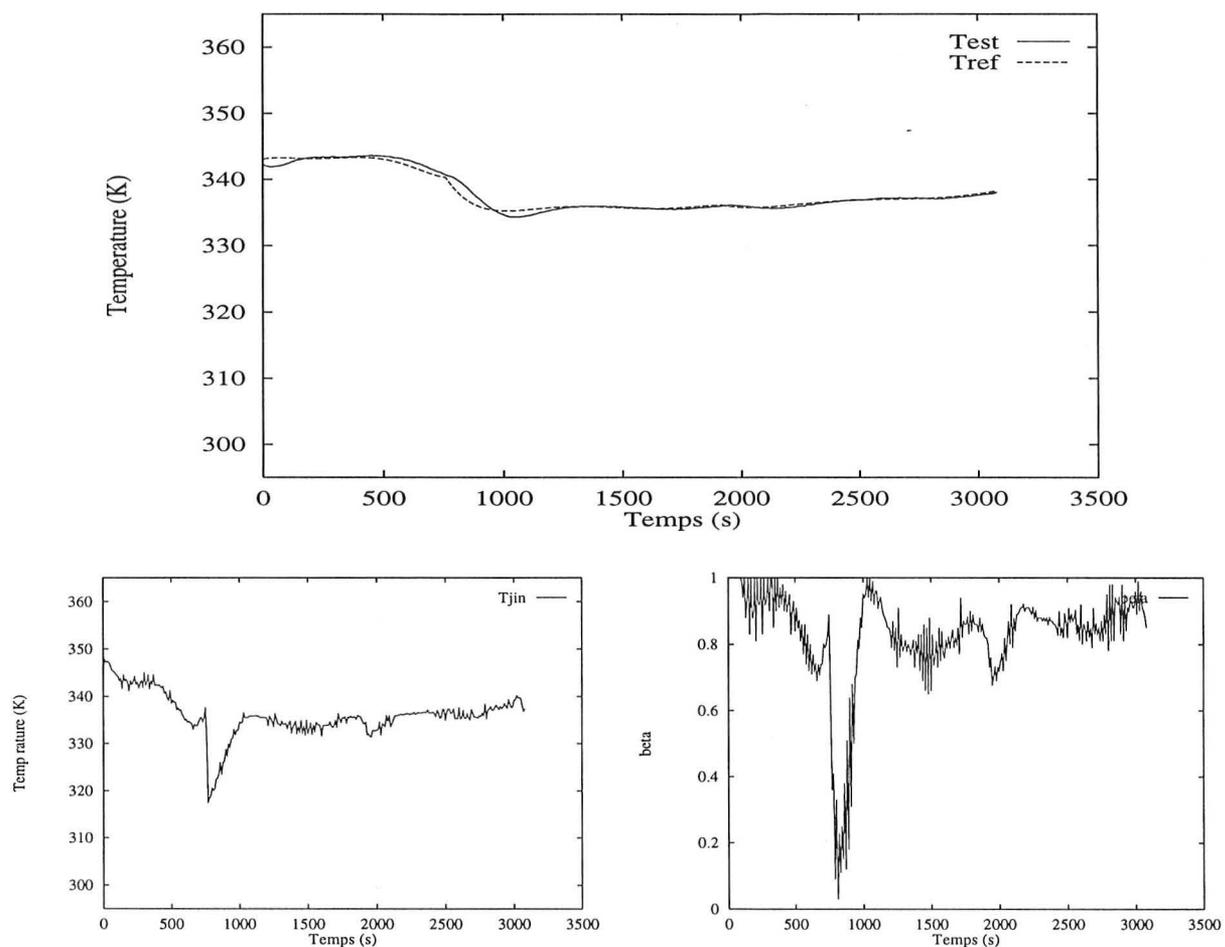


FIG. 8.1: Poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de 1.10^6 g/mol - en haut (8.1a) : poursuite de température - en bas, à gauche (8.1b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à droite (8.1c) : ouverture de la vanne

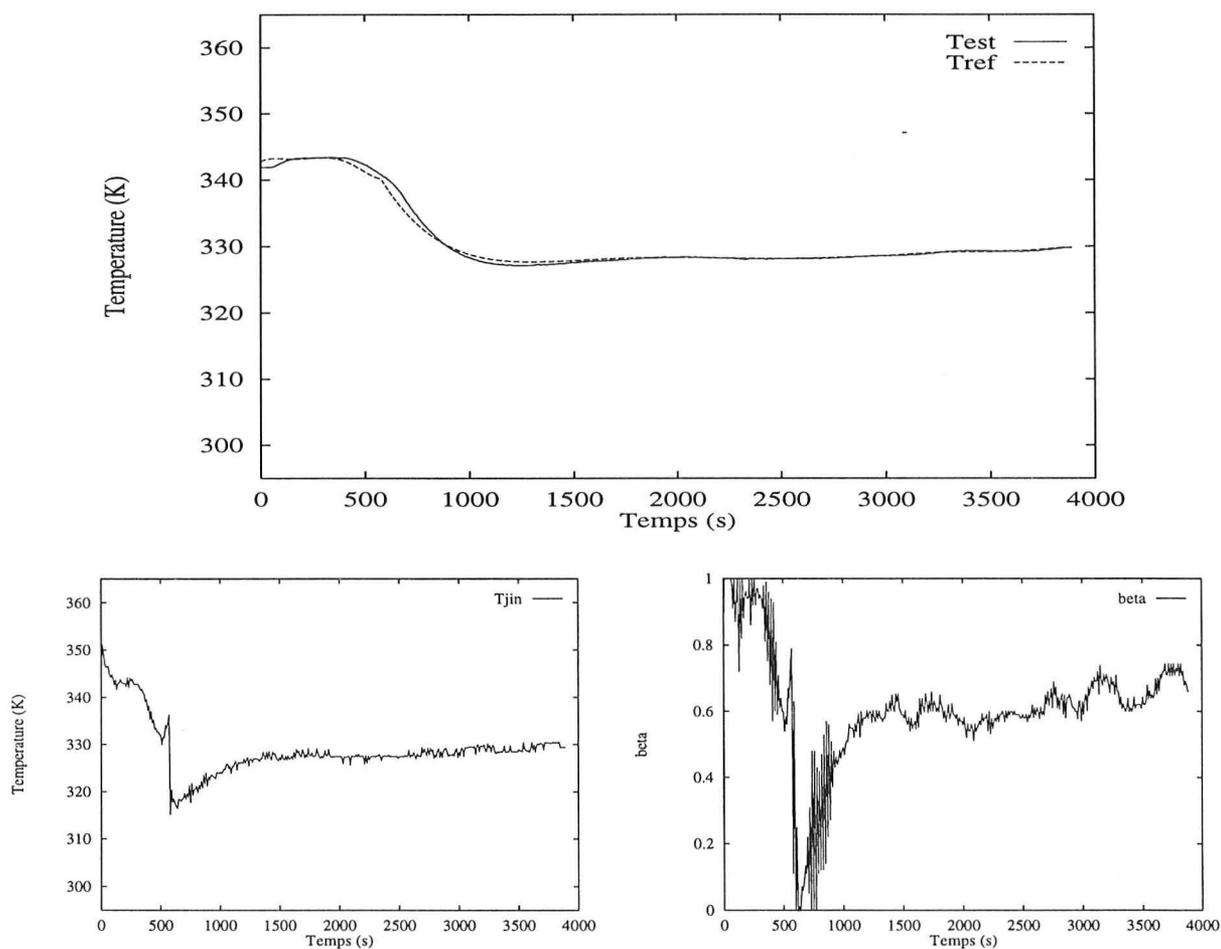


FIG. 8.2: Poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $1,5 \cdot 10^6$ g/mol - en haut (8.2a) : poursuite de température - en bas, à gauche (8.2b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à droite (8.2c) : ouverture de la vanne

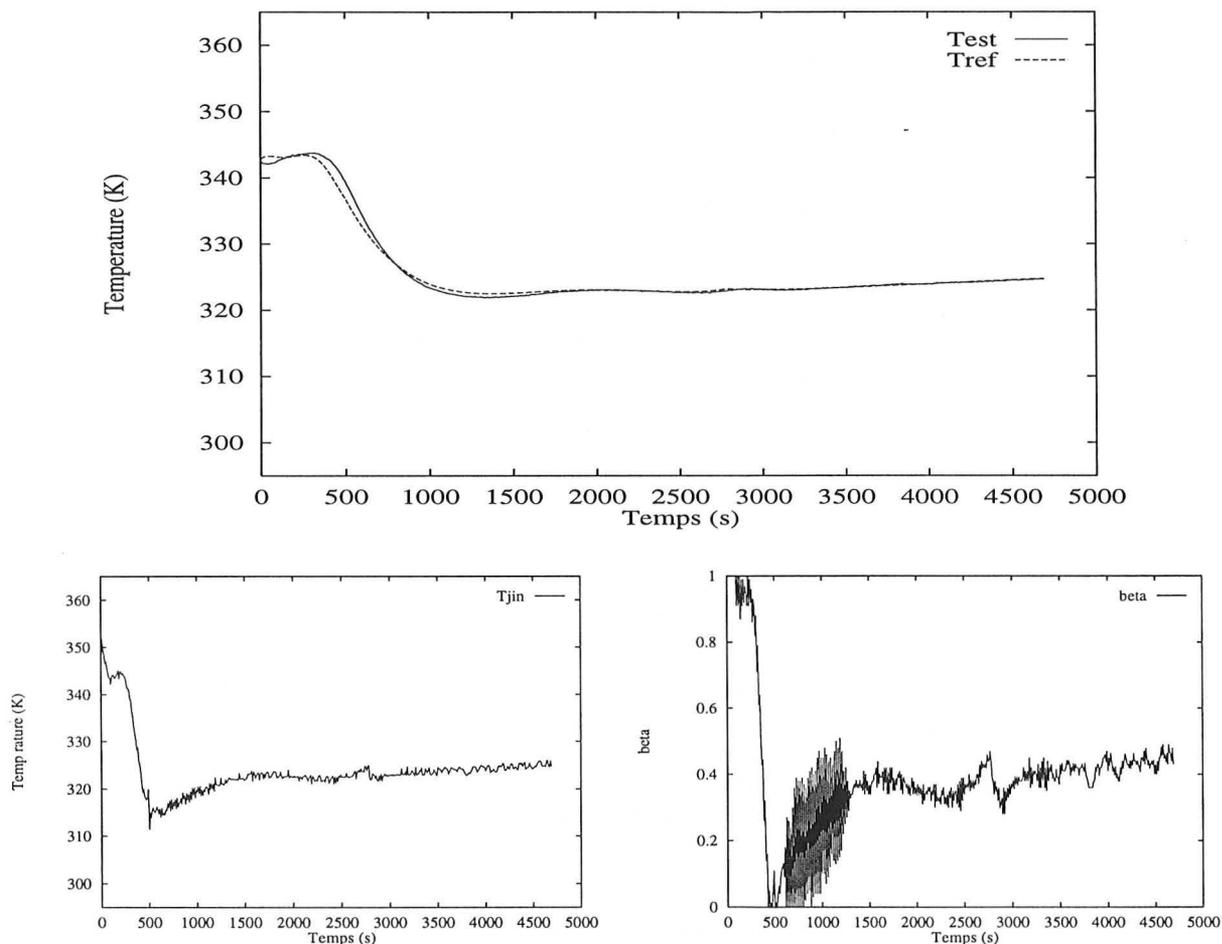


FIG. 8.3: Poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $2 \cdot 10^6$ g/mol - en haut (8.3a) : poursuite de température - en bas, à gauche (8.3b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à droite (8.3c) : ouverture de la vanne

problème est inévitable dans la mesure où l'on cherche à réguler la température du réacteur près de ses limites.

8.3 Vérification de la qualité des estimations par comparaison avec des mesures hors-ligne

8.3.1 Résultats sans filtrage de l'entrée

Les échantillons prélevés en cours d'expérience sont analysés hors ligne et les résultats obtenus sont comparés aux différents profils estimés (conversion, nombre de particules par unité de volume, masses molaires moyennes en nombre et en poids).

Ceci permet d'évaluer la qualité de l'estimation et aussi de valider les capacités de prédiction du modèle (qui a été établi à température constante).

Les figures 8.6 à 8.8 comparent les profils estimés et expérimentaux de conversion (mesurée par gravimétrie), de nombre de particules par unité de volume (mesuré par diffusion quasi-élastique de la lumière) et de masses molaires (mesurées par chromatographie par perméation de gel) pour des profils de température permettant théoriquement d'atteindre une conversion finale de 60% et des masses molaires moyennes en nombre respectives de 1 ; $1,5$ et $2 \cdot 10^6$ g/mol. Ces profils des variables d'état correspondent aux profils de température des figures 8.1 à 8.3.

Concernant la conversion, un très bon accord est obtenu entre les mesures par gravimétrie et les estimations en ligne : pour $\overline{M}_{nf} = 1 \cdot 10^6$ et $\overline{M}_{nf} = 2 \cdot 10^6$ g/mol, l'accord est excellent, pour $\overline{M}_{nf} = 1,5 \cdot 10^6$ g/mol, la conversion expérimentale tend à augmenter plus rapidement que l'estimation, mais l'accord reste satisfaisant.

Le nombre final de particules par unité de volume est toujours relativement bien estimé. Cependant, l'évolution prédite par le modèle pour atteindre la valeur stationnaire est plus rapide que celle constatée expérimentalement. L'écart reste pourtant raisonnable étant donné la difficulté liée à la mesure de cette variable. Cet écart peut aussi s'expliquer par le fait que le calcul effectué suppose que le monomère est complètement sorti des particules en raison de la forte dilution lors de la mesure, ce qui peut ne pas être complètement le cas en pratique.

Les masses molaires moyennes en nombre sont très bien prédites par le modèle. Par contre, pour le dernier cas (contrainte sur \overline{M}_{nf} égale à $2 \cdot 10^6$ g/mol), les masses molaires moyennes en poids prédites sont supérieures à celles attendues : la diminution importante de la température entraîne une augmentation de la masse molaire moyenne en poids plus importante en simulation que ce qui se produit en réalité. Pour les deux autres expériences, un accord satisfaisant est trouvé entre les valeurs expérimentales et les estimations.

Globalement, en considérant que les estimations sont obtenues uniquement à partir de la mesure de la température (seule mesure aisément accessible industriellement), que la conversion est inobservable pendant la deuxième étape de la polymérisation en émulsion, et que les mesures de la qualité du polymère sont souvent entachées d'une erreur expérimentale non négligeable (surtout pour le nombre de particules), les résultats sont donc satisfaisants.

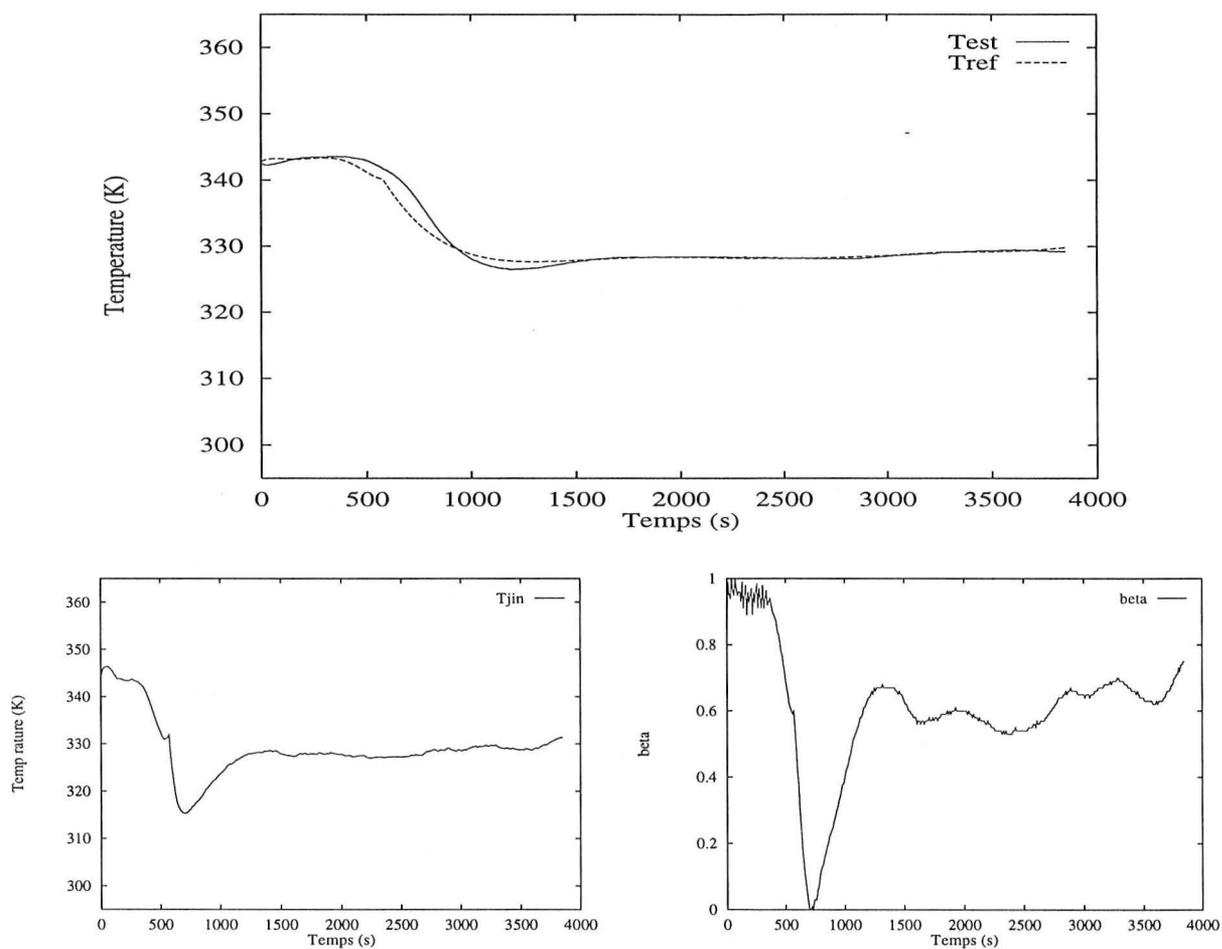


FIG. 8.4: Poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $1,5 \cdot 10^6$ g/mol avec une entrée filtrée - en haut (8.4a) : poursuite de température - en bas, à gauche (8.4b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à droite (8.4c) : ouverture de la vanne

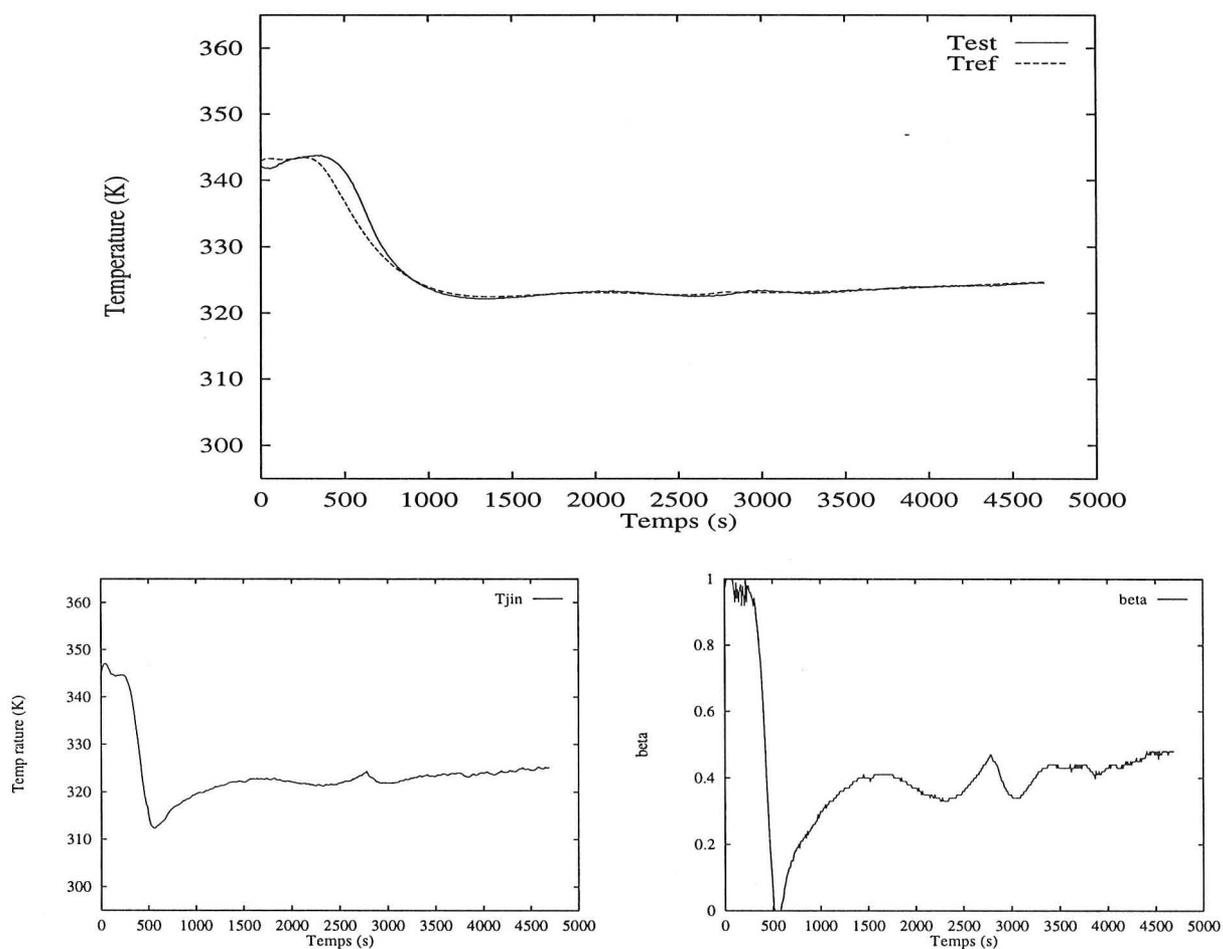


FIG. 8.5: Poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de 2.10^6 g/mol avec une entrée filtrée - en haut (8.5a) : poursuite de température - en bas, à gauche (8.5b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à droite (8.5c) : ouverture de la vanne

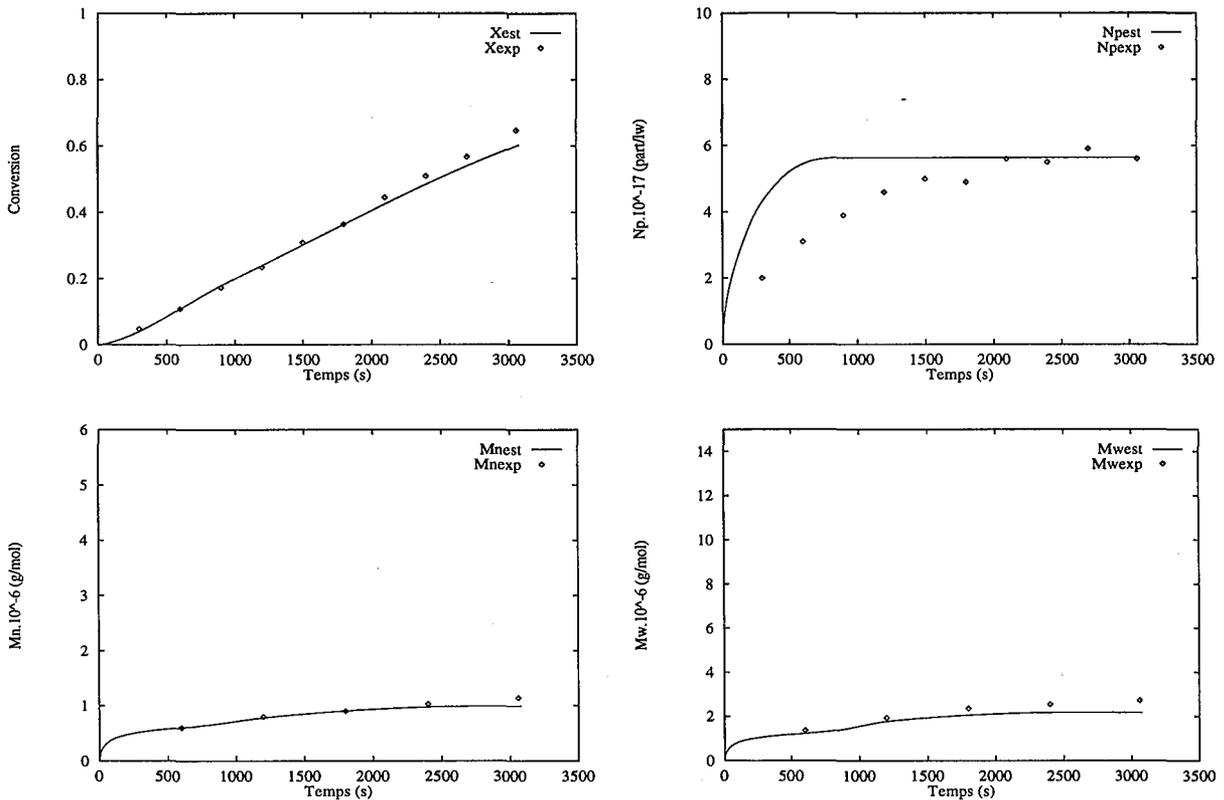


FIG. 8.6: Comparaison entre les estimations et les résultats expérimentaux lors de la poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de 1.10^6 g/mol - en haut, à gauche (8.6a) : conversion - en haut, à droite (8.6b) : nombre de particules par unité de volume - en bas, à gauche (8.6c) : masse molaire moyenne en nombre - en bas, à droite (8.6d) : masse molaire moyenne en poids

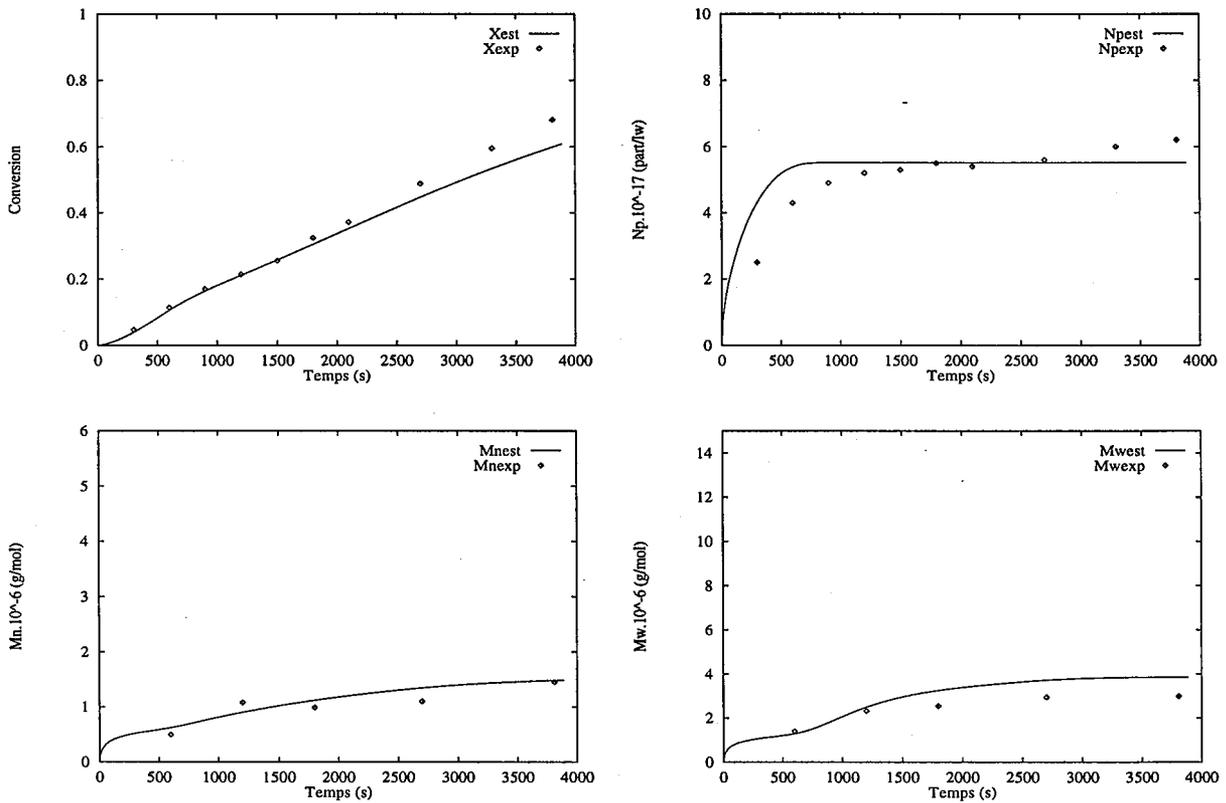


FIG. 8.7: Comparaison entre les estimations et les résultats expérimentaux lors de la poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $1,5 \cdot 10^6$ g/mol - en haut, à gauche (8.7a) : conversion - en haut, à droite (8.7b) : nombre de particules par unité de volume - en bas, à gauche (8.7c) : masse molaire moyenne en nombre - en bas, à droite (8.7d) : masse molaire moyenne en poids

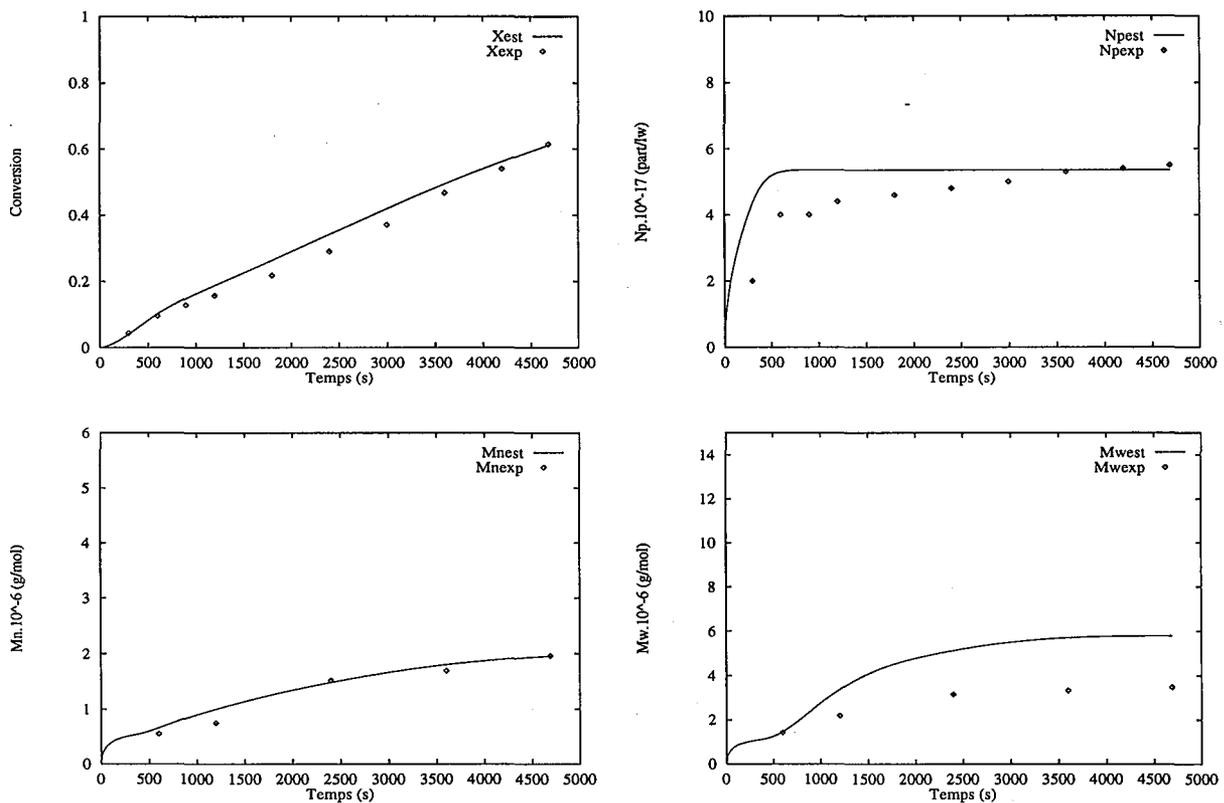


FIG. 8.8: Comparaison entre les estimations et les résultats expérimentaux lors de la poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $2 \cdot 10^6$ g/mol - en haut, à gauche (8.8a) : conversion - en haut, à droite (8.8b) : nombre de particules par unité de volume - en bas, à gauche (8.8c) : masse molaire moyenne en nombre - en bas, à droite (8.8d) : masse molaire moyenne en poids

8.3.2 Résultats avec filtrage de l'entrée

Les mêmes comparaisons estimations/mesures sont présentées lorsque la variable d'entrée est filtrée (figures 8.9 et 8.10). La qualité de l'estimation est semblable à celle obtenue lorsque l'entrée n'est pas filtrée.

8.4 Comparaison de la qualité du polymère obtenue à celle attendue à la suite de l'étape d'optimisation

L'objectif est également d'obtenir un latex de conversion et de masse molaire moyenne en nombre souhaitées par application d'un profil optimal de température. Le tableau 8.1 résume, pour les différentes expériences, les résultats attendus à la suite de l'étape d'optimisation, les résultats de l'estimation, et les résultats des mesures a posteriori.

		Désiré	Estimé	Expérimental
Entrée filtrée	X_f	0,60	0,59	0,65
	$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6}$ (g/mol)	1,0	0,99	1,14
	X_f	0,60	0,60	0,68
	$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6}$ (g/mol)	1,5	1,48	1,45
Entrée non filtrée	X_f	0,60	0,61	0,61
	$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6}$ (g/mol)	2,0	1,95	1,96
	X_f	0,60	0,61	0,60
	$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6}$ (g/mol)	1,5	1,45	1,65
	X_f	0,60	0,62	0,57
	$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6}$ (g/mol)	2,0	1,90	1,81

TAB. 8.1: Comparaison des qualités finales attendues, estimées et expérimentales du polymère

Les caractéristiques expérimentales obtenues sont très proches de celles attendues à la suite de l'étape d'optimisation. Bien qu'il s'agisse d'une optimisation en boucle ouverte, les perturbations courantes par rapport au cas idéal (écarts légers par rapport au profil de température de consigne dus notamment à l'ajout d'amorceur, présence d'éventuelles impuretés, ...) n'engendrent pas de modifications importantes de la qualité du polymère. Etant donnée l'incertitude expérimentale sur les mesures, on peut donc dire que la qualité souhaitée du polymère final est obtenue.

On peut aussi noter que le filtrage de l'entrée, même s'il altère légèrement la poursuite du profil de température, n'a pas d'incidence significative sur la qualité du polymère obtenu. Même si les résultats de l'estimation montrent que la masse molaire obtenue devrait être plus faible que celle attendue, cela n'est pas sensible au niveau des mesures étant donné que l'ordre de grandeur de l'imprécision de cette mesure ($\pm 10\%$) est supérieur à la diminution attendue. En pratique, il est donc intéressant de filtrer la variable d'entrée pour ménager la vanne.

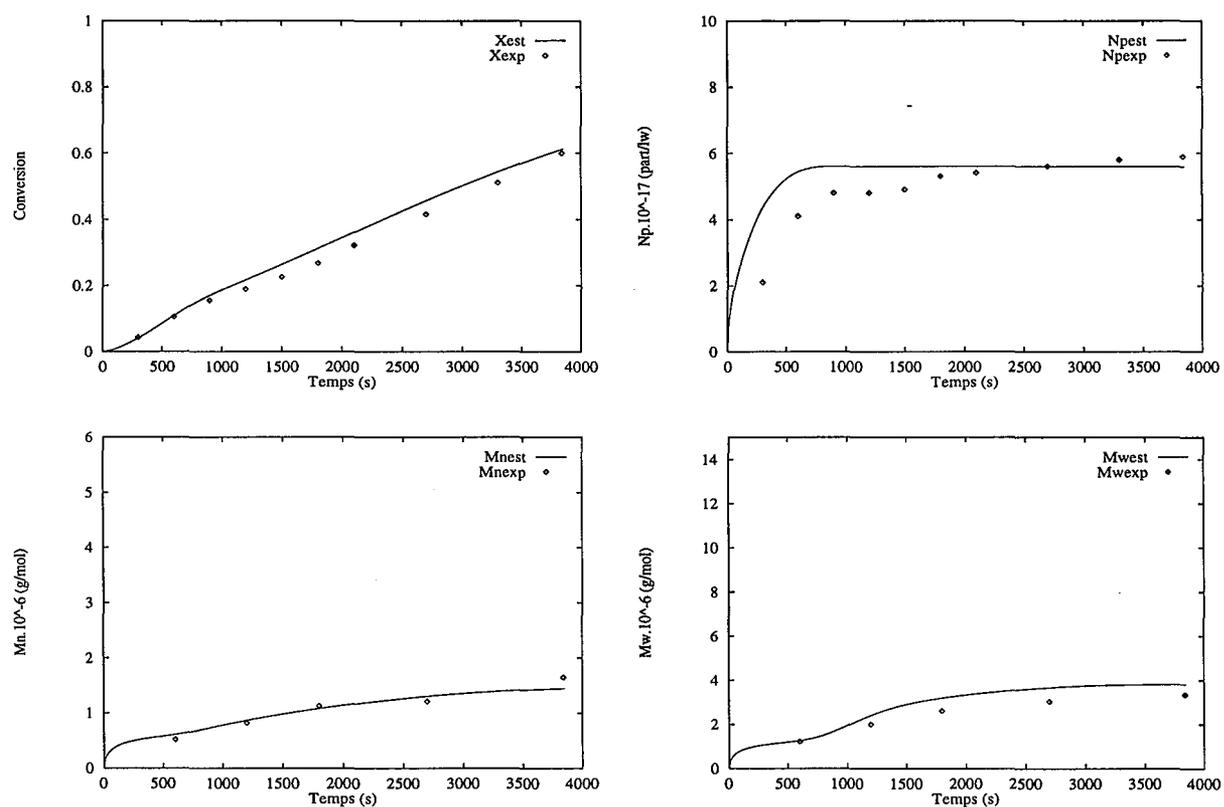


FIG. 8.9: Comparaison entre les estimations et les résultats expérimentaux lors de la poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $1,5 \cdot 10^6$ g/mol avec une entrée filtrée - en haut, à gauche (8.9a) : conversion - en haut, à droite (8.9b) : nombre de particules par unité de volume - en bas, à gauche (8.9c) : masse molaire moyenne en nombre - en bas, à droite (8.9d) : masse molaire moyenne en poids

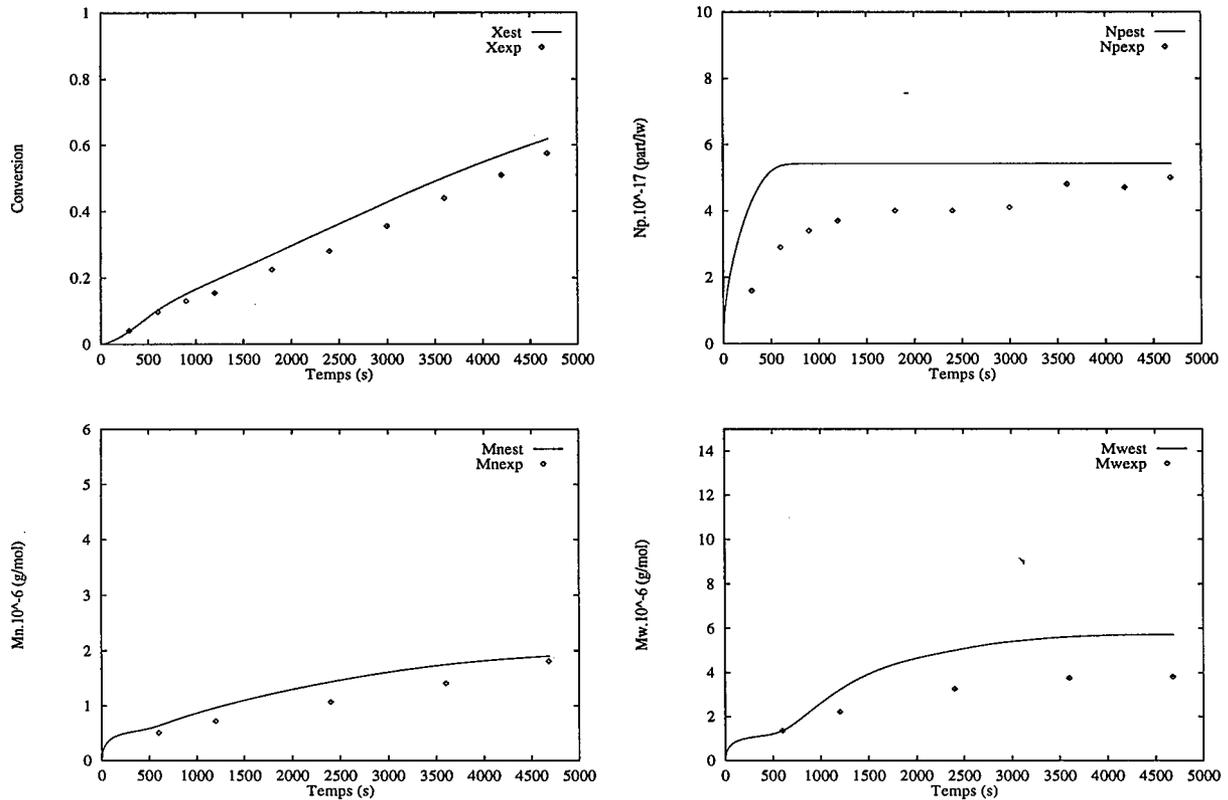


FIG. 8.10: Comparaison entre les estimations et les résultats expérimentaux lors de la poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $2 \cdot 10^6$ g/mol avec une entrée filtrée - en haut, à gauche (8.10a) : conversion - en haut, à droite (8.10b) : nombre de particules par unité de volume - en bas, à gauche (8.10c) : masse molaire moyenne en nombre - en bas, à droite (8.10d) : masse molaire moyenne en poids

8.5 Etude en présence de perturbation

Au cours d'une expérience en temps réel, la même perturbation que dans la partie simulation a été réalisée : arrêt de la pompe du circuit de fluide caloporteur pendant trois minutes entre $t = 500$ et $t = 680$ s. Le profil poursuivi est celui permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $2 \cdot 10^6$ g/mol.

La figure 8.11 présente les résultats concernant la poursuite du profil de température : la perturbation, qui a lieu pendant la phase de décroissance rapide de la température, est rapidement compensée dès que la pompe est remise en marche moyennant la fermeture complète de la vanne pendant une minute après la reprise de la pompe. Les oscillations constatées sont dues au fait que pour cette expérience l'entrée n'a pas été filtrée.

La figure 8.12 présente les résultats des mesures hors ligne comparés aux estimations. L'accord reste aussi bon que dans les cas précédents. Une mauvaise estimation de la masse molaire moyenne en poids est constatée mais ce problème existait déjà pour ce profil en l'absence de perturbation.

Le tableau 8.2 compare les valeurs attendues aux valeurs estimées et mesurées obtenues en présence de la perturbation considérée. Etant donné que la perturbation a été de courte durée et rapidement compensée, les caractéristiques obtenues sont voisines de celles attendues.

	Désiré	Estimé	Expérimental
X_f	0,60	0,62	0,58
$\overline{M}_{nf} \cdot 10^{-6}$ (g/mol)	2,0	1,94	1,84

TAB. 8.2: Comparaison des qualités finales attendues, estimées et expérimentales du polymère en présence d'une perturbation due à un arrêt de la pompe du circuit de fluide caloporteur

8.6 Tentative d'amélioration de l'estimation de la conversion par mesure en ligne de la densité du milieu

Comme l'a montré l'étude en simulation, étant donné que la concentration en monomère est une variable qui n'est pas observable pendant une longue période de la polymérisation en émulsion (correspondant à l'étape 2), son estimation peut être améliorée en mesurant la conversion en ligne. Ceci permet d'améliorer le comportement de l'observateur, notamment en présence d'erreurs de modèle ou d'initialisation.

La densimétrie, qui permet d'obtenir en continu une mesure de la densité du latex, grandeur directement reliée à la conversion, est en ce sens une technique très attrayante. Elle a d'ailleurs déjà été utilisée à des fins de contrôle ou d'estimation en ligne de réacteurs de polymérisation (Mac Gregor et al., 1986; Gagnon et Mac Gregor, 1991).

Des expériences ont donc été menées avec le densimètre en ligne. Les courbes de la figure 8.13 présentent un résultat typique de ceux qui ont été obtenus. Elles correspondent à une expérience réalisée à température constante et égale à 65°C avec 10% en masse d' α -méthylstyrène dans le mélange initial.

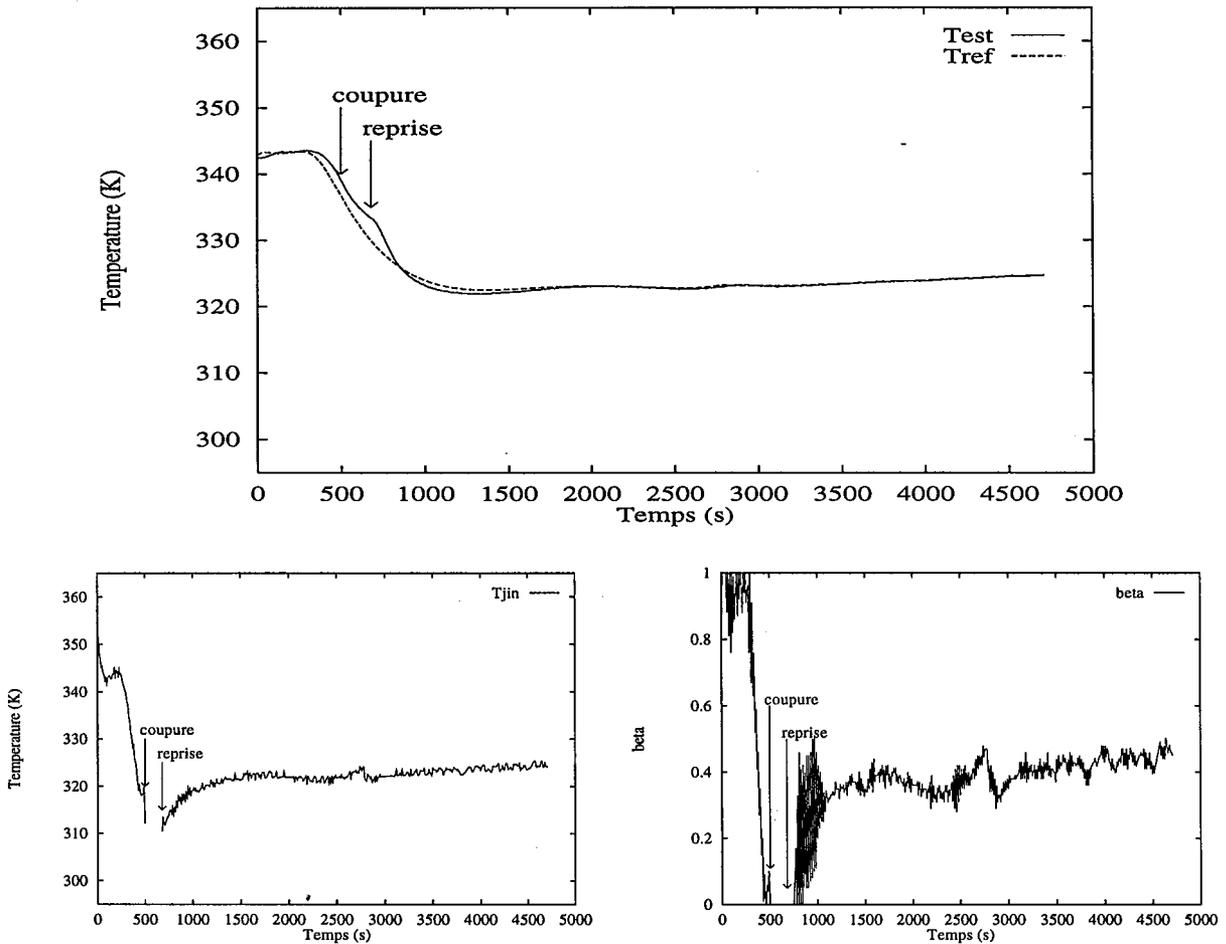


FIG. 8.11: Poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de $2 \cdot 10^6$ g/mol en présence d'une perturbation due à l'arrêt de la pompe du circuit de fluide caloporteur - en haut (8.11a) : poursuite de température - en bas, à gauche (8.11b) : température d'entrée de la double enveloppe - en bas, à droite (8.11c) : ouverture de la vanne

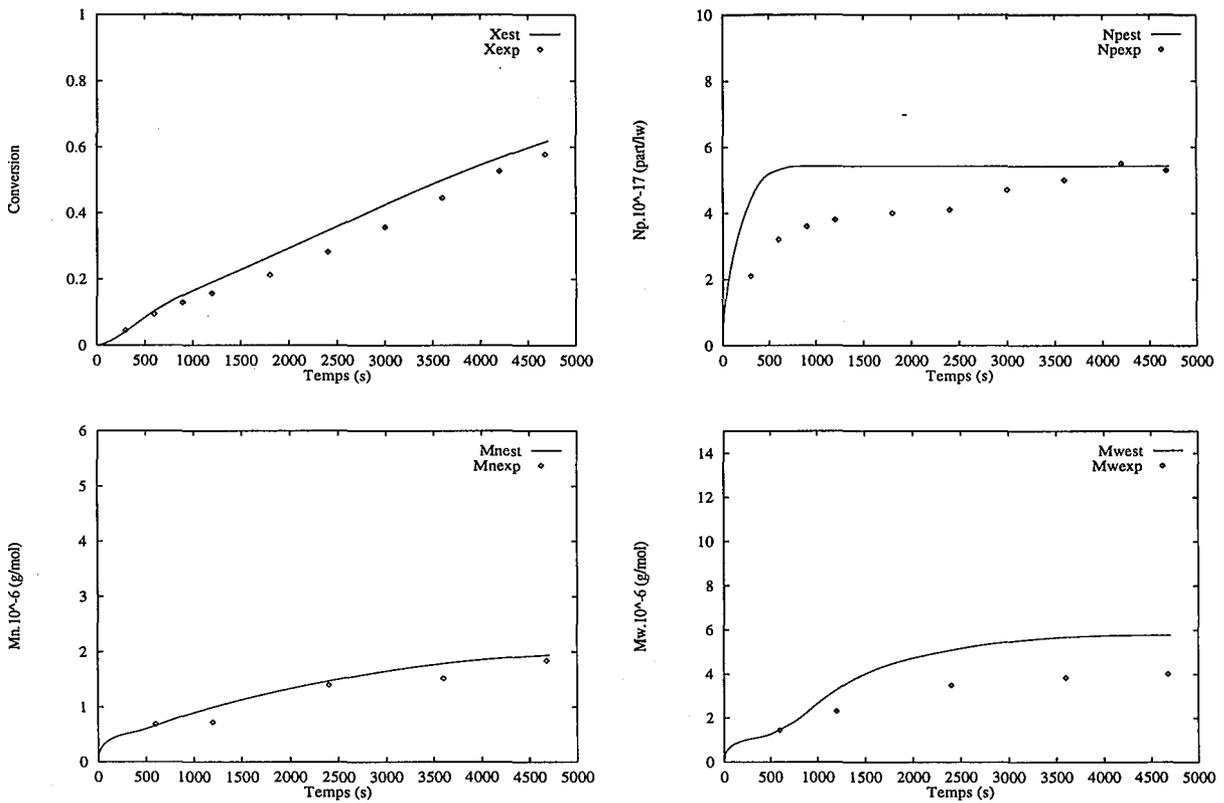


FIG. 8.12: Comparaison entre les estimations et les résultats expérimentaux lors de la poursuite du profil optimal de température permettant d'atteindre une conversion de 60% et une masse molaire moyenne en nombre de 2.10^6 g/mol en présence d'une perturbation due à l'arrêt de la pompe du circuit de fluide caloporteur - en haut, à gauche (8.12a) : conversion - en haut, à droite (8.12b) : nombre de particules par unité de volume - en bas, à gauche (8.12c) : masse molaire moyenne en nombre - en bas, à droite (8.12d) : masse molaire moyenne en poids

La figure 8.13a présente les résultats de conversion par gravimétrie qui sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus en l'absence du densimètre (cf. 1ère partie) et qui prouvent que la polymérisation s'est déroulée normalement.

La figure 8.13b présente les mesures de la température au niveau de la cellule du densimètre. La température y est de 2 degrés inférieure à celle constatée dans le réacteur étant donné le passage du latex dans la boucle de circulation, mais reste parfaitement constante au cours de l'expérience. La température n'a donc eu aucune influence sur les variations de la densité au cours de l'expérience.

La figure 8.13c présente les mesures de densité obtenues. Elle montre que jusqu'à une conversion d'environ 45-50% aucune augmentation de la densité n'est décelée. Ce résultat se rapproche de celui de Abbey (1981) qui a mesuré la conversion par densimétrie lors de la polymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle et du styrène, et qui a constaté que, si de bons résultats étaient obtenus avec le méthacrylate de méthyle, ce n'était pas le cas avec le styrène jusqu'à 50% de conversion. Des problèmes susceptibles d'intervenir dans le cas de la polymérisation en émulsion du styrène ont également été constatés par Canegallo et al. (1993) alors que des mesures correctes étaient obtenues sans problème dans le cas du méthacrylate de méthyle. Dans ces deux cas, les auteurs attribuent les difficultés à une séparation de phases se produisant dans la cellule de mesure du densimètre. Abbey ne constate ce phénomène que pour certaines proportions monomère/émulsifiant dans la charge initiale.

Ensuite, un phénomène difficilement explicable mais qui a été constaté à plusieurs reprises est observé : une augmentation, suivie d'une diminution, puis à nouveau d'une augmentation très brutale cette fois, de la densité sont constatées, se terminant par le bouchage et l'arrêt de la pompe péristaltique, rendant toute mesure de densité impossible au-delà de 80% de conversion. Ceci peut peut-être s'expliquer par la présence d'agglomérats qui viennent stationner pendant un certain temps dans la cellule, et qui sont susceptibles d'être réentraînés.

Ces résultats montrent malheureusement que la densimétrie n'est donc pas fiable avec le système considéré en vue de la mesure de la conversion.

Conclusion

Cette étude expérimentale a permis de valider l'ensemble des résultats obtenus au cours des chapitres précédents :

- le modèle utilisé montre de bonnes capacités de prédiction : il a été établi à température constante mais permet d'estimer les valeurs des principales variables opératoires lorsqu'un profil de température est utilisé,
- l'étape d'optimisation a conduit à la détermination de trajectoires de température qui permettent bien en pratique d'atteindre les qualités souhaitées du polymère en réduisant la durée de l'opération discontinue,
- les performances de la commande s'avèrent tout à fait satisfaisantes pour une application en temps réel, surtout si l'entrée est filtrée ; la robustesse vis-à-vis d'une perturbation est excellente,
- le filtre de Kalman étendu permet une estimation en ligne des principales variables d'état, estimation utile à l'ingénieur.

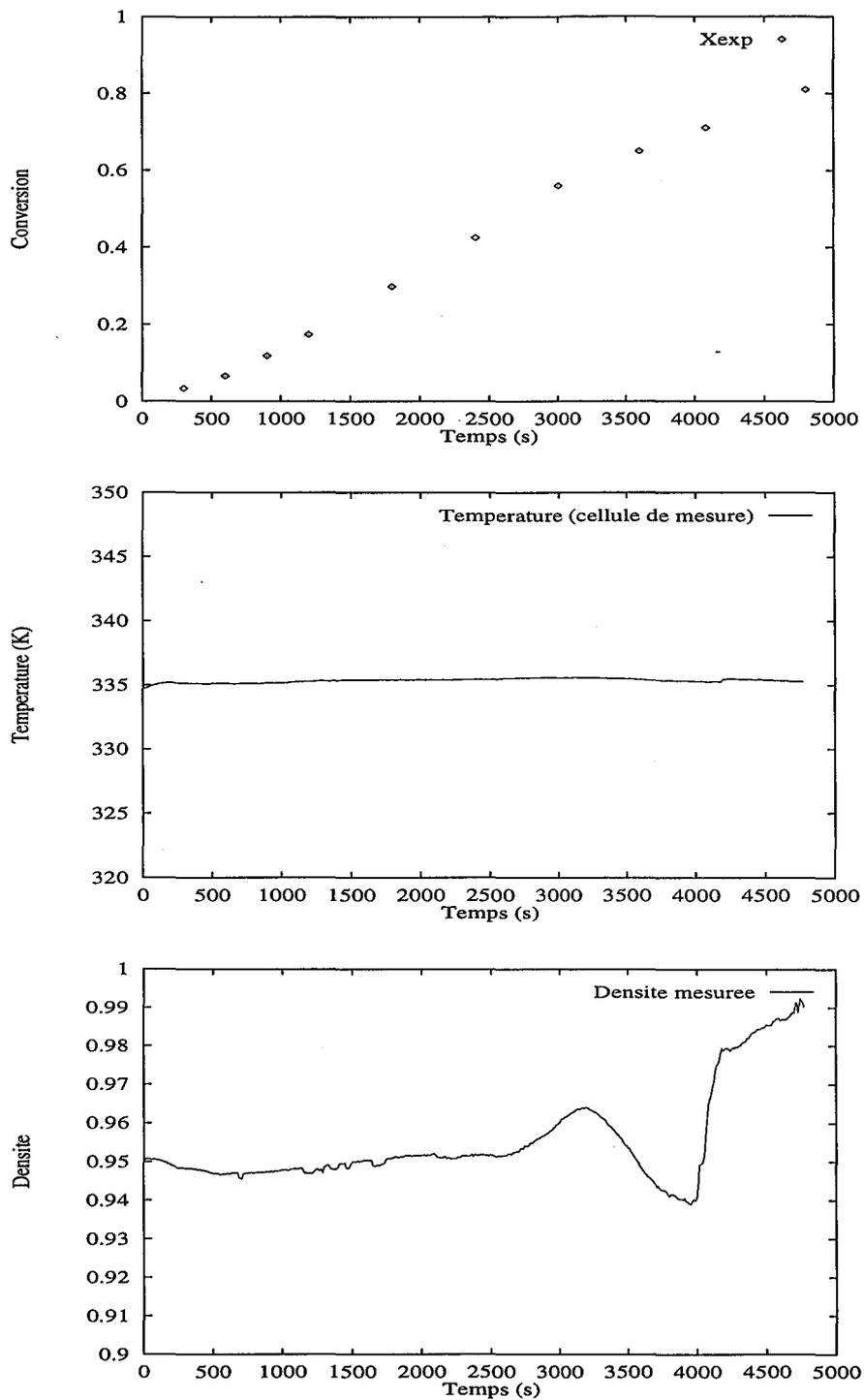


FIG. 8.13: Polymérisation à température constante, densimétrie - en haut (8.13a) : conversion mesurée par gravimétrie - au milieu (8.13b) : température de l'émulsion au niveau de la cellule de mesure - en bas (8.13c) : mesures de densimétrie

Conclusion et perspectives

Les objectifs de cette étude étaient d'optimiser le fonctionnement d'un réacteur discontinu de polymérisation en émulsion en termes de productivité et de qualité du produit et de parvenir à contrôler ce fonctionnement à l'aide de techniques de commande adaptées telles que la commande non linéaire géométrique.

Ce travail s'est organisé en quatre parties :

- développement et validation d'un modèle décrivant la cinétique, la distribution des masses molaires et la dynamique thermique d'un réacteur de copolymérisation en émulsion du styrène et de l' α -méthylstyrène,
- calcul de profils optimaux de température dans l'objectif d'améliorer la productivité tout en maîtrisant la qualité du polymère synthétisé,
- simulation de la commande en température et de l'observation d'état du fonctionnement du réacteur,
- validation expérimentale consistant à poursuivre les profils optimaux à l'aide de la commande non linéaire et à reconstituer les valeurs des variables d'état non mesurées.

La modélisation a conduit au développement d'un modèle de type modèle de tendance, qui ne décrit pas de manière détaillée tous les phénomènes complexes intervenant en polymérisation en émulsion, mais qui permet de rendre compte des effets des principaux facteurs opératoires sur les variables d'état du procédé et sur les caractéristiques du produit.

L'optimisation, à l'aide d'une technique aisée à mettre en oeuvre et rapide : la collocation orthogonale, a conduit à la détermination de profils optimaux de température. L'application de telles trajectoires optimales permet théoriquement d'augmenter de façon significative la productivité du réacteur, tout en garantissant la qualité du polymère synthétisé.

La simulation de la commande et de l'observation a montré la bonne performance de la commande non linéaire en termes de poursuite des trajectoires de température calculées. La robustesse de la commande non linéaire géométrique vis-à-vis d'erreurs de modélisation, de perturbations, de bruits de mesure susceptibles d'intervenir sur ce type de procédés s'est également avérée tout à fait satisfaisante.

Enfin, l'étude expérimentale a montré les bonnes performances en temps réel de ce type de commande pour la poursuite de profils de température. Ce résultat est intéressant car à ce jour encore peu de travaux expérimentaux viennent valider les résultats théoriques de la commande non linéaire. Par ailleurs, la comparaison des profils estimés des variables d'état avec des mesures réalisées hors-ligne a permis de montrer la qualité des observations obtenues avec le filtre de Kalman dans des conditions réelles (présence inévitable d'impuretés, perturbations non mesurées...). Ces observations des principales variables du procédé sont très intéressantes pour l'ingénieur. Les mesures hors-ligne montrent aussi que la qua-

lité du polymère attendue à la suite de l'étape d'optimisation est atteinte. Ceci permet donc de vérifier que l'application de tels profils de température est très intéressante en pratique car les mêmes spécifications qu'à température constante sont susceptibles d'être atteintes, tout en réduisant de façon significative la durée de la réaction.

Ce travail n'est pas une fin en soi et parmi les perspectives que l'on peut envisager, citons :

- l'introduction de capteurs en ligne supplémentaires (conversion, tailles des particules, caractéristiques de la distribution des masses molaires...),
- l'optimisation en ligne, afin de s'affranchir des erreurs de modèle et des perturbations non mesurées. Cette étape est cependant liée à la possibilité mentionnée précédemment de disposer de capteurs supplémentaires.

Il faut également noter que l'application industrielle des techniques utilisées dans ce travail est tout à fait envisageable.

De même, l'extension de la méthode au contrôle d'autres variables (composition du copolymère, taille des particules, température de transition vitreuse,...) est simplement liée au fait qu'un modèle susceptible de les décrire et adapté à l'optimisation et la commande soit disponible, et qu'éventuellement les capteurs en ligne correspondant existent.

Notations

a_{ij}	: coefficients des polynômes de Lagrange correspondant aux variables d'état
a_p	: aire d'une particule (dm^2)
a_s	: aire occupée par une molécule / par 1g d'émulsifiant ($\text{dm}^2 \cdot \text{moléc.}^{-1}$) / ($\text{dm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
A	: aire d'échange (m^2)
A	: concentration en amorceur (mol.l^{-1})
b_{ij}	: coefficients des polynômes de Lagrange correspondant aux variables de commande
c_i	: coefficients de la loi de commande non linéaire
c_j	: capacité calorifique du fluide caloporteur ($\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
d_p	: diamètre des particules (dm)
f	: efficacité de l'amorceur
$f(x, u, t)$: second membre des équations d'état
$f(x)$: champ de vecteurs de la dynamique
f_{MS}	: fraction molaire d' α -méthylstyrène dans le mélange de monomères initial
F	: matrice jacobienne du champ de vecteurs f
F_j	: débit de fluide caloporteur (l.s^{-1})
$g(x, u, t)$: vecteur des contraintes d'égalité
$g(x)$: champ de vecteurs de la commande
$h(x, u, t)$: vecteur des contraintes d'inégalité
$h(x)$: champ de scalaires correspondant à la sortie
H	: matrice jacobienne du champ de scalaires h
I_p	: indice de polydispersité
J	: critère de performance ou fonction objectif
k_{cm}	: constante de vitesse de capture des radicaux par les micelles ($\text{l.micelle}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{cp}	: constante de vitesse de capture des radicaux par les particules ($\text{l.particule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_d	: constante de vitesse de décomposition de l'amorceur (s^{-1})
k_p	: constante de vitesse de propagation ($\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{trM}	: constante de vitesse de transfert au monomère ($\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
K	: gain de Kalman
K_c	: constante proportionnelle du régulateur PI
L	: longueur cinétique de chaîne (g.mol^{-1})
L	: dérivée de Lie

m	: nombre de micelles par unité de volume (micelles.l ⁻¹)
mc_p	: capacité calorifique totale du réacteur (J.K ⁻¹)
M	: concentration en monomère (mol.l ⁻¹)
M_M	: masse molaire du monomère (g.mol ⁻¹)
\overline{M}_n	: masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)
M_p	: concentration en monomère dans les particules (mol.l ⁻¹)
M_{pc}	: concentration en monomère dans les particules à saturation (mol.l ⁻¹)
\overline{M}_w	: masse molaire moyenne en poids (g.mol ⁻¹)
n	: dimension du vecteur d'état
\bar{n}	: nombre moyen de radicaux par particule
n_{eg}	: nombre de contraintes d'égalité instantanées
n_{ineg}	: nombre de contraintes d'inégalité instantanées
n_q	: dimension du vecteur des paramètres de commande
n_s	: nombre d'agrégation des micelles (nombre de molécules d'émulsifiant par micelle)
n_u	: dimension du vecteur des variables de commande
n_x	: dimension du vecteur d'état
N	: nombre de particules inactives par unité de volume (part.l ⁻¹)
N^*	: nombre de particules actives par unité de volume (part.l ⁻¹)
N_A	: nombre d'Avogadro
NC	: nombre de points de collocation
NE	: nombre d'éléments finis
N_p	: nombre total de particules par unité de volume (part.l ⁻¹)
P	: concentration en polymère mort (mol.l ⁻¹)
P	: matrice de covariande des erreurs d'estimation
q	: vecteur des paramètres de commande
Q	: matrice de covariance des incertitudes de modèle
Q_i	: moment d'ordre i de la distribution des masses molaires
r	: vecteur résidu correspondant à la discrétisation des équations d'état
r	: ordre relatif d'un système
R	: constante des gaz parfaits (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R	: matrice de covariance des bruits de mesure
R^*	: concentration en radicaux primaires dans la phase aqueuse (mol.l ⁻¹)
R_a	: vitesse d'amorçage (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
R_p	: vitesse de polymérisation (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
R_t	: vitesse de terminaison (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
R_{trM}	: vitesse de transfert au monomère (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
S	: concentration en émulsifiant (mol.l ⁻¹) / (g.l ⁻¹)
t	: temps (s)
T	: température / température du milieu réactionnel (K)
T_c	: température de l'échangeur chaud (K)
T_f	: température de l'échangeur froid (K)
T_j	: température de la double enveloppe (K)
T_{jin}	: température d'entrée du fluide caloporteur dans la double enveloppe (K)
u	: vecteur des variables de commande ou d'entrée
U	: coefficient de transfert de chaleur (J.K ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻²)
v	: vecteur d'entrée externe
v_p	: volume d'une particule (l)
V	: volume d'eau dans le réacteur (l)
V_j	: volume de la double enveloppe (l)

x	: vecteur d'état
X	: conversion
X_c	: conversion à la fin de l'étape 2
y	: sortie mesurée
y_{ref}	: trajectoire de référence
z	: vecteur des variables d'état après changement de coordonnées

Lettres Grecques

α_i	: noeuds des éléments finis
β	: ouverture de la vanne trois-voies
ΔH	: enthalpie de la réaction de propagation (J.mol ⁻¹)
ϵ	: efficacité des particules par rapport aux micelles vis-à-vis de la capture des radicaux issus de la décomposition de l'amorceur
γ_j	: racines du polynôme de Legendre de degré NC "translatées" sur [0,1]
Φ	: fraction volumique
Φ	: difféomorphisme
Φ_{ij}, Ψ_{ij}	: polynômes de Lagrange servant respectivement à l'interpolation des variables d'état et de commande
ρ	: densité
τ	: temps adimensionnel
τ_{il}	: points de collocation
τ_I	: constante de temps intégrale du régulateur PI
ω	: fraction massique

Indices

f	: final
j	: double enveloppe
M	: monomère
MS	: α -méthylstyrène
o	: initial
p	: particules
P	: polymère
S	: styrène
w	: eau

Références

- Abbey, K. J. (1981). Polymerization kinetics by precision densimetry. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 165*, 345–356.
- Abidi, K. (1994). *Observateurs d'état et commande non linéaire de réacteurs chimiques discontinus*. Thèse de doctorat de l'I.N.P.L.
- Adebekun, D. K. et F. J. Schork (1989a). Continuous solution polymerization reactor control. 1. Nonlinear reference control of methyl methacrylate polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res. 28*, 1308–1324.
- Adebekun, D. K. et F. J. Schork (1989b). Continuous solution polymerization reactor control. 2. Estimation and nonlinear reference control during methyl methacrylate polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res. 28*, 1846–1861.
- Alvarez, J., E. Hernandez, et R. Suarez (1988). Nonlinear control of a two-input, three-state polymerization reactor. *Proc. Am. Contr. Conf.*, 233–239.
- Alvarez, J., R. Suarez, et A. Sanchez (1990). Nonlinear decoupling control of free-radical polymerization continuous stirred tank reactors. *Chem. Eng. Sci. 45*, 3341–3357.
- Alvarez, J., R. Suarez, et A. Sanchez (1994). Semiglobal nonlinear control based on complete input-output linearization and its application to the start-up of a continuous polymerization reactor. *Chem. Eng. Sci. 49*, 3617–3630.
- Amrehn, H. (1977). Computer control in the polymerization industry. *Automatica 13*, 533–545.
- Arzamendi, G. et J. M. Asua (1989). Monomer addition policies for copolymer composition control in semicontinuous emulsion copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci. 38*, 2019–2036.
- Arzamendi, G. et J. M. Asua (1991). Copolymer composition control of emulsion copolymers in reactors with limited capacity for heat removal. *Ind. Eng. Chem. Res. 30*, 1342–1350.
- Asua, J. M. (1996). Recent developments in emulsion polymerization. *Proceedings of the Fourth Meeting of the Working Party on Polymer Reaction Engineering, Thessaloniki, Greece, Preprints*.
- Asua, J. M., M. E. Adams, et E. D. Sudol (1990). A new approach for the estimation of kinetic parameters in emulsion polymerization systems. I. Homopolymerization under zero-one conditions. *J. Appl. Polym. Sci. 39*, 1183–1213.
- Asua, J. M. et J. C. de la Cal (1991). Entry and exit rate coefficients in emulsion polymerization of styrene. *J. Appl. Polym. Sci. 42*, 1869–1877.
- Bequette, B. W. (1991). Nonlinear control of chemical processes : A review. *Ind. Eng. Chem. Res. 30*, 1391–1413.

- Biegler, L. T. (1984). Solution of dynamic optimization problems by successive quadratic programming and orthogonal collocation. *Comp. Chem. Eng.* 8, 243–248.
- Birtwistle, D. T. et D. C. Blackley (1981). Theory of compartmentalised free-radical polymerisation reactions, part 4. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 77, 413–426.
- Brandrup, J. et E. H. Immergut (1989). *Polymer Handbook* (3rd ed.). New York : John Wiley & Sons.
- Branston, R. E., H. P. Plaumann, et J. J. Sendorek (1990). Emulsion copolymers of α -methylstyrene and styrene. *J. Appl. Polym. Sci.* 40, 1149–1162.
- Brooks, B. W. (1971). Interfacial and diffusion phenomena in emulsion polymerization. *Br. Polym. J.* 3, 269–273.
- Buback, M., L. H. Garcia-Rubio, R. G. Gilbert, D. H. Napper, J. Guillot, A. E. Hamielec, D. Hill, K. F. O'Driscoll, O. F. Olaj, J. Shen, D. Solomon, G. Moad, M. Stickler, M. Tirrell, et M. A. Winnik (1988). Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems. *J. Polym. Sci.* 26, 293–297.
- Butala, D., K. Y. Choi, et M. K. H. Fan (1988). Multiobjective dynamic optimization of a semibatch free-radical copolymerization process with interactive CAD tools. *Comp. Chem. Eng.* 12, 1115–1127.
- Butala, D. N., W. R. Liang, et K. Y. Choi (1992). Multiobjective dynamic optimization of a batch free radical polymerization process catalyzed by mixed initiator systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 44, 1759–1778.
- Canegallo, S., G. Storti, M. Morbidelli, et S. Carra (1993). Densimetry for on-line conversion monitoring in emulsion homo- and copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 47, 961–979.
- Castellanos, J. R. (1996). *Contribution à la Modélisation du Procédé de Copolymérisation en Emulsion de l' α -méthylstyrène et du Styrène*. Thèse de doctorat de l'I.N.P.L.
- Cawthon, G. D. et K. S. Knaebel (1989). Optimization of semibatch polymerization reactions. *Comp. Chem. Eng.* 13, 63–72.
- Chang, J.-S. et J.-L. Lai (1992). Computation of optimal temperature policy for molecular weight control in a batch polymerization reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 861–868.
- Chen, C. T. et C. Hwang (1990). Optimal control computation for differential-algebraic process systems with general constraints. *Chem. Eng. Comm.* 97, 9–26.
- Chen, S.-A. et N.-W. Huang (1981). Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization-III. *Chem. Eng. Sci.* 36, 1295–1305.
- Chen, S.-A. et W.-F. Jeng (1978). Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization. *Chem. Eng. Sci.* 33, 735–743.
- Chen, S.-A. et S.-T. Lee (1985). Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization, part V - Multicomponent copolymerization with one charge of comonomers. *Polym. Eng. Sci.* 25, 987–1000.
- Chen, S.-A. et S.-T. Lee (1987). Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization. Part VI : The initiator addition policies for copolymerization with constant copolymer composition control. *Polym. Eng. Sci.* 27, 573–581.

- Corriou, J. P. (1996). *Commande des Procédés*. Paris : Lavoisier.
- Cuthrell, J. E. et L. T. Biegler (1987). On the optimization of differential-algebraic process systems. *A.I.Ch.E. J.* *33*, 1257–1270.
- Cuthrell, J. E. et L. T. Biegler (1989). Simultaneous optimization and solution methods for batch reactor control profiles. *Comp. Chem. Eng.* *13*, 49–62.
- Daoutidis, P. et C. Kravaris (1989). Synthesis of feedforward/state feedback controllers for nonlinear processes. *AIChE J.* *35*, 1602–1616.
- Daoutidis, P., M. Soroush, et C. Kravaris (1990). Feedforward/feedback control of multivariable nonlinear processes. *AIChE J.* *36*, 1471–1484.
- de La Cal, J. C., A. Echevarria, G. R. Meira, et J. M. Asua (1995). Minimum time strategy to produce nonuniform emulsion copolymers. I. Theory. *J. Appl. Polym. Sci.* *57*, 1063–1074.
- Dimitratos, J., G. Elicabe, et C. Georgakis (1994). Control of emulsion polymerization reactors. *AIChE J.* *40*, 1993–2021.
- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. El-Aasser, et A. Klein (1991). An experimental study of adaptive Kalman filtering in emulsion copolymerization. *Chem. Eng. Sci.* *46*, 3203–3218.
- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. S. El-Aasser, et A. Klein (1989b). Dynamic modeling and state estimation for an emulsion copolymerization reactor. *Chem. Eng. Sci.* *13*, 21–33.
- Dimitratos, Y. N. (1989a). *Modeling and Control of Semicontinuous Emulsion Copolymerization*. Ph. D. thesis, Lehigh University.
- Elicabe, G. E. et G. R. Meira (1988). Estimation and control in polymerization reactors. A review. *Polym. Eng. Sci.* *28*, 121–135.
- Ellis, M. F., T. W. Taylor, V. Gonzalez, et K. F. Jensen (1988). Estimation of the molecular weight distribution in batch polymerization. *AIChE J.* *34*, 1341–1353.
- Ellis, M. F., T. W. Taylor, et K. F. Jensen (1994). On-line molecular weight distribution estimation and control in batch polymerization. *AIChE J.* *40*, 445–462.
- Embirucu, M., E. L. Lima, et J. C. Pinto (1996). A survey of advanced control of polymerization reactors. *Polym. Eng. Sci.* *36*, 433–447.
- Farber, J. N. et R. L. Laurence (1986). The minimum time problem in batch radical polymerization : A comparison of two policies. *Chem. Eng. Commun.* *46*, 347–364.
- Fischer, J. P. (1972). Kinetik der radikalischen copolymerisation α -substituierter styrole mit styrol. *Makromol. Chem.* *155*, 211–225.
- Fitch, R. M. et C. H. Tsai (1970). Polymer colloids : Particle formation in nonmicellar systems. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* *8*, 703–710.
- Fontenot, K. et F. J. Schork (1992). Simulation of mini/macro emulsion polymerization - II. Sensitivities and experimental comparison. *Polym. React. Eng.* *1*, 289–342.
- Gagnon, L. et J. F. Mac Gregor (1991). State estimation for continuous emulsion polymerization. *Can. J. Chem. Eng.* *69*, 648–656.
- Gardon, J. L. (1968a). Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory. *J. Polym. Sci., Part A-1* *6*, 623–641.

- Gardon, J. L. (1968b). Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory. *J. Polym. Sci., Part A-1* 6, 643-664.
- Gardon, J. L. (1968c). Emulsion polymerization. III. Theoretical prediction of the effects of slow termination rate within latex particles. *J. Polym. Sci., Part A-1* 6, 665-685.
- Gardon, J. L. (1968d). Emulsion polymerization. IV. Experimental verification of the theory based on slow termination rate within latex particles. *J. Polym. Sci., Part A-1* 6, 687-710.
- Gattu, G. et E. Zafiriou (1992). Nonlinear quadratic dynamic matrix control with state estimation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1096-1104.
- Gentric, C., F. Pla, et J. P. Corriou (1997a). Experimental study of the nonlinear geometric control of a batch emulsion polymerization reactor. *Comp. Chem. Eng.* 21, S1043-S1048.
- Gentric, C., F. Pla, et J. P. Corriou (1997b). Nonlinear geometric control of a batch emulsion polymerization reactor. *Proceedings of the First European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy* 1, 123-126.
- Goh, C. J. et K. L. Teo (1988). Control parametrization : a unified approach to optimal control problems with general constraints. *Automatica* 24, 3-18.
- Guillot, J. (1985). Some thermodynamic aspects in emulsion copolymerization. *Makromol. Chem., Suppl.* 10/11, 235-264.
- Hansen, F. K. et J. Ugelstad (1979). Particle nucleation in emulsion polymerization. IV. Nucleation in monomer droplets. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 17, 3069.
- Harada, M., M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi, et S. Nagata (1972). Rate of emulsion polymerization of styrene. *J. Appl. Polym. Sci.* 16, 811-833.
- Harkins, W. D. (1947). A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1428-1444.
- Henson, M. A. et D. E. Seborg (1990). A critique of differential geometric control strategies for process control. *11th IFAC World Congress, USSR, Preprints* 8.
- Hidalgo, P. M. et C. B. Brosilow (1990). Nonlinear model predictive control of styrene polymerization at unstable operating points. *Comp. Chem. Eng.* 14, 481-494.
- Hsu, K.-Y. et S.-A. Chen (1987). Minimum end-time policies for batchwise radical chain polymerization. VIII. Piecewise temperature policy. *Polym. Proc. Eng.* 5, 151-178.
- Hsu, K.-Y. et S.-A. Chen (1988). Minimum end-time policies for batchwise radical chain polymerization : the piecewise initiator addition policy. *Chem. Eng. Sci.* 43, 1311-1321.
- Huang, Y. J. et L. J. Lee (1990). Optimization of diffusion-controlled free radical polymerizations in lumped-parameter systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 39, 2353-2375.
- Hunt, L. R., R. Su, et G. Meyer (1983). Global transformations of nonlinear systems. *IEEE Trans. Autom. Control* 28, 24-31.
- Isidori, A. (1989). *Nonlinear Control Systems : An Introduction*. New York : Springer-Verlag.
- Jang, S.-S. et P.-H. Lin (1991). Discontinuous minimum end-time temperature/initiator policies for batch emulsion polymerization of vinyl acetate. *Chem. Eng. Sci.* 46, 3153-3163.

- Jang, S.-S., D.-M. Tan, et I.-J. Wei (1993). Optimal operations of semibatch solution polymerization of acrylamide with molecular distribution as constraints. *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 1959–1967.
- Jang, S.-S. et W.-L. Yang (1989). Dynamic optimization of batch emulsion polymerization of vinyl acetate - An orthogonal polynomial initiator policy. *Chem. Eng. Sci.* 44, 515–528.
- Jo, J. H. et S. G. Bankoff (1976). Digital monitoring and estimation of polymerization reactors. *AIChE J.* 22, 361–369.
- Johnston, H. K. et A. Rudin (1970). Free radical copolymerization of alpha-methylstyrene and styrene. *J. Paint Technol.* 42, 435–448.
- Kiparissides, C. (1996). Recent developments in modelling, optimization and control of polymer reactors. *Proceedings of the Fourth Meeting of the Working Party on Polymer Reaction Engineering, Thessaloniki, Greece, Preprints.*
- Kiparissides, C., J. F. Mac Gregor, et A. E. Hamielec (1981). Suboptimal stochastic control of a continuous latex reactor. *AIChE J.* 27, 13–20.
- Kozub, D. J. et J. F. Mac Gregor (1992a). Feedback control of polymer quality in semi-batch copolymerization reactors. *Chem. Eng. Sci.* 47, 929–942.
- Kozub, D. J. et J. F. Mac Gregor (1992b). State estimation for semi-batch polymerization reactors. *Chem. Eng. Sci.* 47, 1047–1062.
- Kravaris, C. et C.-B. Chung (1987). Nonlinear state feedback synthesis by global input/output linearization. *AIChE J.* 33, 592–603.
- Kravaris, C. et P. Daoutidis (1990). Nonlinear state feedback control of second-order nonminimum-phase nonlinear systems. *Comp. Chem. Eng.* 14, 439–449.
- Kravaris, C., P. Daoutidis, et R. A. Wright (1994). Output feedback control of nonminimum-phase nonlinear processes. *Chem. Eng. Sci.* 49, 2107–2122.
- Kravaris, C. et J. C. Kantor (1990a). Geometric methods for nonlinear process control. 1. Background. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2295–2310.
- Kravaris, C. et J. C. Kantor (1990b). Geometric methods for nonlinear process control. 2. Controller synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2310–2323.
- Kravaris, C. et M. Soroush (1990). Synthesis of multivariable nonlinear controllers by input/output linearization. *AIChE J.* 36, 249–264.
- Kravaris, C. et R. A. Wright (1989). Deadtime compensation for nonlinear processes. *AIChE J.* 35, 1535–1542.
- Kravaris, C., R. A. Wright, et J. F. Carrier (1989). Nonlinear controllers for trajectory tracking in batch processes. *Comp. Chem. Eng.* 13, 73–82.
- Leiza, J. R., G. Arzamendi, et J. M. Asua (1993). Copolymer composition control in emulsion polymerization using technical grade monomers. *Polymer International* 30, 455–460.
- Leiza, J. R., J. C. de la Cal, G. R. Meira, et J. M. Asua (1992). On-line copolymer composition control in the semicontinuous emulsion copolymerization of ethyl acrylate and methyl methacrylate. *Polym. React. Eng.* 1, 461–498.

- Li, B.-G. et B. W. Brooks (1993). Prediction of the average number of radicals per particle for emulsion polymerization. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **31**, 2397-2402.
- Lin, J.-Y. et Z.-H. Yang (1988). Optimal control problems for singular systems. *Int. J. Cont.* **47**, 1915-1924.
- Logdson, J. S. et L. T. Biegler (1989). Accurate solution of differential-algebraic optimization problems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**, 1628-1639.
- Louie, B. M. et D. S. Soong (1985a). Optimization of batch polymerization processes - Narrowing the MWD. I. Model simulation. *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3707-3749.
- Louie, B. M. et D. S. Soong (1985b). Optimization of batch polymerization processes - Narrowing the MWD. II. Experimental study. *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3825-3840.
- Lowry, G. G. (1960). The effect of depropagation on copolymer composition. I. General theory for one depropagating monomer. *J. Polym. Sci.* **42**, 463-477.
- Lucena, S. (1996). *Commande non linéaire d'un réacteur biologique semi-continu de production de levures*. Thèse de doctorat de l'I.N.P.L.
- Mac Gregor, J. F., D. J. Kozub, A. Penlidis, et A. E. Hamielec (1986). State estimation for polymerization reactors. *IFAC Control of Distillation Columns and Chemical Reactors, Bournemouth, UK*, 147-152.
- Mac Gregor, J. F., A. Penlidis, et A. E. Hamielec (1984). Control of polymerization reactors : A review. *Polym. Proc. Eng.* **2**, 179-206.
- Mac Lellan, P. J., T. J. Harris, et D. W. Bacon (1990). Error trajectory descriptions of nonlinear controller designs. *Chem. Eng. Sci.* **45**, 3017-3034.
- Maschio, G., T. Bello, et C. Scali (1994). Optimal operation strategies to control the molecular weight distribution of polymer products. *Chem. Eng. Sci.* **49**, 5071-5086.
- Maxwell, I. A., J. Kurja, G. H. J. Van Doremaele, et A. L. German (1992b). Thermodynamics of swelling of latex particles with two monomers. *Makromol. Chem.* **193**, 2065-2080.
- Maxwell, I. A., J. Kurja, G. H. J. Van Doremaele, A. L. German, et B. R. Morrison (1992a). Partial swelling of latex particles with monomers. *Makromol. Chem.* **193**, 2049-2063.
- Maxwell, I. A., B. R. Morrison, D. H. Napper, et R. G. Gilbert (1991). Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization. *Macromolecules* **24**, 1629-1640.
- Maxwell, I. A., L. F. J. Noël, H. A. S. Schoonbrood, et A. L. German (1993). Thermodynamics of swelling of latex particles with two monomers : A sensitivity analysis. *Makromol. Chem., Theory Simul.* **2**, 269-274.
- Min, K. W. et W. H. Ray (1974). On the mathematical modeling of emulsion polymerization reactors. *J. Macromol. Sci. - Revs. Macromol. Chem.* **C11**, 177-255.
- Morton, M., S. Kaizermann, et M. W. Altier (1954). Swelling of latex particles. *J. Colloid Sci.* **9**, 300.
- Mulyono, K. E. (1996). *Polymérisation par Voie Radicalaire en Masse et en Emulsion du Méthacrylate de Méthyle : Modélisation Cinétique, Suivi des Procédés à l'aide de Sondes Moléculaires Fluorescentes*. Thèse de doctorat de l'I.N.P.L.

- Neuman, C. P. et A. Sen (1973). A suboptimal control algorithm for constrained problems using cubic splines. *Automatica* 9, 601–613.
- Nijmeijer, H. et A. van der Schaft (1990). *Nonlinear Dynamical Control Systems*. New York : Springer-Verlag.
- Nomura, M. et K. Fujita (1985). On the prediction of the rate of emulsion copolymerization and copolymer composition. *Makromol. Chem., Suppl.* 10/11, 25–42.
- Nomura, M., I. Horie, M. Kubo, et K. Fujita (1989). Kinetics and mechanism of emulsion copolymerization. IV. Kinetic modeling of emulsion copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 37, 1029–1050.
- O'Driscoll, K. F. et J. R. Dickson (1968). Copolymerization with depropagation. II. Rate of copolymerization of styrene - α -methylstyrene. *J. Macromol. Sci.-Chem.* A2, 449–457.
- O'Driscoll, K. F. et F. P. Gasparro (1967). Copolymerization with depropagation. *J. Macromol. Sci. (Chem.)* A1, 643–652.
- O'Driscoll, K. F. et S. R. Ponnuswamy (1990). Optimization of a batch polymerization reactor at the final stage of conversion. II. Molecular weight constraint. *J. Appl. Polym. Sci.* 39, 1299–1308.
- O'Toole, J. T. (1965). Kinetics of emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 1291–1297.
- Penboss, I. A., D. H. Napper, et R. G. Gilbert (1983). Styrene emulsion polymerization. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 79, 1257–1271.
- Penlidis, A. (1994). Polymer reaction engineering : From reaction kinetics to polymer reactor control. *Can. J. Chem. Eng.* 72, 385–391.
- Peterson, T., E. Hernandez, Y. Arkun, et F. J. Schork (1992). A nonlinear DMC algorithm and its application to a semibatch polymerization reactor. *Chem. Eng. Sci.* 47, 737–753.
- Ponnuswamy, S. R., S. L. Shah, et C. A. Kiparissides (1987). Computer optimal control of batch polymerization reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 2229–2236.
- Ray, W. H. (1986). Polymerization reactor control. *IEEE Contr. Sys. Mag.* 6, 3–8.
- Renfro, J. G., A. M. Morshedi, et O. A. Asbjornsen (1987). Simultaneous optimization and solution of systems described by differential/algebraic equations. *Comp. Chem. Eng.* 11, 503–517.
- Roe, C. P. (1968). Surface chemistry aspects of emulsion polymerization. *Ind. Eng. Chem.* 60, 20–33.
- Rudin, A. et S. S. M. Chiang (1974). Kinetics of free-radical copolymerization of α -methylstyrene and styrene. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 12, 2235–2254.
- Rudin, A. et M. C. Samanta (1979a). Emulsion copolymerization of alpha-methylstyrene and styrene. *J. Appl. Polym. Sci.* 24, 1665–1689.
- Rudin, A. et M. C. Samanta (1979b). Emulsion copolymers of alpha-methylstyrene and styrene. *J. Appl. Polym. Sci.* 24, 1899–1916.
- Rudin, A., M. C. Samanta, et B. M. E. Van der Hoff (1979c). Monomer chain-transfer constants from emulsion copolymerization data : Styrene and α -methylstyrene. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 17, 493–502.

- Sajjadi, S. et F. Jahanzad (1994). Optimization of isothermal batchwise bulk free radical polymerization with and without chain transfer agent for minimum reaction time. *Macromol. Theory Simul.* 3, 885–894.
- Sastry, S. et A. Isidori (1989). Adaptive control of linearizable systems. *IEEE Trans. Autom. Control* 34, 1123–1131.
- Scali, C., R. Ciari, T. Bello, et G. Maschio (1995). Optimal temperature for the control of the product quality in batch polymerization : Simulation and experimental results. *J. Appl. Polym. Sci.* 55, 945–959.
- Schittkowski, K. (1985). NLPQL : A fortran subroutine solving constrained nonlinear programming problems. *Ann. Oper. Res.* 5, 485–500.
- Schuler, H. et S. Papadopoulou (1986). Real-time estimation of the chain length distribution in a polymerization reactor - II. Comparison of estimated and measured distribution functions. *Chem. Eng. Sci.* 41, 2681–2683.
- Schuler, H. et Z. Suzhen (1985). Real-time estimation of the chain length distribution in a polymerization reactor. *Chem. Eng. Sci.* 40, 1891–1904.
- Schmidt, C.-U. et K.-H. Reichert (1988). Reaction calorimeter, a contribution to safe operation of exothermic polymerizations. *Chem. Eng. Sci.* 43, 2133–2137.
- Secchi, A. R., E. L. Lima, et J. C. Pinto (1990). Constrained optimal batch polymerization reactor control. *Polym. Eng. Sci.* 30, 1209–1219.
- Semino, D. et W. H. Ray (1995a). Control of systems described by population balance equations - I. Controllability analysis. *Chem. Eng. Sci.* 50, 1805–1824.
- Semino, D. et W. H. Ray (1995b). Control of systems described by population balance equations - II. Emulsion polymerization with constrained control action. *Chem. Eng. Sci.* 50, 1825–1839.
- Slotine, J. J. E. et W. Li (1991). *Applied Nonlinear Control*. Englewood Cliffs : Prentice-Hall.
- Smith, W. V. et R. H. Ewart (1948). Kinetics of emulsion polymerization. *J. Chem. Phys.* 16, 592–599.
- Soroush, M. et C. Kravaris (1992). Nonlinear control of a batch polymerization reactor : an experimental study. *AIChE J.* 38, 1429–1448.
- Soroush, M. et C. Kravaris (1993). Multivariable nonlinear control of a continuous polymerization reactor : an experimental study. *AIChE J.* 39, 1920–1937.
- Soroush, M. et C. Kravaris (1994). Nonlinear control of a polymerization CSTR with singular characteristic matrix. *AIChE J.* 40, 980–990.
- Stockmayer, W. H. (1957). Note on the kinetics of emulsion polymerization. *J. Polym. Sci.* 24, 314–317.
- Thomas, I. M. et C. Kiparissides (1984). Computation of the near-optimal temperature and initiator policies for a batch polymerization reactor. *Can. J. Chem. Eng.* 62, 284–291.
- Tieu, D., W. R. Cluett, et A. Penlidis (1994). Optimization of polymerization reactor operation : Review and case studies with the end-point collocation method. *Polym. React. Eng.* 2, 275–313.

- Tieu, D., W. R. Cluett, et A. Penlidis (1995). A comparison of collocation methods for solving dynamic optimization problems. *Comp. Chem. Eng.* 19, 375–381.
- Tsang, T. H., D. M. Himmelblau, et T. F. Edgar (1975). Optimal control via collocation and non-linear programming. *Int. J. Control* 21, 763–768.
- Tsoukas, A., M. Tirrell, et G. Stephanopoulos (1982). Multiobjective dynamic optimization of semibatch copolymerization reactors. *Chem. Eng. Sci.* 37, 1785–1795.
- Ugelstad, J. et F. K. Hansen (1976). Kinetics and mechanism of emulsion polymerization. *Rubber Chem. Tech.* 49, 536–609.
- Ugelstad, J., P. C. Mørk, et J. O. Aasen (1967). Kinetics of emulsion polymerization. *J. Polym. Sci., Part A-1* 5, 2281–2288.
- Urretabizkaia, A., J. R. Leiza, et J. M. Asua (1994). On-line terpolymer composition control in semicontinuous emulsion polymerization. *AIChE J.* 40, 1850–1864.
- Vaid, N. R. et S. K. Gupta (1991). Optimal temperature profiles for methylmethacrylate polymerization in the presence of end point constraints. *Polym. Eng. Sci.* 31, 1708–1715.
- Vasantharajan, S. et L. T. Biegler (1990). Simultaneous strategies for optimization of differential-algebraic systems with enforcement of error criteria. *Comp. Chem. Eng.* 14, 1083–1100.
- Villermaux, J. (1993). *Génie de la réaction chimique* (2nde éd.). Paris : Lavoisier.
- Villermaux, J. et L. Blavier (1984). Free radical polymerization engineering - I A new method for modeling free radical homogeneous polymerization reactions. *Chem. Eng. Sci.* 39, 87–99.
- Villermaux, J., L. Blavier, et M. Pons (1983). *Polym. React. Eng. - Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties - A New Method for Modeling Free Radical Polymerization and Prediction of Polymer Quality*. Munich : Ed. K. H. Reichert and W. Geiseler, Hanser Publishers.
- Wang, Z.-L. (1995). *Commande non linéaire de réacteurs de polymérisation*. Thèse de doctorat de l'I.N.P.L.
- Wang, Z.-L., F. Pla, et J. P. Corriou (1995). Nonlinear adaptive control of batch styrene polymerization. *Chem. Eng. Sci.* 50, 2081–2091.
- Wittmer, P. (1967). Copolymerisation in Systemen mit einem Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht. *Makromol. Chem.* 103, 188–213.
- Wright, R. A. et C. Kravaris (1992). Nonminimum-phase compensation nonlinear processes. *AIChE J.* 38, 26–40.
- Wu, G. Z. A., L. A. Denton, et R. L. Laurence (1982). Batch polymerization of styrene - Optimal temperature histories. *Polym. Eng. Sci.* 22, 1–8.

Annexe A

Paramètres physiques et cinétiques

VARIABLE	VALEUR	UNITÉ
Constante de vitesse de décomposition de l'amorceur	$k_{do} = 4,5 \cdot 10^{16}$	s^{-1}
	$E_d = 140200$	$J \cdot mol^{-1}$
Efficacité de l'amorceur	$f=0,5$	
Constante de vitesse de propagation	$k_{po} = 1,1 \cdot 10^7$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
	$E_p = 29 \cdot 10^3$	$J \cdot mol^{-1}$
	$a = -7,3$	
Nombre moyen de radicaux par particule	$\bar{n} = 0,5$	
Concentration en monomère à saturation	$M_{pc} = 5,38$	$mol \cdot l^{-1}$
Aire occupée par 1g de tensio-actif	$a_s = 1,8 \cdot 10^5$	$dm^2 \cdot g^{-1}$
Epsilon	$\epsilon = 5 \cdot 10^{-16}$	$g/part$
Constante de vitesse de transfert au monomère	$k_{trMo} = 22 \cdot 10^{10}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
	$E_{trM} = 85 \cdot 10^3$	$J \cdot mol^{-1}$
	$b = -4$	

TAB. A.1: Paramètres cinétiques

CONSTANTE	VALEUR	UNITÉ
Constante des gaz parfaits	$R = 8,32$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Masse volumique du monomère	$\rho_M = 0,91$	$kg \cdot l^{-1}$
Masse volumique du polymère	$\rho_P = 1,1$	$kg \cdot l^{-1}$
Masse molaire du styrène	$M_S = 104.15$	$g \cdot mol^{-1}$
Masse molaire de l' α -méthylstyrène	$M_{MS} = 118.18$	$g \cdot mol^{-1}$
Enthalpie de l'homopolymérisation du styrène	$\Delta H_S = -70$	$kJ \cdot mol^{-1}$
Enthalpie de l'homopolymérisation de l' α -méthylstyrène	$\Delta H_{MS} = -35$	$kJ \cdot mol^{-1}$

TAB. A.2: Autres constantes

Annexe B

Paramètres opératoires et relatifs au réacteur

CONSTITUANT	CONCENTRATION	UNITÉ	REMARQUES
Amorceur ($K_2S_2O_8$)	$3,704 \cdot 10^{-3}$	mol/l _w	1g/l
Emulsifiant (Genapol, Texapon)	6,648	g/l _w	3c.m.c. - G/T=2
Monomère	20%	en volume	concentration molaire variable suivant la composition

TAB. B.1: Concentration des différents constituants

FRACTION MASSIQUE D' α -MÉTHYLSTYRÈNE	0%	10%	25%	35%	50%
FRACTION MOLAIRES D' α -MÉTHYLSTYRÈNE	0	0,089	0,227	0,322	0,468
CONCENTRATION TOTALE EN MONOMÈRE (mol.l _w ⁻¹)	2,184	2,159	2,120	2,094	2,055

TAB. B.2: Différentes compositions en α -méthylstyrène utilisées - Concentration globale en monomère initiale correspondante

Volume d'eau : 0,8 l

PARAMÈTRE	VALEUR	UNITÉ
Capacité calorifique totale	$mc_p = 4,151 \cdot 10^3$	J.K ⁻¹
Coefficient global de transfert de chaleur	$UA = 12,8$	J.K ⁻¹ .s ⁻¹
Débit de fluide caloporteur	$F_j = 0,38$	l.s ⁻¹
Volume de la double enveloppe	$V_j = 0,465$	l
Masse volumique du caloporteur	$\rho_j = 1$	kg.l ⁻¹
Capacité calorifique du caloporteur	$c_j = 4,185 \cdot 10^3$	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

TAB. B.3: Paramètres relatifs au réacteur

Annexe C

Amélioration de la qualité de l'interpolation lors de l'augmentation du nombre de points de collocation dans le cas de la recherche d'une température constante optimale

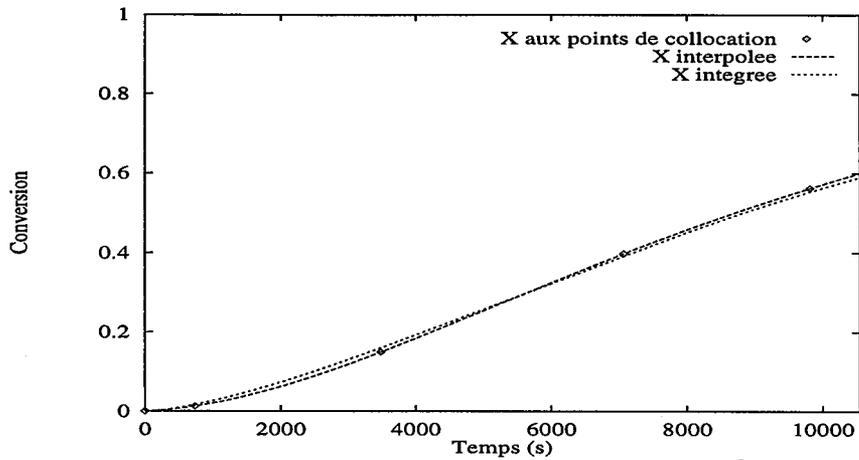


FIG. C.1: Conversion pour $NC = 4$ - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

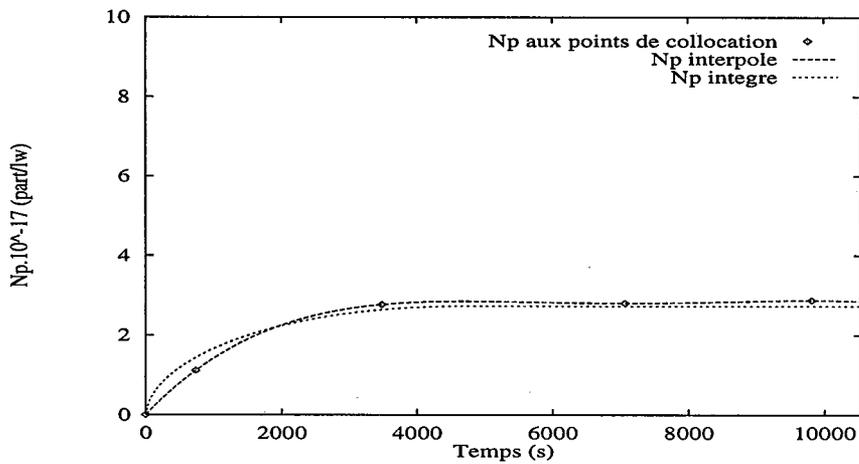


FIG. C.2: Nombre de particules N_p pour $NC=4$ - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

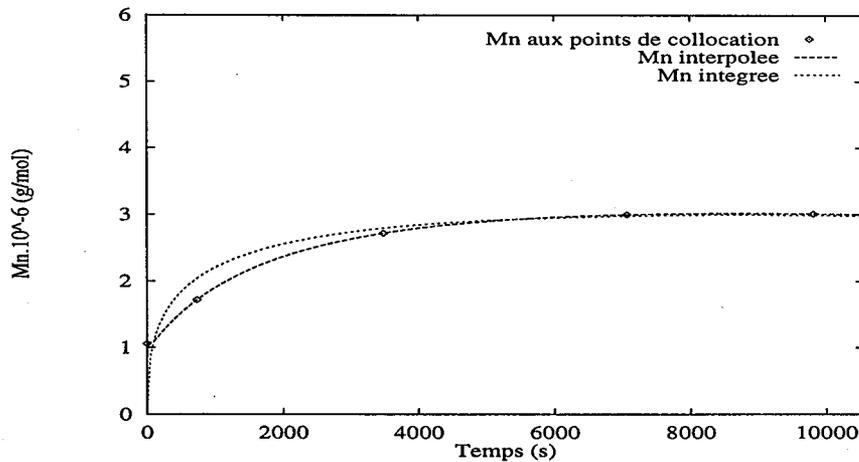


FIG. C.3: Masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n pour $NC=4$ - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

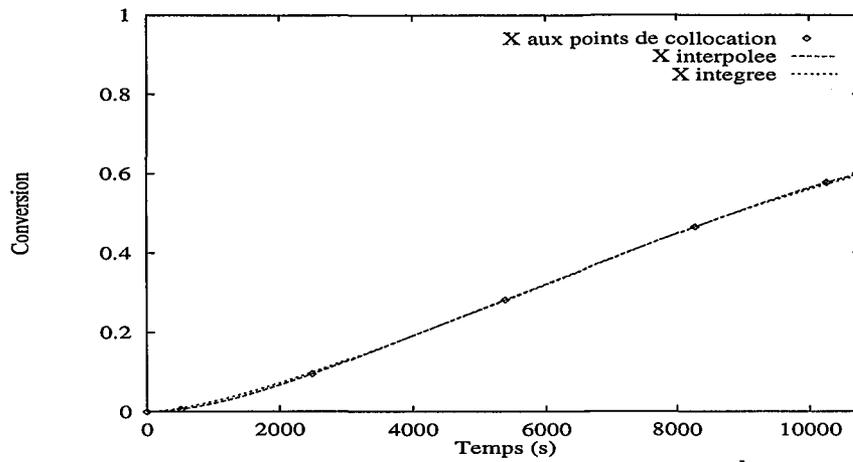


FIG. C.4: Conversion pour NC=5 - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

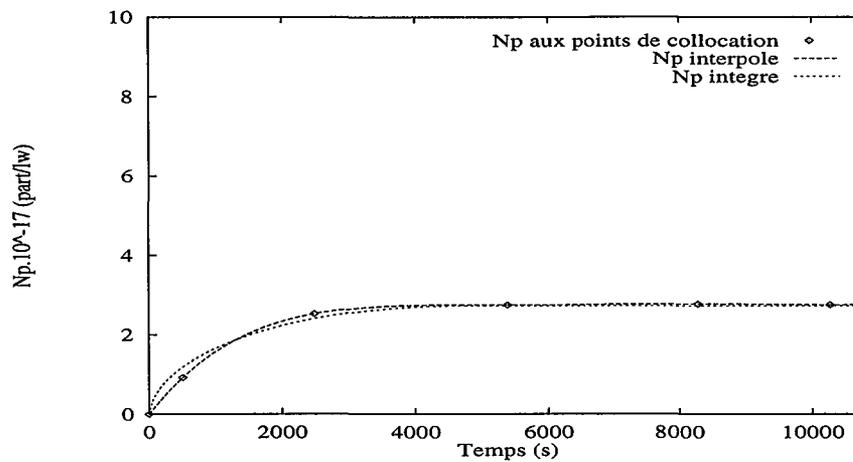


FIG. C.5: Nombre de particules N_p pour NC=5 - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

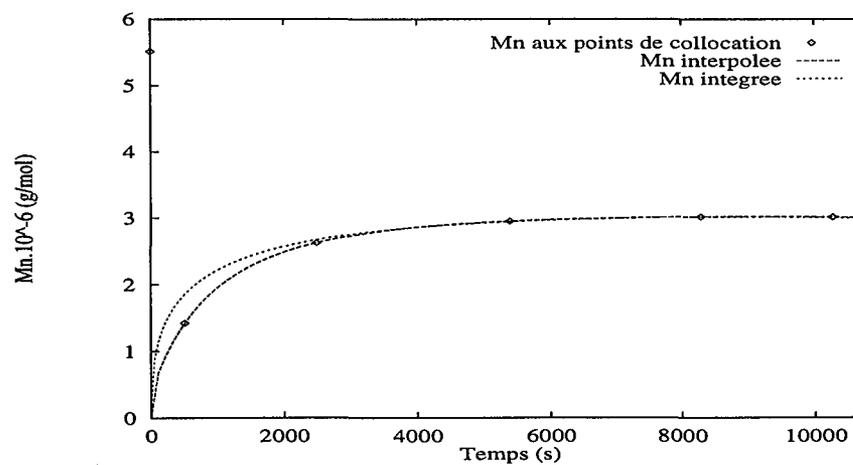


FIG. C.6: Masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n pour NC=5 - Profil de température isotherme - Contraintes à t_f : $X_f = 60\%$, $\overline{M}_{nf} = 3.10^6$ g/mol

Annexe D

Mise en oeuvre du filtre de Kalman étendu pour l'estimation des variables d'état et la prédiction des masses molaires

Estimation des variables d'état

étape de prédiction :

Vecteur d'état :

Concernant les variables d'état, l'étape de prédiction est basée sur le modèle décrit au cours de la première partie.

- étape 1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\hat{x}}_1 = f_1(\hat{x}, u, t) = -k_p(\hat{x}_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{\hat{x}_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ \dot{\hat{x}}_2 = f_2(\hat{x}, u, t) = \frac{R_a(\hat{x}_3) \cdot N_A}{1 + \frac{\epsilon \cdot \hat{x}_2}{S(\hat{x}_1, \hat{x}_2)}} \\ \dot{\hat{x}}_3 = f_3(\hat{x}, u, t) = -\frac{V \Delta H}{m c_p} \cdot k_p(\hat{x}_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{\hat{x}_2}{N_A} \cdot \bar{n} + \frac{UA}{m c_p} (\hat{x}_4 - \hat{x}_3) \\ \dot{\hat{x}}_4 = f_4(\hat{x}, u, t) = \frac{F_j}{V_j} (u - \hat{x}_4) - \frac{UA}{\rho_j V_j c_j} (\hat{x}_4 - \hat{x}_3) \end{array} \right. \quad (D.1)$$

- étape 2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\hat{x}}_1 = f_1(\hat{x}, u, t) = -k_p(\hat{x}_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{\hat{x}_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ \dot{\hat{x}}_2 = f_2(\hat{x}, u, t) = 0 \\ \dot{\hat{x}}_3 = f_3(\hat{x}, u, t) = -\frac{V \Delta H}{m c_p} \cdot k_p(\hat{x}_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{\hat{x}_2}{N_A} \cdot \bar{n} + \frac{UA}{m c_p} (\hat{x}_4 - \hat{x}_3) \\ \dot{\hat{x}}_4 = f_4(\hat{x}, u, t) = \frac{F_j}{V_j} (u - \hat{x}_4) - \frac{UA}{\rho_j V_j c_j} (\hat{x}_4 - \hat{x}_3) \end{array} \right. \quad (D.2)$$

- étape 3 :

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}}_1 = f_1(\hat{x}, u, t) = -k_p(\hat{x}_3) \cdot M_p(\hat{x}_1) \cdot \frac{\hat{x}_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ \dot{\hat{x}}_2 = f_2(\hat{x}, u, t) = 0 \\ \dot{\hat{x}}_3 = f_3(\hat{x}, u, t) = -\frac{V\Delta H}{m c_p} \cdot k_p(\hat{x}_3) \cdot M_p(\hat{x}_1) \cdot \frac{\hat{x}_2}{N_A} \cdot \bar{n} + \frac{UA}{m c_p} (\hat{x}_4 - \hat{x}_3) \\ \dot{\hat{x}}_4 = f_4(\hat{x}, u, t) = \frac{F_j}{V_j} (u - \hat{x}_4) - \frac{UA}{\rho_j V_j c_j} (\hat{x}_4 - \hat{x}_3) \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

Matrice de covariance des erreurs d'estimation :

$$\dot{P}^-(t) = FP^- + P^-F^T + Q \quad (\text{D.4})$$

avec :

$$F = \frac{\partial f}{\partial x} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} & \frac{\partial f_1}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} & \frac{\partial f_2}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} & \frac{\partial f_3}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_4}{\partial x_1} & \frac{\partial f_4}{\partial x_2} & \frac{\partial f_4}{\partial x_3} & \frac{\partial f_4}{\partial x_4} \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

où :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_1}{\partial x_1} &= 0 \quad \text{étapes 1 et 2} \\
&= -k_p(x_3) \cdot \frac{\rho_M}{M_M} \frac{M_o}{x_1^2} \frac{\rho_M/\rho_P}{\left[1 + \left(\frac{M_o}{x_1} - 1\right) \frac{\rho_M}{\rho_P}\right]^2} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{étape 3} \\
\frac{\partial f_1}{\partial x_2} &= -k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{étapes 1 et 2} \\
&= -k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{étape 3} \\
\frac{\partial f_1}{\partial x_3} &= -\frac{E_p}{R x_3^2} \cdot k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{étapes 1 et 2} \\
&= -\frac{E_p}{R x_3^2} \cdot k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{étape 3} \\
\frac{\partial f_1}{\partial x_4} &= 0 \\
\frac{\partial f_2}{\partial x_1} &= \frac{R_a(x_3) \cdot N_A}{\left[1 + \frac{\epsilon \cdot x_2}{S(x_1, x_2)}\right]^2} \frac{\epsilon \cdot x_2}{S^2(x_1, x_2)} \frac{2}{3} k_v (M_o - x_1)^{-1/3} x_2^{1/3} \quad \text{étape 1} \\
&= 0 \quad \text{étapes 2 et 3} \\
\frac{\partial f_2}{\partial x_2} &= -\frac{R_a(x_3) \cdot N_A \cdot \epsilon}{\left[1 + \frac{\epsilon \cdot x_2}{S(x_1, x_2)}\right]^2} \frac{S(x_1, x_2) + 1/3 k_v (M_o - x_1)^{2/3} x_2^{1/3}}{S(x_1, x_2)^2} \quad \text{étape 1} \\
&= 0 \quad \text{étapes 2 et 3} \\
\frac{\partial f_2}{\partial x_3} &= \frac{2f \cdot \frac{E_d}{R x_3^2} \cdot k_d(x_3) \cdot A_o \cdot N_A}{1 + \frac{\epsilon \cdot x_2}{S(x_1, x_2)}} \quad \text{étape 1} \\
&= 0 \quad \text{étapes 2 et 3} \\
\frac{\partial f_2}{\partial x_4} &= 0 \\
\frac{\partial f_3}{\partial x_1} &= 0 \quad \text{étapes 1 et 2} \\
&= -\frac{V \Delta H}{m c_p} \cdot k_p(x_3) \cdot \frac{\rho_M}{M_M} \frac{M_o}{x_1^2} \frac{\rho_M/\rho_P}{\left[1 + \left(\frac{M_o}{x_1} - 1\right) \frac{\rho_M}{\rho_P}\right]^2} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{étape 3} \\
\frac{\partial f_3}{\partial x_2} &= -\frac{V \Delta H}{m c_p} \cdot k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{étapes 1 et 2} \\
&= -\frac{V \Delta H}{m c_p} \cdot k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \bar{n} \quad \text{étape 3} \\
\frac{\partial f_3}{\partial x_3} &= -\frac{V \Delta H}{m c_p} \cdot \frac{E_p}{R x_3^2} \cdot k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} - \frac{U A}{m c_p} \quad \text{étapes 1 et 2} \\
&= -\frac{V \Delta H}{m c_p} \cdot \frac{E_p}{R x_3^2} \cdot k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} - \frac{U A}{m c_p} \quad \text{étape 3} \\
\frac{\partial f_3}{\partial x_4} &= \frac{U A}{m c_p} \\
\frac{\partial f_4}{\partial x_1} &= 0 \\
\frac{\partial f_4}{\partial x_2} &= 0 \\
\frac{\partial f_4}{\partial x_3} &= \frac{U A}{\rho_j V_j c_j} \\
\frac{\partial f_4}{\partial x_4} &= -\frac{F_j}{V_j} - \frac{U A}{\rho_j V_j c_j}
\end{aligned}$$

étape de correction :

Gain de Kalman :

$$K_k = P_k^- H_k^T [H_k P_k^- H_k^T + R_k]^{-1} \quad (D.6)$$

Vecteur d'état :

$$\hat{x}_k^+ = \hat{x}_k^- + K_k [y_k - x_{3k}^-] \quad (D.7)$$

Matrice de covariance de l'erreur d'estimation :

$$P_k^+ = (I - K_k H_k) P_k^- \quad (D.8)$$

où :

$$H = [0, 0, 1, 0] \quad (D.9)$$

Prédiction des moments de la distribution des masses molaires

Les trois premiers moments de la distribution des masses molaires sont prédits suivant les équations du modèle décrit dans la première partie.

étapes 1 et 2 :

$$\frac{dx_5}{dt} = R_t(x_1, x_2, x_3) + R_{trM}(x_2, x_3) \quad (D.10)$$

$$\frac{dx_6}{dt} = L(x_1, x_2, x_3) \cdot [R_t(x_1, x_2, x_3) + R_{trM}(x_2, x_3)] \quad (D.11)$$

$$\frac{dx_7}{dt} = 2L^2(x_1, x_2, x_3) \cdot [R_t(x_1, x_2, x_3) + R_{trM}(x_2, x_3)] \quad (D.12)$$

où :

$$\begin{aligned} R_t(x_1, x_2, x_3) &= \frac{R_a(x_3) \cdot \bar{n} \cdot x_2}{x_2 + S(x_1, x_2)/\epsilon} \\ R_p(x_2, x_3) &= k_p(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2^2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ R_{trM}(x_2, x_3) &= k_{trM}(x_3) \cdot M_{pc} \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\ L(x_1, x_2, x_3) &= \frac{R_p(x_2, x_3)}{R_t(x_1, x_2, x_3) + R_{trM}(x_2, x_3)} \end{aligned}$$

étape 3 :

$$\frac{dx_5}{dt} = R_t(x_1, x_2, x_3) + R_{trM}(x_1, x_2, x_3) \quad (D.13)$$

$$\frac{dx_6}{dt} = L(x_1, x_2, x_3) \cdot [R_t(x_1, x_2, x_3) + R_{trM}(x_1, x_2, x_3)] \quad (D.14)$$

$$\frac{dx_7}{dt} = 2L^2(x_1, x_2, x_3) \cdot [R_t(x_1, x_2, x_3) + R_{trM}(x_1, x_2, x_3)] \quad (D.15)$$

où :

$$\begin{aligned}
 R_t(x_1, x_2, x_3) &= \frac{R_a(x_3) \cdot \bar{n} \cdot x_2}{x_2 + S(x_1, x_2)/\epsilon} \\
 R_p(x_1, x_2, x_3) &= k_p(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\
 M_p(x_1) &= \frac{\rho_M}{M_M} \left[\frac{1}{1 + (M_o/x_1 - 1)\rho_M/\rho_P} \right] \\
 R_{trM}(x_1, x_2, x_3) &= k_{trM}(x_3) \cdot M_p(x_1) \cdot \frac{x_2}{N_A} \cdot \bar{n} \\
 L(x_1, x_2, x_3) &= \frac{R_p(x_1, x_2, x_3)}{R_t(x_1, x_2, x_3) + R_{trM}(x_1, x_2, x_3)}
 \end{aligned}$$

avec $x_5 = Q_0$, $x_6 = Q_1$ et $x_7 = Q_2$.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur **BROOKS B.W.**, Professeur, Université Loughborough (Grande Bretagne),

Monsieur **PERKINS J.**, Professeur, IRC/Imperial College Londres (Grande Bretagne).

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle GENTRIC Caroline

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Optimisation dynamique et commande non linéaire d'un réacteur de polymérisation en émulsion".

en vue de l'obtention du titre de :

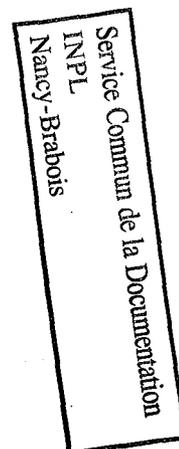
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

Fait à Vandoeuvre le, **5 Décembre 1997**

Le Président de l'I.N.P.L.,


J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

