

Contribution au contrôle de la distribution de la taille des particules lors d'un procédé de polymérisation en émulsion

Bruno da Silva

▶ **To cite this version:**

Bruno da Silva. Contribution au contrôle de la distribution de la taille des particules lors d'un procédé de polymérisation en émulsion. Automatique / Robotique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT : . tel-00347760v3

HAL Id: tel-00347760

https://theses.hal.science/tel-00347760v3

Submitted on 21 Jul 2009

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.

Bruno Da Silva[1],
« Contribution au contrôle de la distribution de la taille des particules lors d'un procédé de polymérisation en émulsion»,
Ph.D Thesis, UCBL1, Lyon, 5 décembre 2008
Advisors : Pascal Dufour[1], Nida Othman[1], Sami Othman[1]

This citation must be used to cite this Ph.D. thesis.

All open archive documents of Pascal Dufour are available at:
http://hal.archives-ouvertes.fr/DUFOUR-PASCAL-C-3926-2008

The professional web page (Fr/En) of Pascal Dufour is:
http://www.lagep.univ-lyon1.fr/signatures/dufour.pascal

1
Université de Lyon, Lyon, F-69003, France; Université Lyon 1;
CNRS UMR 5007 LAGEP (Laboratoire d'Automatique et de GEnie des Procédés),
43 bd du 11 novembre, 69100 Villeurbanne, France
Tel +33 (0) 4 72 43 18 45 - Fax +33 (0) 4 72 43 16 99
http://www-lagep.univ-lyon1.fr/ http://www.univ-lyon1.fr http://www.cnrs.fr

N^0 d'ordre : 237-2008 **Année 2008**

THÉSE DE L'UNIVERSITÈ DE LYON

délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

présentée pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale Électronique, Électrotechnique, Automatique

Spécialité : Énergie et Systèmes

Discipline : Automatique

par

Bruno DA SILVA

Contribution au contrôle de la distribution de la taille des particules lors d'un procédé de polymérisation en émulsion

Directeur de thèse : M. Sami OTHMAN
Co-directeurs de thèse : Mme Nida SHEIBAT-OTHMAN et M. Pascal DUFOUR

soutenue publiquement le 5 Décembre 2008 devant le jury composé de :

M. Youssoufi TOURÉ	Professeur, Université d'Orléans	Président
M. Mazen ALAMIR	Directeur de Recherche, Gipsa-lab, Grenoble	Rapporteur
M. Jean-Pierre CORRIOU	Professeur, ENSIC, Nancy	Rapporteur
M. Pascal DUFOUR	Maîtres de Conférences, UCB Lyon 1	Examinateur
M. André LEWALLE	Ingénieur, Total, Feluy - Belgique	Examinateur
M. Sami OTHMAN	Maîtres de Conférences, UCB Lyon 1	Examinateur
Mme Nida SHEIBAT-OTHMAN	Chargée de Recherche, UCB Lyon 1	Examinateur

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université	**M. le Professeur L. COLLET**
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. le Professeur J. LIETO
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. SIMON
Secrétaire Général	M. G. GAY

SECTEUR SANTÉ

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur P. COCHAT
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. O. ROBIN
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur MATILLON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. PINON
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur G. CLERC
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT
UFR STAPS	Directeur : C. COLLIGNON
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J. LIETO
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. C. COULET
IUT B	Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Avant-propos

Ces travaux ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés. Je remercie en premier lieu Monsieur Hatem Fessi, directeur du LAGEP, de m'avoir permis d'effectuer ces travaux dans les meilleurs conditions.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du jury. Je remercie Monsieur Jean-Pierre Corriou de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de cette thèse et pour les remarques qu'il a formulées. Je remercie vivement Monsieur Mazen Alamir d'avoir accepté d'être rapporteur. Ses précieux conseils, son sens critique et sa rigueur scientifique m'ont beaucoup apportés et permis la correction de diverses erreurs et imprécisions. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Youssoufi Touré pour avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur André Lewalle d'avoir accepté d'évaluer ces travaux.

J'adresse mes remerciements les plus sincères envers ceux qui m'ont dirigés pendant ces trois années, Madame Nida Sheibat-Othman, Messieurs Sami Othman et Pascal Dufour. Je vous exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance pour votre aide, vos conseils et la confiance que vous m'avez témoignée.

Merci à tous les collègues du LAGEP qui par quelques mots échangés, un repas et un café partagés, ont rendu ces trois années conviviales. Une pensée particulière pour les adeptes matinaux (ou pas) de la "salle conviviale" qui se reconnaîtront en lisant ces quelques mots. Un grand merci pour ces moments enrichissants et le soutien que vous m'avez montré.

Je n'oublie pas ma famille, mes parents, mon frère et mes grands-parents. Merci pour vos encouragements et pour cette confiance intarissable que vous m'avez accordée tout au long de mes études.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier mon épouse. Sandrine, merci pour ta patience, ton amour, ton support quotidien et le rôle essentiel que tu as su tenir dans le franchissement de cette étape.

Table des matières

Avant-propos i

Table des Figures viii

Liste des Tableaux ix

Introduction 1

1 Contexte et état de l'art 3
1.1 Introduction . . . 5
1.2 Généralités sur les procédés de polymérisation . . . 5
1.2.1 Classification des réactions de polymérisation . . . 5
1.2.1.1 Polymérisation en masse . . . 6
1.2.1.2 Polymérisation en solution . . . 6
1.2.1.3 Polymérisation en suspension . . . 6
1.2.1.4 Polymérisation en émulsion . . . 7
1.2.2 Procédés de synthèse . . . 7
1.2.2.1 Procédé batch . . . 7
1.2.2.2 Procédé semi-continu . . . 7
1.3 Polymérisation en émulsion . . . 7
1.3.1 Description . . . 7
1.3.1.1 Intervalle I . . . 8
1.3.1.2 Intervalle II . . . 9
1.3.1.3 Intervalle III . . . 9
1.3.2 Mécanismes de nucléation . . . 9
1.3.2.1 Nucléation micellaire . . . 9
1.3.2.2 Nucléation homogène . . . 9
1.3.2.3 Nucléation coagulative . . . 10
1.3.3 Cinétique de polymérisation . . . 12
1.4 Modèle de polymérisation en émulsion . . . 12
1.4.1 Bilans de population . . . 12
1.4.1.1 Modèle pseudo-bulk . . . 13
1.4.1.2 Modèle zéro-un . . . 14
1.4.2 Bilans de matière . . . 16
1.4.2.1 Initiateur . . . 16

1.4.2.2 Monomère . . . 16
1.4.2.3 Tensioactif . . . 17
1.4.2.4 Tensioactif libre et concentration micellaire . . . 18
1.4.2.5 Réactions en phase aqueuse . . . 19
1.4.3 Nucléation . . . 21
1.4.4 Croissance des particules . . . 22
1.4.5 Modélisation de la coagulation . . . 23
1.4.5.1 Modèle Pseudo-Bulk . . . 23
1.4.5.2 Modèle zéro-un . . . 24
1.4.5.3 Calcul du taux de coagulation . . . 25
1.4.6 Changement de variable : Modèle bulk-like . . . 28
1.5 Contrôle de la distribution de la taille des particules . . . 30
1.5.1 Contrôle batch to batch . . . 32
1.5.2 Contrôle indirect . . . 32
1.5.3 Contrôle direct . . . 32
1.6 Conclusion . . . 34

2 La commande prédictive **37**
2.1 Introduction . . . 39
2.2 Généralités . . . 39
2.2.1 Origine . . . 39
2.2.2 Domaine d'application . . . 40
2.3 Principes de base . . . 43
2.3.1 Objectif de fonctionnement . . . 43
2.3.2 Modèle . . . 43
2.3.3 Entrées et sorties . . . 44
2.3.4 Résolution du problème d'optimisation . . . 45
2.3.5 Principe de fonctionnement . . . 45
2.4 Formulation . . . 47
2.4.1 Notations et définitions . . . 48
2.4.1.1 Modèle . . . 48
2.4.1.2 Fonction coût . . . 48
2.4.1.3 Commande prédictive . . . 49
2.4.2 Éléments de stabilité . . . 50
2.5 Structure utilisée de commande prédictive . . . 52
2.5.1 Cas des systèmes à paramètres distribués . . . 53
2.5.1.1 Méthodes directes et indirectes . . . 53
2.5.1.2 Méthodes numériques de résolution du modèle . . . 54
2.5.2 Structure de commande prédictive par modèle interne . . . 55
2.5.2.1 Problème général d'optimisation . . . 55
2.5.2.2 Structure de commande prédictive par modèle interne non linéaire . . . 58
2.5.2.3 Structure de commande prédictive par modèle interne linéaire temps variant . . . 58

2.6 Méthode de résolution du problème d'optimisation . . . 61
2.6.1 Prise en compte des contraintes . . . 62
2.6.1.1 Contraintes sur les entrées . . . 62
2.6.1.2 Contraintes sur les sorties . . . 65
2.6.2 Problème d'optimisation final à résoudre . . . 67
2.6.2.1 Modèle de commande non linéaire . . . 67
2.6.2.2 Modèle de commande linéaire . . . 68
2.6.3 Mise en oeuvre . . . 68
2.6.3.1 Algorithme d'optimisation . . . 68
2.6.3.2 Calcul des sensibilités . . . 69
2.7 Conclusion . . . 71

3 Simulation numérique du bilan de population 73
3.1 Introduction . . . 75
3.2 Modèle de polymérisation en émulsion retenu . . . 75
3.3 Discrétisation du bilan de population . . . 76
3.3.1 Méthode des collocations orthogonales . . . 77
3.3.2 Méthode des différences finies . . . 79
3.4 Résultats de simulation en boucle ouverte . . . 81
3.4.1 Méthode des collocations orthogonales . . . 83
3.4.2 Méthode des différences finies . . . 85
3.4.3 Choix de la méthode de discrétisation . . . 85
3.4.4 Modèle bulk-like . . . 87
3.4.5 Influence de la coagulation . . . 89
3.5 Conclusion . . . 90

4 Commande des procédés de polymérisation en émulsion 91
4.1 Introduction . . . 93
4.2 Maximisation de la production . . . 93
4.2.1 Modèle mathématique . . . 94
4.2.1.1 Bilan de matière . . . 94
4.2.1.2 Bilan de chaleur . . . 96
4.2.1.3 Modèle de commande . . . 97
4.2.2 Problématique de commande . . . 98
4.2.3 Résultats de simulation (MIMO) . . . 98
4.2.3.1 Conditions de simulation . . . 98
4.2.3.2 Commande prédictive basée sur le modèle non linéaire 100
4.2.3.3 Commande prédictive basée sur le modèle linéaire temps variant . . . 101
4.2.3.4 Comparaison des deux approches de commande . . . 102
4.2.4 Résultats expérimentaux . . . 104
4.2.4.1 Commande du monomère dans les particules (SISO) 105
4.2.4.2 Commande de la chaleur de réaction (MIMO) . . . 107
4.3 Contrôle de la distribution de la taille des particules . . . 109
4.3.1 Problématique de commande . . . 109

4.3.1.1 Approche de commande proposée 109
4.3.2 Résultats de simulation (SISO) 110
4.3.2.1 Poursuite de trajectoire pour une référence fixée *a priori* 112
4.3.2.2 Poursuite de trajectoire pour une référence fixée par optimisation 113
4.3.3 Résultats de simulation (MIMO) 116
4.3.3.1 Commande basée sur le modèle linéaire temps variant 117
4.3.3.2 Commande basée sur le modèle non linéaire 117
4.3.3.3 Comparaison des deux approches de commande . . . 117
4.4 Conclusion 120

Conclusion **123**

A Algorithme d'optimisation **125**

B Acte publié à l'occasion du congrès ESCAPE 18 **127**

C Acte publié à l'occasion du congrès IFAC'08 **135**

Bibliographie **149**

Table des figures

1.1 Classification des réactions de polymérisation 6
1.2 Intervalles de la polymérisation en émulsion 8
1.3 Représentation de l'énergie d'interaction suivant le modèle DLVO (Tagne, 2007) 11
1.4 Modèle zéro-un (Edouard *et al.*, 2005) 14
1.5 Représentation de particules de polymère monodisperses 31
1.6 Représentation de particules de polymère bidisperses 31

2.1 Généalogie des algorithmes de commande prédictive linéaire (Qin et Badgwell, 2003) 41
2.2 Représentation temporelle d'un régulateur prédictif 46
2.3 Contrainte terminale relaxée 51
2.4 Classification des méthodes de résolution numérique Pourhiet (1988) . 54
2.5 Structure de commande prédictive par modèle interne 55
2.6 Poursuite de trajectoire par commande prédictive 56
2.7 Structure de commande prédictive par modèle interne pour un problème de poursuite de trajectoire 58
2.8 Linéarisation autour d'un fonctionnement nominal 59
2.9 Structure de commande prédictive avec linéarisation du modèle . . . 61
2.10 Loi de transformation hyperbolique 65
2.11 Exemple de fonction de pénalité externe 67

3.1 Discrétisation 1D du rayon des particules 81
3.2 Distribution en temps pour r=14.6 nm (MDC) 84
3.3 Distribution finale de la taille des particules (MDC) 84
3.4 Distribution en temps pour r=14.6 nm (MDF) 85
3.5 Distribution finale de la taille des particules (MDF) 86
3.6 Distribution en temps pour r=14.6 nm (comparaison MDC-MDF) . . 86
3.7 Distribution finale de la taille des particules (comparaison MDC-MDF) 87
3.8 Distribution finale de la taille des particules (modèle bulk-like) 88
3.9 Distribution finale du nombre moyen de radicaux par particule (modèle bulk-like) 88
3.10 Distribution finale de la taille des particules (influence de la coagulation) 89
3.11 Distribution finale du nombre moyen de radicaux par particule (influence de la coagulation) 90

4.1 Maximisation de la production : entrées du procédé simulé (modèle de commande non linéaire) . . . 100
4.2 Maximisation de la production : sorties du procédé simulé (modèle de commande non linéaire) . . . 101
4.3 Maximisation de la production : entrées du procédé simulé (modèle de commande linéaire temps variant) . . . 102
4.4 Maximisation de la production : sorties du procédé simulé (modèle de commande linéaire temps variant) . . . 103
4.5 Maximisation de la production : temps nécessaire au programme pour calculer la commande . . . 104
4.6 Validation expérimentale de la loi de commande prédictive basée sur le modèle non linéaire de $[M]_p$ (SISO) . . . 106
4.7 Validation expérimentale de la loi de commande prédictive basée sur le modèle non linéaire de Q_R (MIMO) . . . 108
4.8 Distribution bimodale obtenue pour une référence fixée *a priori* (SISO) 112
4.9 Contrôle de la DTP : poursuite de trajectoire pour une référence fixée *a priori* (SISO) . . . 113
4.10 Optimisation de la séquence du débit de tensioactif pour une DTP cible 114
4.11 Contrôle de la DTP : poursuite de trajectoire pour une référence fixée par optimisation (SISO) . . . 115
4.12 Contrôle de la DTP : poursuite de trajectoire avec modèle de prédiction linéaire temps variant (MIMO) . . . 118
4.13 Contrôle de la DTP : poursuite de trajectoire avec modèle de prédiction non linéaire (MIMO) . . . 119
4.14 Contrôle de la DTP : temps nécessaire au programme pour calculer la commande (MIMO) . . . 120

A.1 Algorithme d'optimisation en ligne pour un modèle de commande linéaire temps variant . . . 126

Liste des tableaux

1.1 Réactions en phase aqueuse 19
1.2 Paramètres cinétiques 21

2.1 Estimation du nombre d'applications de commandes prédictives linéaires par domaine (Qin et Badgwell, 2003) 42
2.2 Estimation du nombre d'applications de commandes prédictives non linéaires par domaine (Qin et Badgwell, 2003) 42

3.1 Paramètres du modèle zéro-un pour le styrène 82

4.1 Paramètres de simulation pour la polymérisation du styrène 99
4.2 Maximisation de la production : comparaison des résultats obtenus avec les deux lois de commande 104
4.3 Conditions opératoires pour la fabrication de la semence 105
4.4 Conditions initiales opératoires (SISO) 106
4.5 Conditions initiales opératoires (MIMO) 107
4.6 Contrôle de la DTP : comparaison des résultats obtenus avec les deux lois de commande (MIMO) 120

Introduction

Après la seconde guerre mondiale, le développement des latex synthétiques a connu un essor important. Les avancées scientifiques et technologiques se poursuivirent et de nouveaux polymères furent synthétisés. Peu à peu, ces polymères ont remplacé les matériaux traditionnels avec l'utilisation massive du plastique pour de nombreux objets et applications. Ce n'est que plus tard que l'industrie s'est intéressée au contrôle des procédés de polymérisation afin d'améliorer la productivité et la qualité des polymères.

La bonne dissipation de la chaleur, la faible viscosité et la vitesse de réaction élevée font du procédé de polymérisation en émulsion, un procédé très répandu dans la production de polymères. Le milieu réactionnel est composé de deux phases : une phase aqueuse continue et une phase dispersée de gouttelettes de monomère stabilisées par un tensioactif. Le milieu résultant, les particules de polymère formées en suspension dans l'eau, est communément appelé latex ou émulsion. Les propriétés du polymère sont liées à de nombreux paramètres, notamment la distribution de la taille des particules et la distribution de la masse molaire de polymère. Ces propriétés déterminent les caractéristiques rhéologiques, optiques et mécaniques du polymère, ou encore la stabilité du latex. L'objectif majeur de cette thèse est de proposer des solutions pour le contrôle de la distribution de la taille des particules.

Les modèles décrivant l'évolution de la distribution de la taille des particules sont relativement présents dans la littérature. Ce type de modèle est régi par des équations aux dérivées partielles non linéaires, ce qui complexifie considérablement la synthèse de lois de commande. De plus, la mesure de la distribution de la taille des particules est difficilement disponible en ligne.

Depuis une trentaine d'années, la commande prédictive s'est progressivement imposée dans le monde industriel. En effet, elle est relativement simple à mettre en œuvre, les objectifs de commande et les contraintes sont conjointement pris en compte dans la formulation du problème. Beaucoup de lois de commande appliquées en industrie sont de type linéaire et ne tiennent pas compte des non-linéarités du procédé. Cependant, les exigences croissantes en termes de production, de qualité, de normes et sécurité exigent la prise en compte de ces non linéarités. Les modèles de connaissance considérés sont alors plus précis et complexes, comme notamment dans le cas considéré du contrôle de la distribution de la taille des particules.

Notre contribution est de proposer une solution de commande prédictive dans le contexte des systèmes aux dérivées partielles non linéaires, plus particulièrement appliquée aux procédés de polymérisation en émulsion et au contrôle de la distribution de la taille des particules.

Dans le chapitre 1, nous décrivons brièvement les procédés de polymérisation, ainsi que les différents mécanismes mis en jeux dans la polymérisation en émulsion. Puis les équations des deux modèles, pseudo-bulk et zéro-un, que l'on retrouve traditionnellement dans la littérature, sont rappelées. L'évolution dynamique de la distribution de la taille des particules est gouvernée par des équations aux dérivées partielles, couplées à des bilans de matière décrits par un système d'équations aux dérivées ordinaires. Enfin, une étude bibliographique menée sur le contrôle de la distribution de la taille des particules lors des procédés de polymérisation en émulsion a permis de mettre en évidence les problématiques de commande.

Le chapitre 2 est consacré à la commande prédictive. Les principes de base de la commande prédictive sont rappelés. La formulation et la structure de la commande prédictive utilisée dans ce travail sont présentées. Deux stratégies de commande prédictive sont proposées, une basée sur un modèle non linéaire et l'autre sur un modèle linéarisé temps variant autour d'un fonctionnement nominal, soucieux de la problématique liée au temps de calcul.

Le chapitre 3 est dédié à la simulation numérique du modèle de polymérisation en émulsion. Le modèle décrivant l'évolution de la distribution de la taille des particules est régi par des équations aux dérivées partielles et nécessite l'utilisation de méthodes de discrétisation pour son exploitation. Nous avons considéré deux méthodes : la méthode des collocations orthogonales et la méthode des différences finies. Nous avons effectué une étude numérique du modèle discrétisé spatialement et établi un modèle de commande.

Finalement dans le chapitre 4, les deux types de loi de commande prédictive proposés chapitre 2 ont pu être comparés. Dans un premier temps, afin de valider les algorithmes de ces deux stratégies de commande prédictive, un modèle de complexité réduite a été considéré. Ce modèle de dimension finie constitué de quatre équations aux dérivées ordinaires non linéaires a permis d'élaborer une commande maximisant la production de polymère, manipulant conjointement le débit de monomère et la température de la double enveloppe du réacteur calorimétrique, tout en respectant les différentes contraintes. En second lieu, le contrôle de la distribution de la taille des particules est considéré. La distribution de la taille des particules étant difficilement mesurable en ligne, notre choix s'est porté vers d'autres mesures, les concentrations (de tensioactif libre en phase aqueuse et de monomère). Il a été possible de définir des profils de concentration afin d'obtenir un produit final spécifique avec une distribution des tailles bimodale. Les stratégies de commande prédictive proposées manipulent les débits de tensioactif et de monomère, poursuivant ainsi les profils de référence.

Chapitre 1

Contexte et état de l'art : Les procédés de polymérisation en émulsion et leur contrôle

Sommaire

1.1 Introduction 5
1.2 Généralités sur les procédés de polymérisation 5
1.2.1 Classification des réactions de polymérisation 5
1.2.2 Procédés de synthèse 7
1.3 Polymérisation en émulsion 7
1.3.1 Description 7
1.3.2 Mécanismes de nucléation 9
1.3.3 Cinétique de polymérisation 12
1.4 Modèle de polymérisation en émulsion 12
1.4.1 Bilans de population 12
1.4.2 Bilans de matière 16
1.4.3 Nucléation 21
1.4.4 Croissance des particules 22
1.4.5 Modélisation de la coagulation 23
1.4.6 Changement de variable : Modèle bulk-like 28
1.5 Contrôle de la distribution de la taille des particules . . 30
1.5.1 Contrôle batch to batch 32
1.5.2 Contrôle indirect 32
1.5.3 Contrôle direct 32
1.6 Conclusion 34

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons brièvement les procédés de polymérisation, ainsi que les différents mécanismes mis en jeux dans la polymérisation en émulsion. Ensuite, les équations des deux modèles représentant l'évolution de la distribution de la taille des particules, pseudo-bulk et zéro-un, sont rappelées. Enfin, les solutions existantes pour le contrôle de la distribution de la taille des particules sont présentées.

1.2 Généralités sur les procédés de polymérisation

Un polymère est un ensemble de macromolécules de même nature chimique, formé de l'association par liaison covalente de nombreuses molécules plus petites, appelée monomère. Un polymère peut être d'origine naturelle, obtenu par modification d'un polymère naturel ou entièrement synthétisé chimiquement par réaction de polymérisation. La structure moléculaire d'un polymère est de type homopolymère lorsque celui-ci résulte de la polymérisation d'un seul monomère, et de type copolymère lorsque la réaction met en jeu plus d'un type de monomère (Odian, 1994; Kiparissides, 1996).

1.2.1 Classification des réactions de polymérisation

Les mécanismes cinétiques mis en oeuvre lors de la polymérisation peuvent être divisés en deux grandes catégories selon le processus de croissance du polymère (Figure 1.1) :

- La polymérisation par étape, la polycondensation, est issue de la réaction successive entre groupes fonctionnels différents qui peuvent être contenus par un même monomère. Les polyamides, les polyesters, les silicones, et les polyuréthanes font partis des polymères obtenus par polycondensation.

- La polymérisation en chaîne, la polyaddition, correspond à une réaction conduisant à l'addition successive de molécules de monomère sur un centre actif. La nature du centre actif, entre autres : radicaux libres et ionic, permet de différencier la méthode de polymérisation en chaîne. Dans le cas de polymérisation radicalaire, une méthode très utilisée, un radical libre est à l'origine de la formation des centres actifs. Les réactions en chaîne comportent trois grandes étapes : l'amorçage qui mène la formation en continue des centres actifs, la propagation responsable de la croissance des chaînes de polymère par ajout de monomère sur un radical et la terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Les procédés de polymérisation dépendent non seulement des mécanismes cinétiques engendrés, mais également du milieu réactionnel considéré. En milieu homogène, les polymérisations en masse et en solution ne comportent qu'une seule phase. Pour les systèmes hétérogènes, plusieurs phases peuvent être présentes, c'est le cas des polymérisations en suspension et en émulsion.

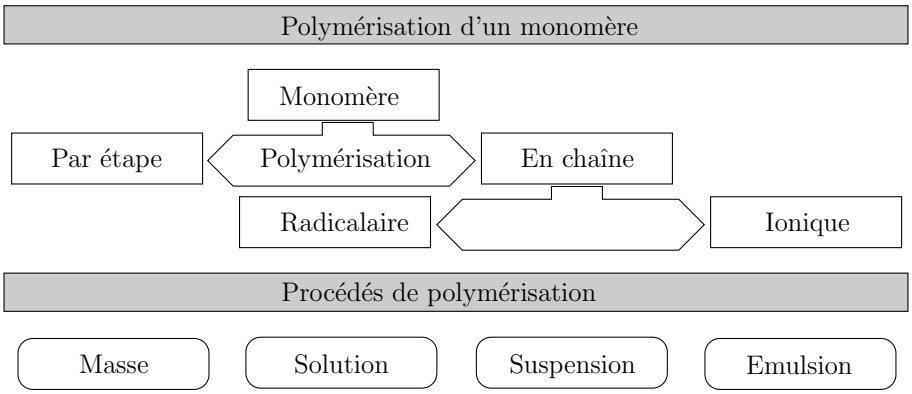


FIGURE 1.1 – Classification des réactions de polymérisation

1.2.1.1 Polymérisation en masse

Le monomère en présence d'un amorceur est polymérisé sous l'action de la chaleur. Ce procédé reste difficile à contrôler à cause des caractéristiques de la polymérisation en masse homogène, qui sont la haute viscosité du milieu et une faible dissipation de la chaleur de réaction.

1.2.1.2 Polymérisation en solution

Le(s) monomère(s) et le polymère sont solubles dans un solvant. L'utilisation de ce procédé permet de réduire la viscosité et par conséquent de faciliter le contrôle de la chaleur de réaction. La polymérisation en solution est notamment utilisée dans la production de caoutchoucs. Cependant, séparer en fin de processus le polymère de la solution est souvent une opération coûteuse.

1.2.1.3 Polymérisation en suspension

Les gouttelettes de monomère et l'amorceur sont dispersés dans une phase liquide, habituellement de l'eau, par agitation mécanique. Chaque gouttelette de monomère représente un réacteur de polymérisation en masse. La viscosité de la suspension est déterminée par la dispersion, donc quasi constante pendant la réaction. Par conséquent, le contrôle de la température est aisé. Des agents stabilisants empêchent la coalescence des gouttelettes de monomère - particule de polymère. La polymérisation en suspension est utilisée pour la fabrication industrielle de polychlorure de vinyle (PVC) et pour certaines catégories de polystyrène.

1.2.1.4 Polymérisation en émulsion

Une émulsion, une dispersion colloïdale de monomère(s) est transformée par polymérisation radicalaire en chaîne en une dispersion stable de particules de polymère. Une émulsion comprend le milieu dispersant, le(s) monomère(s), un amorceur soluble dans l'eau et un tensioactif, dans ce cas un agent émulsifiant. L'excès de tensioactif forme des micelles qui sont composées de molécules de tensioactif. Une faible partie du monomère peut se retrouver solubilisée dans la phase aqueuse, mais le monomère reste en majorité dans les gouttelettes. La polymérisation en émulsion ressemble à priori à la polymérisation en suspension, mais en diffère par ses mécanismes et caractéristiques. En effet, l'initiateur est soluble dans l'eau, et non dans la phase organique. La polymérisation n'a donc pas lieu dans les gouttelettes de monomère, mais dans les micelles ou en phase aqueuse. La faible viscosité du milieu de réaction facilite le contôle de la température du réacteur. La vitesse de polymérisation élevé et le taux de conversion proche de 100% font parties des caractéristiques avantageuses de la polymérisation en émulsion en regard des autres procédés. La polymérisation en émulsion constitue un processus largement utilisé industriellement dans la copolymérisation de styrène, de butadiène et chloroprène (caoutchouc néoprène) et également dans la polymérisation de nombreux monomères pour la fabrication de peinture.

1.2.2 Procédés de synthèse

Dans notre étude, il est question de deux types de procédés de synthèse : le procédé batch et semi-continu.

1.2.2.1 Procédé batch

Tous les réactifs sont introduits dans le réacteur dès le départ. L'homogénéisation du mélange et le transfert de chaleur sont assurés par l'agitation. Il est difficile d'obtenir un produit final avec des propriétés précises uniquement en fixant les conditions opératoires initialement.

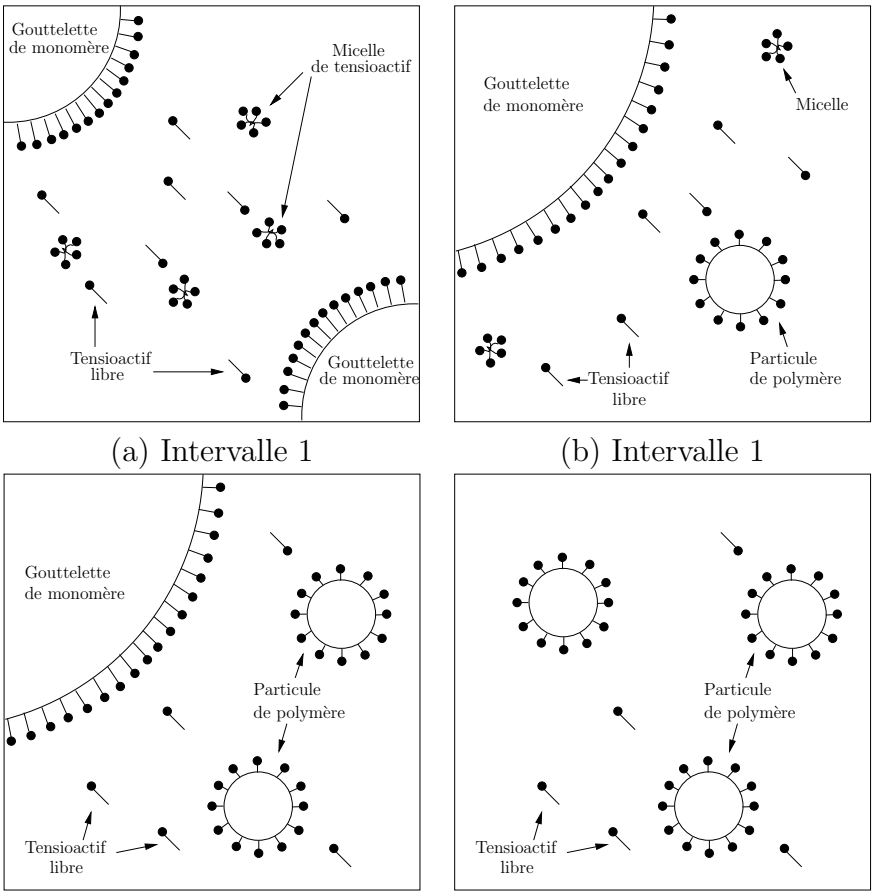
1.2.2.2 Procédé semi-continu

Le contrôle des propriétés du latex est amélioré à l'aide du réglage des débits d'addition des réactifs au cours de la réaction.

1.3 Polymérisation en émulsion

1.3.1 Description

Comme il a été dit précédemment, une émulsion comprend le milieu dispersant, le monomère, un amorceur et un tensioactif. L'amorceur est soluble dans la phase aqueuse, et se décompose en radicaux primaires dans cette même phase. Le



(a) Intervalle 1 (b) Intervalle 1

(c) Intervalle 2 (d) Intervalle 3

FIGURE 1.2 – Intervalles de la polymérisation en émulsion

monomère n'étant pas, ou peu miscible dans l'eau, le tensioactif, en tant qu'agent émulsifiant, permet de mélanger les deux liquides. Le monomère est dispersé dans la phase aqueuse sous forme de petites gouttelettes. Le tensioactif contient des molécules amphiphiles, qui possèdent à la fois une tête polaire hydrophile et une queue hydrophobe. Si les interfaces des gouttelettes de monomère et des particules de polymère sont saturées, les molécules de tensioactif ont tendance à s'assembler de telle manière que les queues hydrophobes ne soient pas en contact avec l'eau, et forment ainsi des agrégats sphériques, appelés micelles. Le tensioactif joue un rôle prépondérant dans l'émulsion des gouttelettes, mais également dans la stabilisation des particules de polymère formées. Le mécanisme de polymérisation en émulsion est basé sur la représentation de Harkins (1947). D'après cette théorie, trois intervalles peuvent être distingués (Heredia, 2002) :

1.3.1.1 Intervalle I

Le système est composé de gouttelettes de monomère qui sont stabilisées par le tensioactif, d'une phase aqueuse dans laquelle on retrouve du tensioactif, du mono-

mère, et des micelles de tensioactif (Figure 1.2a). L'amorceur également présent en phase aqueuse permet l'amorçage, ainsi est assurée la formation continue de nouvelles particules (Figure 1.2b). La nucléation a lieu selon différents mécanismes, et le nombre de particules augmente avec une vitesse de réaction importante. Le tensioactif libre en phase aqueuse et les micelles sont consommés pour stabiliser les particules. La fin de l'intervalle I coïncide avec la disparition des micelles dans la phase aqueuse.

1.3.1.2 Intervalle II

Le tensioactif est principalement adsorbé à la surface des particules, mais se trouve solubilisé dans la phase aqueuse et adsorbé sur les gouttelettes de monomère (Figure 1.2c). Les particules sont gonflées de monomère, le monomère est diffusé en continue des gouttelettes vers les particules, à travers la phase aqueuse. Les concentrations de monomère en phase aqueuse et dans les particules sont ainsi maintenues à la saturation, la croissance des particules est assurée par une vitesse de réaction constante. L'intervalle II s'achève lorsque les gouttelettes de monomère ont disparu.

1.3.1.3 Intervalle III

La phase aqueuse ne contient plus que des particules (Figure 1.2d). Le milieu ne contient plus de gouttelette, la concentration en monomère dans les particules, dont le nombre reste constant, décroît jusqu'à la conversion totale, tout comme la vitesse de polymérisation.

1.3.2 Mécanismes de nucléation

1.3.2.1 Nucléation micellaire

Dans la phase aqueuse, les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur réagissent avec le monomère et forment des espèces appelées oligoradicaux. La concentration en tensioactif libre dans la phase aqueuse est supérieure au seuil de concentration micellaire critique (CMC), les micelles capturent des oligoradicaux et deviennent des particules. Ces particules, une fois formées, continuent de croître et sont stabilisées par le tensioactif libre. La nucléation micellaire s'achève lorsque la concentration en tensioactif libre en phase aqueuse est inférieure à la CMC.

1.3.2.2 Nucléation homogène

Les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur propagent dans la phase aqueuse par addition de monomère. Le caractère hydrophobe de ces espèces augmente avec le nombre d'unités de monomère incorporées. Les oligoradicaux peuvent pénétrer dans une particule ou une micelle, mais à partir d'un certain nombre d'unités incorporées, ils ne sont plus solubles dans la phase aqueuse et précipitent, formant ainsi de nouvelles particules.

1.3.2.3 Nucléation coagulative

Vale et McKenna (2005) insiste sur la stabilité colloïdale insuffisante des particules précurseurs, que la concentration en tensioactif libre soit supérieure ou inférieure à la CMC.

Les suspensions sont des systèmes thermodynamiquement instables, les particules se déplacent d'une région de forte concentration vers une autre de faible concentration par diffusion brownienne. En suspension, la surface des particules présente une charge qui influence la stabilité de ces systèmes. Cette charge de surface peut résulter de l'ionisation de groupes fonctionnels présents à la surface des particules, ou de l'adsorption de tensioactif. Les travaux de Derjaguin et Landau (1941) et ceux de Verwey et Overbeek (1948) établissent les fondements de la théorie appelée DLVO, reprenant les initiales des quatre auteurs. La théorie DLVO repose sur l'énergie totale d'interaction entre les particules (V_T), résultant des forces d'attraction (V_A) et de répulsion (V_R). Par convention, l'énergie d'interaction répulsive est positive, et l'énergie d'interaction attractive est négative.

Pour les systèmes considérés, en polymérisation en émulsion, les interactions entre les particules colloïdales résultent généralement de forces électrostatiques ou de forces stériques. Dans le cas d'une interaction électrostatique, les particules colloïdales portent des charges électriques pour cela elles s'attirent ou se repoussent les unes des autres. La charge des deux milieux continu et dispersif, mais aussi la mobilité des deux phases sont des facteurs qui affectent cette interaction.
Pour cette raison, les tensioactifs sont classés selon leur nature hydrophile :

- anioniques : partie hydrophile chargée négativement,
- cationiques : partie hydrophile chargée positivement,
- non ioniques : molécule ne comportant aucune charge nette,

Les forces stériques entre les surfaces des particules de polymère peuvent moduler les forces interparticulaires produisant une force additionnelle stérique répulsive de stabilisation ou une force de déplétion attractive. Le recours à des tensioactifs stérique ou électrostatique permettent d'utiliser ces deux mécanismes pour la stabilisation des colloïdes, préservant l'agrégation des colloïdes.

L'énergie totale d'interaction entre deux particules peut être représentée en fonction de la distance interparticulaire R les séparant (Figure 1.3). L'énergie totale d'interaction entre particules (V_T) est donc définie comme la somme de deux phénomènes, les forces d'attraction de Van der Waals (V_A) et les forces de répulsion électrostatiques ou stériques (V_R). En général, cette courbe passe par un maximum (V_{max}) qui constitue une barrière énergétique contre l'adhérence des particules. Comme le montre la figure 1.3, la présence d'un minimum primaire peut entraîner une forte attraction, pour laquelle l'adhérence est principalement irréversible. Dans cet exemple, un minimum secondaire est observé pour une distance interparticulaire plus importante, où les forces d'attraction prédominent, induisant une floculation cette fois réversible.

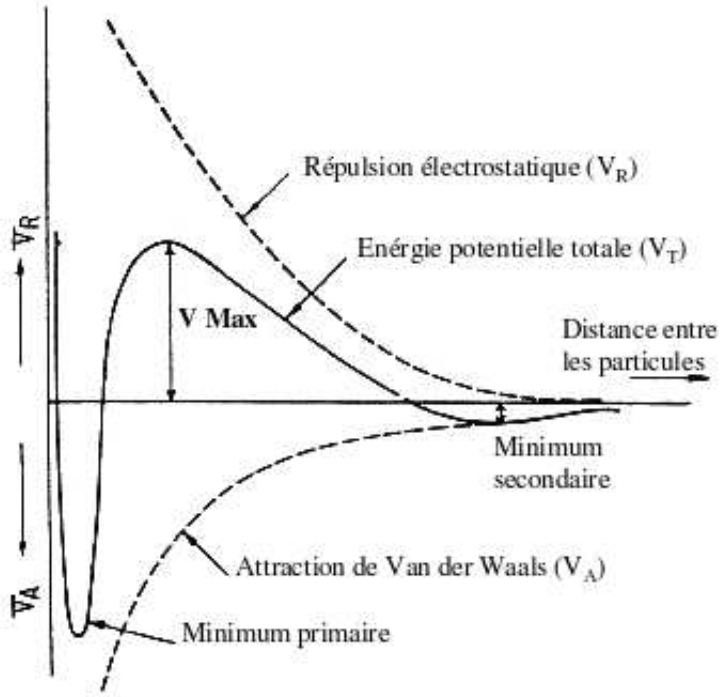


FIGURE 1.3 – Représentation de l'énergie d'interaction suivant le modèle DLVO (Tagne, 2007)

En conclusion, il faut retenir que si l'énergie totale d'interaction est élevée, le système est stable. La présence des forces de répulsion diminue l'efficacité de collision, pouvant empêcher l'agrégation. Au contraire, si l'énergie totale est négative, alors les particules sont instables et il y a agrégation des colloïdes.

En polymérisation en émulsion, l'agrégation dite pericinétique due au mouvement brownien n'est pas le seul phénomène évoqué. Le cisaillement orthocinétique engendré par le cisaillement du fluide ou par les forces de gravité, est également abordé. La contribution de ces deux mécanismes ne s'ajoute pas forcément pour former une coagulation globale, cela dépend à la fois du milieu et des conditions de mélange, de la taille des particules, du taux de cisaillement et de la stabilité colloïdale. Melis *et al.* (2000) ont montré que pour les systèmes instables (agrégation rapide), la contribution des deux mécanismes est indépendante et peut donc être ajoutée. En revanche, pour des systèmes stables (agrégation lente), les deux mécanismes sont couplés de manière non linéaire. La prise en compte des deux mécanismes n'est pas triviale. En général, la coagulation pericinétique est le seul mécanisme pris en compte dans les bilans de population pour les modèles de polymérisation en émulsion. Lors des procédés de polymérisation en émulsion, l'utilisation d'un agitateur de type ancre est supposée limiter le cisaillement.

1.3.3 Cinétique de polymérisation

Smith et Erwart (1948) s'intéressent aux paramètres qui influencent la cinétique de polymérisation dans les particules : l'entrée des radicaux dans les particules, la désorption de ces espèces vers la phase aqueuse, la propagation du monomère dans les particules et la terminaison par recombinaison.

Le nombre de radicaux dans une particule est déterminé par les vitesses d'adsorption, désorption et terminaison. Smith et Erwart (1948) proposent des expressions de la vitesse de polymérisation au cours de l'intervalle II et distinguent trois cas limites du nombre de radicaux par particule :

1. La vitesse de désorption de radicaux dans les particules est élevée, le nombre moyen de radicaux par particule est inférieur à 1.
2. La vitesse de désorption des radicaux est inférieure à la vitesse d'adsorption qui est moins importante que la vitesse de terminaison. Le nombre moyen de radicaux par particule est considéré égal à 0.5.
3. La vitesse d'adsorption des radicaux est élevée, la vitesse de terminaison est faible. Plusieurs radicaux peuvent coexister, c'est généralement le cas lorsque la particule est de grande taille. Le nombre moyen de radicaux par particule est supérieur à 1.

La polymérisation en émulsion a lieu dans les particules, la compartimentalisation des radicaux influence fortement la cinétique de polymérisation. Pour les systèmes correspondants aux cas 1 et 2, généralement pour la polymérisation de petites particules, il est nécessaire de différencier les particules qui ne contiennent pas de radicaux et celles qui sont actives, le modèle zéro-un est fréquemment utilisé. Lorsque le nombre moyen de radicaux par particule est supérieur à 1 (cas 3), toutes les particules contiennent des radicaux, le modèle pseudo-bulk est employé, l'effet de la compartimentalisation est négligeable devant la vitesse d'adsorption des radicaux. Gilbert (1995) présente en détail, dans son ouvrage, les mécanismes et les modèles, les plus utilisés en polymérisation en émulsion. Vale et McKenna (2005) dans une excellente synthèse sur la modélisation de la distribution de la taille des particules dans les réacteurs de polymérisation, répertorient les travaux de nombreux auteurs et spécifient le type de système considéré par ceux-ci (styrène, acrylate de butyl, etc.), le modèle retenu et les mécanismes pris en comptes.

1.4 Modèle de polymérisation en émulsion

1.4.1 Bilans de population

Les particules de polymère sont caractérisées par la distribution de la taille des particules. La densité de particules $n(r,t)$ est définie comme un nombre de moles de particules de rayon compris entre r et $r+dr$ au temps t. La distribution de la taille

des particules est décrite à l'aide d'un bilan de population, en tenant compte de la formation de nouvelles particules, de la croissance des particules, et du phénomène de coagulation entre les particules.

1.4.1.1 Modèle pseudo-bulk

Immanuel *et al.* (2002, 2003) et Coen *et al.* (2004) utilisent dans leurs travaux le modèle pseudo-bulk, dont les équations sont rappelées dans cette section. Leurs approches sont basées sur celle développée par Salvidar *et al.* (1998) qui dresse un modèle complet de type pseudo-bulk.

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}\left(G(r,t)\bar{n}(r,t)n(r,t)\right) = R_{nuc}\delta(r - r_{nuc}) + R_{coag}(r,t) \tag{1.1}$$

avec

- $n(r,t)$: la densité de particules de taille r à un instant t [mol.dm^{-1}],
- $\bar{n}(r,t)$: nombre moyen de radicaux dans les particules de taille r à l'instant t,
- $G(r,t)$: la croissance d'une particule de taille r à un instant t [dm.s^{-1}],
- R_{nuc} : la vitesse de nucléation R_{nuc} qui a lieu uniquement pour une taille minimum fixée r_{nuc} pour les deux mécanismes de nucléation. La fonction de dirac assure cette propriété en prenant la valeur nulle partout ailleurs [mol.s^{-1}],
- $R_{coag}(r,t)$: la vitesse de coagulation qui occasionne la formation de particules de taille et la disparition de particules à un instant t [mol.s^{-1}.dm^{-1}].

Le système pseudo-bulk nécessite une équation bilan supplémentaire qui délivre la dynamique du nombre moyen de radicaux par particule.

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}(\bar{n}(r,t)n(r,t)) + \frac{\partial}{\partial r}\left(G(r,t)\bar{n}(r,t)n(r,t)\right)\\ &= R_{entree}(r,t) + R_{desorption}(r,t) + R_{terminaison}(r,t) + R_{coag}(r,t)\end{aligned} \tag{1.2}$$

où R_{entree}, $R_{desorption}$ et $R_{terminaison}$ représentent respectivement, les vitesses d'entrée, de désorption et de terminaison des radicaux pour les particules de taille r à un instant t.

Immanuel *et al.* (2003) proposent de simplifier l'équation 1.2 en considérant une seule particule dans le bilan et en négligeant la contribution des mécanismes de croissance et de coagulation.

$$\frac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = R'_{entree} - R'_{desorption} - 2R'_{terminaison} \tag{1.3}$$

Le système complet s'écrit :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n(r,t)}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial r}\left(G(r,t)\bar{n}(r,t)n(r,t)\right) = R_{nuc}\delta(r - r_{nuc}) + R_{coag}(r,t) \\ \dfrac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = R'_{entree} - R'_{desorption} - 2R'_{terminaison} \end{cases} \tag{1.4}$$

1.4.1.2 Modèle zéro-un

Ce modèle est adapté aux systèmes dont les particules formées sont de petites tailles, exceptés les monomères qui propagent rapidement. Ce modèle distingue les particules qui ne contiennent aucun radical (n_0), celles qui contiennent un radical polymérique (n_{1p}) ou un radical monomérique (n_{1m}). Le modèle isotherme développé par Coen *et al.* (1998) prend en compte les mécanismes de nucléation, de croissance, et de coalescence pour le styrène à 50^{o}C. L'hypothèse considérant au maximum un radical dans une particule, est d'autant mieux satisfaite que la diffusion des radicaux dans les particules est très rapide et la vitesse de terminaison est très haute. Dans ces conditions, l'entrée d'un radical dans une particule qui contient déjà un radical actif, provoque immédiatement la terminaison. Meadows *et al.* (2003) indiquent que cette hypothèse est correcte uniquement à faible conversion.

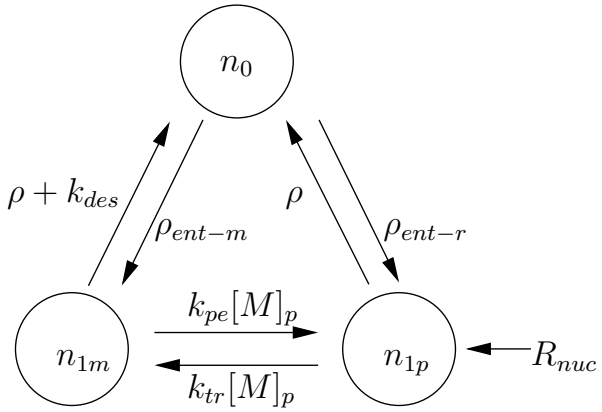


FIGURE 1.4 – Modèle zéro-un (Edouard *et al.*, 2005)

Le schéma 1.4 décrit l'influence des différents paramètres régissant la dynamique du modèle zéro-un (Edouard *et al.*, 2005) et montre parfaitement le phénomène de compartimentalisation. Les vitesses d'entrée des radicaux, des radicaux monomériques, des radicaux polymériques sont notées respectivement, ρ, ρ_{ent-m} et ρ_{ent-r}, avec $\rho = \rho_{ent-m} + \rho_{ent-r}$. Les coefficients de propagation de monomère (k_{pe}) et de transfert de monomère (k_{tr}) gouvernent les deux types de particules actives, contenant des radicaux monomériques ou polymériques. Ces vitesses reliées à la concentration de monomère dans les particules ($[M]_p$]) influencent la longueur de la chaine de monomère active, en passant d'une unité de monomère (particules contenant des radicaux monomériques) à plusieurs unités de monomère (particules contenant des radicaux polymériques). La dernière vitesse intervenant est celle de désorption des radicaux monomériques k_{des} qui convertit une particule active en une particule inactive ne contenant plus de radicaux.

Cette cinétique de polymérisation en émulsion conduit aux trois équations du

système 1.5.

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_0(r,t)}{\partial t} = \rho(r,t)[n_{1p}(r,t) + n_{1m}(r,t) - n_0(r,t)] + k_{des}(r,t)n_{1m}(r,t) + R^0_{coag}(r,t) \\ \dfrac{\partial n_{1p}(r,t)}{\partial t} = \rho_{ent-r}(r,t)n_0(r,t) - [\rho(r,t) + k_{tr}[M]_p]n_{1p}(r,t) + k_{pe}[M]_p n_{1m}(r,t) \\ \qquad\qquad - \dfrac{\partial[G(r,t)n_{1p}(r,t)]}{\partial r} + R_{nuc}\delta(r - r_{nuc}) + R^{1p}_{coag}(r,t) \\ \dfrac{\partial n_{1m}(r,t)}{\partial t} = \rho_{ent-m}(r,t)n_0(r,t) + k_{tr}[M]_p n_{1p}(r,t) \\ \qquad\qquad - n_{1m}(r,t)[\rho(r,t) + k_{pe}[M]_p + k_{des}(r,t)] + R^{1m}_{coag}(r,t) \end{cases} \tag{1.5}$$

avec

- $n_0(r,t)$: nombre de particules de rayon r à un instant t qui ne contiennent pas de radical [mol.dm^{-1}],
- $n_{1m}(r,t)$: nombre de particules de rayon r à un instant t qui contiennent un radical monomérique [mol.dm^{-1}],
- $n_{1p}(r,t)$: nombre de particules de rayon r à un instant t qui contiennent un radical polymérique [mol.dm^{-1}],
- $G(r,t)$: la croissance d'une particule de taille r à un instant t [dm.s^{-1}],
- R_{nuc} : la vitesse de nucléation R_{nuc} qui a lieu uniquement pour une taille minimum fixée r_{nuc} pour les deux mécanismes de nucléation [mol.s^{-1}],
- $R^0_{coag}(r,t)$: la vitesse de coagulation qui occasionne la formation de particules ne contenant aucun radical et la disparition de particules ne contenant aucun radical [mol.s^{-1}.dm^{-1}],
- $R^{1m}_{coag}(r,t)$: la vitesse de coagulation qui occasionne la formation de particules contenant un radical monomérique et la disparition de particules contenant un radical monomérique [mol.s^{-1}.dm^{-1}],
- $R^{1p}_{coag}(r,t)$: la vitesse de coagulation qui occasionne la formation de particules contenant un radical polymérique et la disparition de particules contenant un radical polymérique [mol.s^{-1}.dm^{-1}].

La vitesse de nucléation (R_{nuc}) et les vitesses d'entrée des radicaux dans les particules (ρ_{ent-r} et ρ_{ent-m}) dépendent de la concentration micellaire ($[Micelle]$) et des concentrations en oligomères ($[IM_i]$) dans la phase aqueuse.

Pour modéliser la distribution de la taille des particules d'un procédé de polymérisation, il est donc indispensable de coupler les bilans de population avec les bilans de matière et les réactions en phase aqueuse, que ce soit pour un système de type pseudo-bulk (eq. 1.4) ou zéro-un (eq. 1.5), selon le type de monomère considéré. Le monomère considéré dans notre étude est le styrène, pour lequel de nombreux auteurs ont utilisé le modèle zéro-un (Vale et McKenna, 2005). Les équations considérées pour les bilans de matière et les réactions en phase aqueuse s'inspirent très largement de la littérature existante sur ce type de modèle (Coen *et al.*, 1998; Crowley *et al.*, 2000; Edouard *et al.*, 2005) et sont rappelées dans les sections suivantes.

1.4.2 Bilans de matière

1.4.2.1 Initiateur

L'initiateur se décompose selon la réaction donnée dans le tableau 1.1 page 19 selon le bilan de matière suivant :

$$\frac{1}{V_{aq}}\frac{d([I]V_{aq})}{dt} = \frac{Q_I}{V_{aq}} - k_d[I] \tag{1.6}$$

avec

- Q_I : le débit molaire d'initiateur [mol.s^{-1}]
- $[I]$: la concentration en initiateur [mol.dm^{-3}]
- k_d : le coefficient de décomposition de l'initiateur [s^{-1}]
- V_{aq} : le volume de la phase aqueuse [dm^{-3}]

1.4.2.2 Monomère

$$\frac{dN_m}{dt} = Q_m - R_p \tag{1.7}$$

avec

- N_m : le nombre de moles de monomère libre dans le réacteur [mol]
- Q_m : le débit molaire de monomère [mol.s^{-1}]
- R_p : la vitesse de réaction [mol.s^{-1}]

La vitesse de réaction est fonction du coefficient de propagation du monomère (k_p), de la concentration de monomère dans les particules ($[M]_p$), du nombre moyen de radicaux dans les particules de toutes tailles ($\bar{n}(t)$) et du nombre total de particules (N_p^T) :

$$R_p = \frac{k_p[M]_p\bar{n}N_p^T}{N_A} \tag{1.8}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro.

Le nombre total de particules est obtenu par intégration de la distribution de la taille :

$$N_p^T(t) = N_A\int_{r_{nuc}}^{\infty} n(r,t)dr \tag{1.9}$$

Le nombre moyen de radicaux dans les particules de toutes tailles est donné par :

$$\bar{n}(t) = \frac{\displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\infty} \bar{n}(r,t)n(r,t)dr}{\displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\infty} n(r,t)dr} \tag{1.10}$$

La répartition du monomère dans les gouttelettes, les particules et et la phase aqueuse dépend d'une part du coefficient de partage du monomère entre gouttelettes et phase aqueuse (k_{d-aq}), et du coefficient de partage entre phase aqueuse et particules (k_{p-aq}) d'autre part.

$$[M]_{aq} = \begin{cases} \dfrac{d_m}{k_{d-aq} MW_m} = [M]_{aq}^{sat} & \text{si } V_d > 0 \ (a) \\ \dfrac{N_m}{V_{aq} + k_{p-aq} V_{part}} & \text{si } V_d = 0 \ (b) \end{cases} \tag{1.11}$$

$$[M]_p = k_{p-aq}[M]_{aq} \text{ et } [M]_p^{sat} = k_{p-aq}[M]_{aq}^{sat} \tag{1.12}$$

Le volume des particules V_{part} est donné par la relation :

$$V_{part} = \frac{4\pi N_A}{3} \int_{r_{nuc}}^{\infty} n(r,t) r^3 dr \tag{1.13}$$

Durant les intervalles I et II, les concentrations de monomère dans la phase aqueuse et dans les particules, en présence des gouttelettes, sont à saturation (eq. 1.11a, 1.12). Le passage dans l'intervalle III, et l'absence de gouttelettes, induit une diminution de ces concentrations au cours du temps (eq. 1.11b, 1.12). Il faut donc exprimer le volume des gouttelettes en fonction du nombre de moles de monomère dans les gouttelettes, dans les particules et dans la phase aqueuse :

$$N_m = N_m^d + N_m^p + N_m^{aq} = V_d \frac{MW_m}{d_m} + V_{part}[M]_p + V_{aq}[M]_{aq} \tag{1.14}$$

On obtient la relation suivante :

$$V_d = \left(N_m - V_{aq}[M]_{aq} - V_{part}[M]_p\right) \frac{MW_m}{d_m} \tag{1.15}$$

avec

- MW_m : la masse molaire du monomère [kg.mol^{-1}]
- d_m : la densité du monomère [kg.dm^{-3}]

1.4.2.3 Tensioactif

Le tensioactif n'est pas consommé, il est juste utilisé à la surface des particules et des gouttelettes pour les stabiliser.

$$\frac{dN_S}{dt} = Q_S \tag{1.16}$$

avec

- N_s : le nombre total de moles de tensioactif dans le réacteur [mol]
- Q_s : le débit de tensioactif [mol.s^{-1}]

1.4.2.4 Tensioactif libre et concentration micellaire

La concentration en tensioactif libre fixe la concentration micellaire. Le bilan de matière suivant donne le nombre de moles de tensioactif libre en phase aqueuse :

$$[S]_{aq} V_{aq} = N_s - N_s^p - N_s^d \tag{1.17}$$

avec

- $[S]_{aq}$: la concentration de tensioactif libre en phase aqueuse [mol.dm^{-3}]
- V_{aq} : le volume en phase aqueuse [dm^3]
- N_s : le nombre total de moles de tensioactifs dans le réacteur [mol]
- N_s^p : le nombre de moles de tensioactif adsorbées à la surface des particules [mol]
- N_s^d : le nombre de moles de tensioactif adsorbées à la surface des gouttelettes [mol]

Le nombre de moles de tensioactif adsorbées à la surface des particules est donné par l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$N_s^p = \frac{S_{part} b_s [S]_{aq}}{a_{sp} N_A (1 + b_s [S]_{aq})} \tag{1.18}$$

avec

- $S_{part} = 4\pi N_A \int_{r_{nuc}}^{\infty} n(r) r^2 dr$: la surface totale des particules [dm^2]
- a_{sp} : la surface de particule couverte par une molécule de tensioactif [dm^2]
- b_s : le paramètre de l'isotherme d'adsorption de Langmuir [dm^3.mol^{-1}]

La relation thermodynamique suivante nous donne le nombre de moles de tensioactif adsorbées à la surface des gouttelettes :

$$N_s^d = \frac{3 V_d}{a_{sd} r_d N_A} \tag{1.19}$$

avec

- V_d : le volume des gouttelettes [dm^3]
- a_{sd} : la surface de gouttelette couverte par une molécule de tensioactif [dm^2]
- r_d : le rayon des gouttelettes de monomère [dm]

La concentration de tensioactif libre en phase aqueuse ($[S]_{aq}$) est obtenue en remplacant dans la relation (eq. 1.17), le nombre de moles de tensioactif adsorbées à la surface des particules (N_s^p, eq. 1.18) et le nombre de moles de tensioactif adsorbées à la surface des gouttelettes (N_s^d, eq. 1.19). La concentration de tensioactif libre en phase aqueuse ($[S]_{aq}$) est la solution positive de l'équation du second degré :

$$[S]_{aq}^2 + \left(\frac{1}{b_s} + \frac{S_{part}}{a_{sp} V_{aq} N_A} - \frac{N_s - N_s^d}{V_{aq}} \right) [S]_{aq} - \frac{N_s - N_s^d}{b_s V_{aq}} = 0 \tag{1.20}$$

Les micelles sont présentes lorsque la concentration en tensioactif libre dans la phase aqueuse est supérieure à la concentration micellaire critique. La concentration micellaire $[Micelle]$ est calculée à partir de la relation :

$$[Micelle] = max\left(0, \frac{[S]_{aq} - CMC}{n_{agg}}\right) \tag{1.21}$$

avec

- CMC : la concentration micellaire critique [mol.dm^{-3}]
- n_{agg} : le nombre d'agrégation du tensioactif [-]

1.4.2.5 Réactions en phase aqueuse

Décomposition de l'initiateur	$I \overset{k_d}{\rightarrow} 2I^o$
Formation des radicaux	$I^o + M \overset{k_{pI}^{aq}}{\rightarrow} IM_1$
Propagation	$IM_i + M \overset{k_{p,i}^{aq}}{\rightarrow} IM_{i+1}$
Transfert	$IM_i + M \overset{k_{tr}^{aq}}{\rightarrow} E+$ chaîne inactive
Terminaison	$IM_i + T \overset{k_t^{aq}}{\rightarrow}$ chaîne inactive $I^o + T \overset{k_t^{aq}}{\rightarrow}$ chaîne inactive $E + T \overset{k_t^{aq}}{\rightarrow}$ chaîne inactive
Nucléation micellaire	IM_i+ Micelle $\overset{kem,i}{\rightarrow}$ nouvelle particule $(z \leq i \leq j_{crit-1})$
Nucléation homogène	$IM_{j_{crit-1}}+$ M $\overset{k_{p,j_{crit-1}}^{aq}}{\rightarrow}$ nouvelle particule
Entrée d'un radical dans une particule	IM_i+ particule $_n \overset{k_{e,i}}{\rightarrow}$ particule $_{n+1}$
Entrée d'un radical monomérique dans une particule	$E+$ particule $_n \overset{k_{eE}}{\rightarrow}$ particule $_{n+1}$

Tableau 1.1 – Réactions en phase aqueuse

Les réactions cinétiques intervenant en phase aqueuse sont décrites dans le tableau (1.1). A l'aide de ce modèle cinétique, il est possible d'écrire les bilans de matière des différentes espèces présentes en phase aqueuse. La longueur de chaîne pour laquelle les radicaux deviennent insolubles dans l'eau et forment de nouvelles particules (nucléation homogène) est notée j_{crit}. z est la longueur à partir de laquelle les radicaux polymériques peuvent rentrer dans les particules ou les micelles (nucléation micellaire). Les coefficients de propagation, de transfert, de terminaison sont notés respectivement $k^{aq}_{p,\,X}$, k^{aq}_{tr} et k^{aq}_{t}. L'intégration de la distribution de la taille des particules par rapport au rayon est nécessaire pour expliciter certaines équations de réactions.

La réaction de polymérisation commence par la production de radicaux primaires (I^o) :

$$\frac{1}{V_{aq}}\frac{d([I^o]V_{aq})}{dt} = 2k_d[I] - (k^{aq}_{pI}[M]_{aq} + k^{aq}_{t}[T])[I^o] \tag{1.22}$$

Un fois les radicaux primaires obtenus (I^o), ceux-ci propagent avec les molécules de monomère (M) et génèrent des radicaux monomériques :

$$\frac{1}{V_{aq}}\frac{d([IM_1]V_{aq})}{dt} = k^{aq}_{pI}[M]_{aq}[I^o] - (k^{aq}_{p,1}[M]_{aq} + k^{aq}_{t}[T] + k^{aq}_{tr}[M]_{aq})[IM_1] \tag{1.23}$$

Les radicaux monomériques peuvent devenir oligomériques (IM_i).

$$\begin{aligned}\forall\, i \in \{2,\dots,z-1\},\\ \frac{1}{V_{aq}}\frac{d([IM_i]V_{aq})}{dt} &= k^{aq}_{p,i-1}[M]_{aq}[IM_{i-1}]\\ &\quad -(k^{aq}_{p,i}[M]_{aq} + k^{aq}_{t}[T] + k^{aq}_{tr}[M]_{aq})[IM_i]\end{aligned} \tag{1.24}$$

L'entrée et la sortie des radicaux dans les particules sont régies par les coefficients d'entrée et de désorption (k_{eE},$k_{e,i}$,k_{des}) qui dépendent du coefficient de diffusion (D_w) et du rayon des particules gonflées en monomère (r_s), exprimés dans le tableau (1.2).

$$\begin{aligned}&\forall\, i \in \{z,\dots,j_{crit}-1\},\\ &\frac{1}{V_{aq}}\frac{d([IM_i]V_{aq})}{dt} = k^{aq}_{p,i-1}[M]_{aq}[IM_{i-1}] - \frac{1}{V_{aq}}\int_{r_{nuc}}^{\infty} k_{e,i}n(r)dr[IM_i]\\ &\qquad - \left(k^{aq}_{p,i}[M]_{aq} + k^{aq}_{t}[T] + k^{aq}_{tr}[M]_{aq} + k_{em,i}[Micelle]\right)[IM_i]\end{aligned} \tag{1.25}$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{V_{aq}}\frac{d([E]V_{aq})}{dt} &= \frac{1}{V_{aq}}\int_{r_{nuc}}^{\infty} k_{des}(r)n_{1m}(r)dr + k^{aq}_{tr}[M]_{aq}[T]\\ &\quad -\frac{1}{V_{aq}}\int_{r_{nuc}}^{\infty} k_{eE}(r)[E]n(r)dr - k^{aq}_{t}[E][T]\end{aligned} \tag{1.26}$$

La concentration totale des radicaux dans la phase aqueuse est donnée par la relation :

$$[T] = \sum_{i=1}^{j_{crit}-1} [IM_i] + [E] + [I^o] \tag{1.27}$$

Paramètre	Relation
k_{des}	$\frac{3D_w}{r_s^2}\frac{[M]_{aq}}{[M]_p}$
$k_{e,i}$	$r_s\left(\frac{4\pi NaD_w}{\sqrt{i}}\right)$ avec $(z \leq i \leq j_{crit}-1)$
k_{eE}	$4\pi r_s NaD_w$
$k_{em,i}$	$r_{mic}\left(\frac{4\pi NaD_w}{\sqrt{i}}\right)$ avec $(z \leq i \leq j_{crit}-1)$
ρ	$\rho_{ent-m} + \rho_{ent-r}$
ρ_{ent-m}	$\sum_{i=z}^{j_{crit}-1} k_{e,i}(r)[IM_i]$
ρ_{ent-r}	$k_{e,E}(r)[E]$
r_s	$r\left(\frac{d_m}{d_m - [M]_p MW_m}\right)^{1/3}$

TABLEAU 1.2 – Paramètres cinétiques

1.4.3 Nucléation

La nucléation, le processus de formation des particules, est issue de deux contributions : la nucléation micellaire et la nucléation homogène, dont les mécanismes sont rappelés page 9.

Lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à la concentration micellaire critique, la nucléation micellaire a lieu lorsque le degré de polymérisation des oligomères entrants dans les micelles, spécifique au monomère, est compris entre z et $j_{crit} - 1$. La vitesse de nucléation micellaire ($R_{mic}(t)$) est donnée par la relation

suivante :

$$R_{mic}(t) = \sum_{i=z}^{j_{crit}-1} k_{em,i}[IM_i][Micelle]V_{aq} \tag{1.28}$$

La création de particules s'effectue par nucléation homogène lorsque les oligomères atteignent la limite de solubilité (j_{crit}) et précipitent. L'expression de la nucléation homogène ($R_{hom}(t)$) est donnée par :

$$R_{hom}(t) = k^{aq}_{p,j_{crit}-1}[IM_{j_{crit}-1}][M]_{aq}V_{aq} \tag{1.29}$$

La vitesse de nucléation est donnée par la somme de ces contributions :

$$R_{nuc} = R_{hom} + R_{mic} \tag{1.30}$$

1.4.4 Croissance des particules

La croissance des particules ($G(r,t)$) est fonction de la concentration en monomère dans les particules de polymère et inversement proportionnelle à la taille des particules :

$$G(r,t) = \frac{k_p MW_m [M]_p(t)}{4\pi r^2 d_p N_A} \tag{1.31}$$

avec

- k_p : le coefficient de propagation du monomère [$dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$]
- MW_m : la masse molaire du monomère [$kg.mol^{-1}$]
- $[M]_p$: la concentration de monomère dans les particules de polymère [$mol.dm^{-3}$]
- d_p : la densité du polymère [$kg.dm^{-3}$]

1.4.5 Modélisation de la coagulation

Plusieurs modèles basés sur la théorie DLVO ont été proposés pour prédire la coagulation de particules de latex stabilisées par des tensioactifs ioniques (Coen *et al.*, 1998, 2004) ou non ioniques (Immanuel *et al.*, 2003), et ainsi pouvoir calculer les coefficients de coagulation R_{coag} pour le modèle pseudo-bulk et R^{0}_{coag}, R^{1p}_{coag}, R^{1m}_{coag} pour le modèle zéro-un.

1.4.5.1 Modèle Pseudo-Bulk

Nous rappelons le système d'équations qui régit la dynamique du modèle de type pseudo-bulk donné page 13 (équation 1.4).

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n(r,t)}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial r}\left(G(r,t)\bar{n}(r,t)n(r,t)\right) = R_{nuc}\delta(r-r_{nuc}) + R_{coag}(r,t) \\ \dfrac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = R^{'}_{entree} - R^{'}_{desorption} - 2R^{'}_{terminaison} \end{cases} \tag{1.32}$$

La vitesse de coagulation R_{coag} prend en compte deux termes, un pour la formation de particules (R^{+}_{coag}), et un autre qui prend en compte la déplétion (R^{-}_{coag}). Les distributions de tailles de particules dans les modèles étudiés sont généralement données en fonction du rayon (r). Utilisant la propriété d'additivité des volumes, la plupart des travaux concernant la coagulation expriment les termes en fonction du volume. Toutefois, Immanuel *et al.* (2002) proposent une formulation en terme de rayon pour le modèle pseudo-bulk.

Le terme de formation est exprimé de la manière suivante :

$$R^{+}_{coag}(r,t) = \int_{r'=r_{nuc}}^{\frac{r}{2^{1/3}}} B(r',r'',t)n(r',t)n(r'',t)\frac{dr''}{dr}dr' \tag{1.33}$$

Dans l'équation 1.33, r' et r'' désignent les tailles de particules qui peuvent former une particule de taille r par coagulation. Ces particules sont reliées par la relation d'aditivité de leurs volumes, $(r')^3 + (r'')^3 = r^3$. La relation suivante doit être respectée :

$$n(r'',t)dr'' = n(r,t)dr \tag{1.34}$$

$$\frac{dr''}{dr}n(r'',t) = n(r,t) \tag{1.35}$$

$\dfrac{dr''}{dr}$ représente la différence de taille de la particule r'' sur la différence de taille de la particule r formée.

$$r'' = (r^3 - (r')^3)^{1/3} \tag{1.36}$$

$$\frac{dr''}{dr} = \frac{r^2}{(r^3 - (r')^3)^{2/3}} \tag{1.37}$$

Le terme de formation devient :

$$R^+_{coag}(r,t) = \int_{r'=r_{nuc}}^{\frac{r}{2^{1/3}}} B(r',r'',t)n(r',t)n(r'',t)\frac{r^2}{(r^3 - (r')^3)^{2/3}}dr' \tag{1.38}$$

La borne supérieure de l'intégrale permet de prendre une seule fois en compte le phénomène de coagulation pour une distribution de taille donnée, et correspond au cas où deux particules sont de même taille.

Le terme de déplétion est donné par la relation suivante :

$$R^-_{coag}(r,t) = n(r,t)\int_{r_{nuc}}^{\infty} B(r,r',t)n(r',t)dr' \tag{1.39}$$

Le système 1.40 donne l'expression complète des termes de coagulation qui interviennent dans le modèle de type pseudo-bulk. Il faut encore expliciter le terme $B(.,.,t)$ qui donne le coefficient de coagulation entre deux particules (cf. page 28).

$$\begin{cases} R_{coag}(r,t) = R^+_{coag}(r,t) - R^-_{coag}(r,t) \\ R^+_{coag}(r,t) = \displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\frac{r}{2^{1/3}}} B(r',r'',t)n(r',t)n(r'',t)\frac{r^2}{(r^3 - (r')^3)^{2/3}}dr' \\ R^-_{coag}(r,t) = n(r,t)\displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\infty} B(r,r',t)n(r',t)dr' \end{cases} \tag{1.40}$$

1.4.5.2 Modèle zéro-un

Vale et McKenna (2005) signalent qu'il y a une erreur de retranscription au niveau de la formulation de la coagulation dans certains articles (Coen *et al.*, 1998, 2004). En nous basant sur la formulation en volume corrigée par Vale et McKenna (2005), nous pouvons écrire, en rayon, les termes de coagulation pour chaque type de particule pour le modèle zéro-un. La distribution de la taille des particules est notée $n(r,t)$, avec :

$$n(r,t) = n_0(r,t) + n_{1m}(r,t) + n_{1p}(r,t) \tag{1.41}$$

La distribution de la taille des particules contenant un radical est notée $n_1(r,t)$, avec :

$$n_1(r,t) = n_{1m}(r,t) + n_{1p}(r,t) \tag{1.42}$$

Nous rappelons les équations du modèle zéro-un (équation 1.5) données page 15 :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_0(r,t)}{\partial t} = \rho(r,t)[n_{1p}(r,t) + n_{1m}(r,t) - n_0(r,t)] + k_{des}(r,t)n_{1m}(r,t) + R^0_{coag}(r,t) \\ \dfrac{\partial n_{1p}(r,t)}{\partial t} = \rho_{ent-r}(r,t)n_0(r,t) - [\rho(r,t) + k_{tr}[M]_p]n_{1p}(r,t) + k_{pe}[M]_p n_{1m}(r,t) \\ \qquad\qquad -\dfrac{\partial[G(r)n_{1p}(r,t)]}{\partial r} + R_{nuc}\delta(r - r_{nuc}) + R^{1p}_{coag}(r,t) \\ \dfrac{\partial n_{1m}(r,t)}{\partial t} = \rho_{ent-m}(r,t)n_0(r,t) + k_{tr}[M]_p n_{1p}(r,t) \\ \qquad\qquad -n_{1m}(r,t)[\rho(r,t) + k_{pe}[M]_p + k_{des}(r,t)] + R^{1m}_{coag}(r,t) \end{cases} \tag{1.43}$$

avec les termes de coagulation respectant les relations suivantes :

$$\begin{cases} R^0_{coag}(r,t) = R^{0+}_{coag}(r,t) - R^{0-}_{coag}(r,t) \\ R^{0+}_{coag}(r,t) = \\ \qquad \displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\frac{r}{2^{1/3}}} B(r',r'',t)\,[n_0(r',t)n_0(r'',t) + n_1(r',t)n_1(r'',t)]\,\frac{r^2}{(r^3-(r')^3)^{2/3}}dr' \\ R^{0-}_{coag}(r,t) = n_0(r,t)\displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\infty} B(r,r',t)n(r',t)dr' \\ R^{1p}_{coag}(r,t) = R^{1p+}_{coag}(r,t) - R^{1p-}_{coag}(r,t) \\ R^{1p+}_{coag}(r,t) = \displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\frac{r}{2^{1/3}}} B(r',r'',t)n_{1p}(r',t)n_0(r'',t)\frac{r^2}{(r^3-(r')^3)^{2/3}}dr' \\ R^{1p-}_{coag}(r,t) = n_{1p}(r,t)\displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\infty} B(r,r',t)n(r',t)dr' \\ R^{1m}_{coag}(r,t) = R^{1m+}_{coag}(r,t) - R^{1m-}_{coag}(r,t) \\ R^{1m+}_{coag}(r,t) = \displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\frac{r}{2^{1/3}}} B(r',r'',t)n_{1m}(r',t)n_0(r'',t)\frac{r^2}{(r^3-(r')^3)^{2/3}}dr' \\ R^{1m-}_{coag}(r,t) = n_{1m}(r,t)\displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\infty} B(r,r',t)n(r',t)dr' \end{cases} \tag{1.44}$$

1.4.5.3 Calcul du taux de coagulation

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux travaux de Coen *et al.* (1998) qui ont validé expérimentalement leur modèle sur un procédé de polymérisation en émulsion, mettant en jeux le styrène comme monomère, le persulfate de

potassium comme initiateur et le dodecylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif ionique. Pour calculer le taux de coagulation ($B(r', r'', t)$) de deux particules stabilisées par un tensioactif ionic, Coen *et al.* (1998) utilisent le modèle de Hogg-Healy-Fürstenau (HHF) basé sur la théorie DLVO.

La charge totale à la surface de chaque particule est obtenue en ajoutant les charges dues au tensioactif et les charges générées.

$$\sigma = \sigma_{TA} + \sigma_{gen} \tag{1.45}$$

La contribution des ions formés par la décomposition de l'initiateur au temps t est donnée par

$$\sigma_{gen} = \frac{2([I_0] - [I])z_+ \times e \times Na}{A_{tot}} \tag{1.46}$$

avec

- $[I_0]$: la concentration initiale d'amorceur [mol.dm^{-3}],
- e : la charge d'un électron [C],
- z_+ : la valence du contre ion, l'unité pour le persufalte de potassium ($K_2S_2O_8$) [$-$],
- $A_s = as\left(1 + \frac{1}{[S_{aq}]b_s}\right)$: la surface occupée par une molécule de tensioactif à la surface des particules [dm^2].

Le tensioactif recouvre les particules de polymère. La densité de charge en surface due au tensioactif adsorbé est donnée par :

$$\sigma_{surf} = \frac{z_+ e}{A_s} \tag{1.47}$$

La longueur de Debye κ, caractérisant l'épaisseur de la double couche électrique, décrit la couche diffuse des ions libres en phase aqueuse opposée à la surface des particules :

$$\kappa = \left(\frac{8\pi N_A I_S e^2}{\epsilon k_B T}\right)^{1/2} \tag{1.48}$$

avec

- k_B : la constante de Bolzmann [J.K^{-1}]
- T : la température [K]
- $\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$, ϵ_0 la permittivité du vide [F.dm^{-3}], ϵ_r la permittivité relative de l'eau [$-$]
- I_S : la force ionique avec $I_S = 3[I] + [S]$ [mol.dm^{-3}]

Le potentiel de surface ψ et le potentiel zêta ζ sont obtenus à partir de la charge de surface. Si κr_s est inférieur à 1, le rayon de courbure de la particule n'est pas négligeable, le potentiel de surface est donné par :

$$\psi = \frac{4\pi r_s \sigma}{\epsilon(1+\kappa r_s)} \tag{1.49}$$

Cependant, si κr_s est supérieur à 1, la surface des particules est approximativement une surface plane, et le potentiel de surface est donné par :

$$\psi = \frac{2k_B T}{e} sinh^{-1} \frac{2\pi e\sigma}{\epsilon\kappa k_B T} \tag{1.50}$$

Les deux expressions ont la même valeur pour $\kappa r_s = 1$.

Le potentiel zêta (ζ) des particules est donné par :

$$\zeta = \left(\frac{2k_B T}{z_+ e}\right) \ln\left(\frac{\exp(\lambda_4)+1}{\exp(\lambda_4)-1}\right) \tag{1.51}$$

avec

$$\lambda_4 = \kappa\delta + \ln\left(\frac{\exp(\lambda_5)+1}{\exp(\lambda_5)-1}\right) \tag{1.52}$$

$$\lambda_5 = \frac{z_+ e\psi}{2k_B T} \tag{1.53}$$

avec δ l'épaisseur de la couche de Stern.

Le potentiel attractif entre deux particules de rayon r et r' avec leurs rayons gonflés respectifs r_s et r'_s, séparées par la distance centre à centre R, est donné fonction de la constante de Hamaker A :

$$V_A = \frac{-A}{6}\left[\frac{2r_s r'_s}{R^2-(r_s+r'_s)^2} + \frac{2r_s r'_s}{R^2-(r_s-r'_s)^2} + \ln\left(\frac{R^2-(r_s+r'_s)^2}{R^2-(r_s-r'_s)^2}\right)\right] \tag{1.54}$$

Le potentiel répulsif de Hogg-Healy-Fürstenau (HHF) entre deux surfaces courbées est :

$$V_R = \frac{\epsilon r_s r'_s(\zeta^2+(\zeta')^2)}{4(r_s+r'_s)}\left[\frac{2\zeta\zeta'}{\zeta^2+(\zeta')^2}\ln\left(\frac{1+e^{-\kappa L}}{1-e^{-\kappa L}}\right) + \ln\left(1-\exp(-2\kappa L)\right)\right] \tag{1.55}$$

avec $L = R-(r_s+r'_s)$.

Le potentiel total entre deux particules est donné par

$$V_T = V_A + V_R \tag{1.56}$$

Une fois que V_{max}, le maximum de V_T, fonction de la distance entre particules, est trouvé. On peut calculer le coefficient du taux de coagulation $B(.,.,t)$ entre deux particules de rayon gonflé r_s et r'_s, à l'aide de l'équation de Muller :

$$B(r_s, r'_s) = B(r'_s, r_s) = \frac{2k_B T}{3\eta W(r_s, r'_s)} \left(2 + \frac{r_s}{r'_s} + \frac{r'_s}{r_s}\right) \tag{1.57}$$

avec η, la viscosité du milieu.

Smoluchowski (1917) a conçu les bases fondamentales des modèles de vitesse d'agrégation avec l'introduction des différents mécanismes de collision et la notion d'éfficacité de collision. Fuchs (1934) a étudié la collision de particules en mouvement brownien en présence de forces de répulsion et de forces d'attraction de Van der Waals. La vitesse d'agglomération de Fuchs est plus lente que celle de Smoluchowski. Le ratio de stabilité W est équivalent à l'inverse de l'efficacité d'agrégation.

Le taux de stabilité de Fuchs est donné par :

$$W(r_s, r'_s) = \frac{r_s + r'_s}{4\kappa r_s r'_s} \exp\left(\frac{V_{max}}{k_B T}\right) \tag{1.58}$$

1.4.6 Changement de variable : Modèle bulk-like

Les variables utilisées par le modèle zéro-un sont difficilement exploitables en vue de l'estimation ou de la commande. En effet, les mesures existantes ne permettent pas de distinguer les particules contenant un radical monomérique, polymérique ou ne contenant pas de radical, et seule la distribution de la taille des particules notée $n(r,t)$ est mesurable. A l'aide d'un changement de variable, il est possible de se ramener à un système où les variables sont celles du pseudo-bulk. Edouard *et al.* (2005) présentent ce changement de variable, où le système obtenu est sous forme canonique d'observabilité une fois discrétisé à l'aide des différences finies. Cette structure est utilisée pour la synthèse d'un observateur grand gain. Dans cette section, nous avons repris le modèle bulk-like développé par Edouard *et al.* (2005), pour lequel nous avons ajouté la prise en compte des phénomènes de coagulation dans les équations.

Le changement de variable est basé sur l'équation suivante :

$$\bar{n}(r,t) = \frac{N(r,t)}{n(r,t)} \tag{1.59}$$

avec $N(r,t) = n_{1p}(r,t) + n_{1m}(r,t)$

La somme des trois équations du modèle zéro-un (équation 1.5 page 15) donne un bilan sur la densité de population globale $n(r,t)$:

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial (G(r,t) n_{1p}(r,t))}{\partial r} + R_{nuc}(t)\delta(r - r_{nuc}) + R_{coag}(r,t) \tag{1.60}$$

Dans le modèle zéro-un, les particules n_{1m} sont supposées avoir une croissance nulle :

$$\frac{\partial(G(r,t)n_{1m}(r,t))}{\partial r} = 0 \tag{1.61}$$

La durée pendant laquelle une particule contient un radical monomérique (n_{1m}) est courte. En effet, une particule contenant un radical monomérique (n_{1m}) passe rapidement soit en particule contenant un radical polymérique (n_{1p}) et croît normalement, soit perd son radical (n_0) et sa croissance est nulle. Avec ce changement de variable, on fait donc l'hypothèse que si les particules contenant des radicaux monomériques (n_{1m}) ont une croissance alors ces particules sont des particules contenant des radicaux polymériques (n_{1p}).

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r}\Big(G(r,t)[n_{1p}(r,t)+n_{1m}(r,t)]\Big)+R_{nuc}(t)\delta(r-r_{nuc})+R_{coag}(r,t) \tag{1.62}$$

En combinant les équations 1.60 et 1.59 avec la relation 1.62, on obtient pour le modèle de $n(r,t)$ l'équation :

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r}\Big(G(r,t)\bar{n}(r,t)n(r,t)\Big) + R_{nuc}(t)\delta(r-r_{nuc}) + R_{coag}(r,t) \tag{1.63}$$

En dérivant l'équation 1.59 par rapport au temps, on peut écrire :

$$\frac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{N(r,t)}{n(r,t)}\right) \tag{1.64}$$

$$\frac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = \frac{n(r,t)\dfrac{\partial N(r,t)}{\partial t} - N(r,t)\dfrac{\partial n(r,t)}{dt}}{n^2(r,t)} \tag{1.65}$$

En combinant le système d'équations 1.5 et les équations 1.59 et 1.63, on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} &= \rho(r,t)[1-2\bar{n}(r,t)] + \frac{\partial}{\partial r}\left[G(r,t)\bar{n}(r,t)n(r,t)\right]\left[\frac{\bar{n}(r,t)-1}{n(r,t)}\right] \\ &-\frac{k_{des}(r,t)n_{1m}(r,t)}{n(r,t)} + \left(\frac{1-\bar{n}(r,t)}{n(r,t)}\right)\Big(R_{coag}(r,t)+R_{nuc}(r-r_{nuc})\Big)\end{aligned} \tag{1.66}$$

En utilisant l'hypothèse d'état stationnaire, pour les particules contenant un radical monomérique (n_{1m}), formulée par Crowley *et al.* (2000), on obtient une expression algébrique pour la population n_{1m} :

$$n_{1m}(r,t) = \frac{\rho_{ent-m}(r,t)n_0(r,t) + k_{tr}[M]_p n_{1p}(r,t)}{\rho(r,t) + k_{pe}[M]_p + k_{des}(r,t)} \tag{1.67}$$

En utilisant les définitions de $N(r,t)$, $n(r,t)$ et $\bar{n}(r,t)$, cette expression devient :

$$n_{1m}(r,t) = \frac{\rho_{ent-m}n(r,t)[1-\bar{n}(r,t)]}{\rho(r,t)+[M]_p(k_{pe}+k_{tr})+k_{des}(r,t)} + \frac{k_{tr}[M]_p\bar{n}(r,t)n(r,t)}{\rho(r,t)+[M]_p(k_{pe}+k_{tr})+k_{des}(r,t)} \tag{1.68}$$

En négligeant l'influence des phénomènes de coagulation sur $\bar{n}(r,t)$ (Immanuel *et al.*, 2003), le modèle bulk-like régi par la dynamique zéro-un s'écrit finalement :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial r}\Big(G(r,t)\bar{n}(r,t)n(r,t)\Big) + R_{coag}(r,t) \\ \dfrac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = \rho(r,t)\Big(1-2\bar{n}(r,t)\Big) + \dfrac{\partial}{\partial r}\Big(G(r,t)\bar{n}(r,t)n(r,t)\Big)\left(\dfrac{\bar{n}(r,t)-1}{n(r,t)}\right) \\ +k_{des}(r,t)\left(\dfrac{\rho_{ent-m}(r,t)[\bar{n}(r,t)-1]}{\rho(r,t)+[M]_p(k_{pe}+k_{tr})+k_{des}(r,t)} - \dfrac{k_{tr}[M]_p\bar{n}(r,t)}{\rho(r,t)+[M]_p(k_{pe}+k_{tr})+k_{des}(r,t)}\right) \\ \qquad\qquad \forall\ (r,t) \in [r_{nuc}, r_{max}]\times]0,t_f] \end{cases} \tag{1.69}$$

avec

$$\begin{cases} R_{coag}(r,t) = R^{+}_{coag}(r,t) - R^{-}_{coag}(r,t) \\ R^{+}_{coag}(r,t) = \displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\frac{r}{2^{1/3}}} B(r',r'',t)n(r',t)n(r'',t)\frac{r^2}{(r^3-(r')^3)^{2/3}}dr' \\ R^{-}_{coag}(r,t) = n(r,t)\displaystyle\int_{r_{nuc}}^{\infty} B(r,r',t)n(r',t)dr' \end{cases} \tag{1.70}$$

Les conditions aux frontières s'écrivent :

$$\begin{cases} n(r_{nuc},t) = \dfrac{R_{nuc}}{G(r_{nuc})},\ \forall\ t>0 \\ \bar{n}(r_{nuc},t) = 1,\ \forall\ t>0 \end{cases} \tag{1.71}$$

Les conditions initiales associées sont :

$$\begin{cases} n(r,0) = 0,\ \forall\ r \in [r_{nuc}, r_{max}] \\ \bar{n}(r,0) = 1,\ \forall\ r \in [r_{nuc}, r_{max}] \end{cases} \tag{1.72}$$

1.5 Contrôle de la distribution de la taille des particules

Le polymère est caractérisé par sa distribution de taille de particules et sa distribution de masse molaire. La masse molaire intervient principalement dans les caractéristiques mécaniques du latex, tandis que la distribution de la taille des particules affecte les propriétés rhéologiques, optiques du polymère ou encore la stabilité du latex. Pour ces raisons nous nous sommes principalement intéressés au contrôle de la distribution de la taille des particules (DTP).

Berend et Richtering (1995) étudient la rhéologie de latex monodisperses et bidisperses. Ils concluent que la viscosité dépend de la fraction du volume des petites et

grandes particules, donc du rapport entre la taille moyenne des deux populations de particules. Pour illustrer nos propos, les figures 1.5 et 1.6 schématisent grossièrement un échantillon de latex, où la DTP est respectivement monomodale et bimodale. On peut alors comprendre que la bimodalilté de la DTP influence les propriétés et la formation des films de latex (Geurts *et al.*, 1996). De plus, une DTP bimodale permet d'augmenter le taux de polymère dans le latex sans augmenter la viscosité de manière importante. De manière plus générale, les polymères sont utilisés dans la fabrication de nombreux produits. Le contrôle de la DTP, en particulier dans le cas de distributions multimodales, est donc indispensable pour obtenir des propriétés finales spécifiques notamment dans le cas des peintures et des adhésifs.

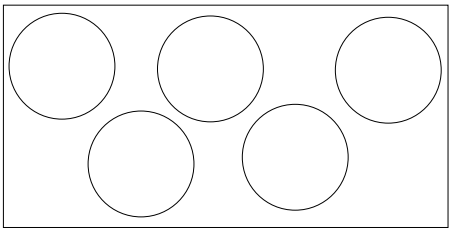


FIGURE 1.5 – Représentation de particules de polymère monodisperses

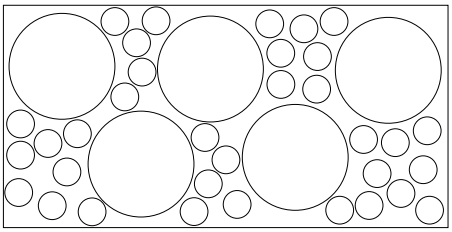


FIGURE 1.6 – Représentation de particules de polymère bidisperses

Malgré une littérature riche concernant la modélisation par bilan de population, et la résolution numérique du système dynamique résultant, les travaux sur le contrôle de la distribution de la taille des particules des procédés de polymérisation où plus globalement les procédés particulaires sont peu nombreux.

Une étude théorique de contrôlabilité pour les systèmes décrits par un bilan de population a été menée par Semino et Ray (1995a). Trois modèles distincts ont été analysés : un modèle de population humaine dynamique, ainsi que le cas des procédés de cristallisation et de polymérisation. Semino et Ray (1995b) ont détaillé l'étude du contrôle du procédé de polymérisation et ainsi pu montrer que la connaissance d'un nombre suffisant d'états dans le réacteur permettait de contrôler le système, en utilisant le débit d'alimentation en tensioactif, initiateur ou inhibiteur. Le couplage des différentes sorties contrôlées et entrées manipulées a donné lieu à la synthèse de plusieurs régulateurs mono-entrée mono-sortie de type proportionnel intégral (PI) ou proportionnel intégral dérivé (PID).

Il est possible de distinguer trois approches dans le contrôle de la DTP des procédés particulaires : batch to batch, indirect et direct.

1.5.1 Contrôle batch to batch

Une optimisation hors ligne du profil des différentes entrées est effectuée en vue de contrôler la DTP. Utiliser ces profils directement sur un pilote expérimental implique une modélisation parfaite du procédé, ce qui n'est bien entendu jamais le cas surtout pour ce type de réaction où la reproductibilité est très difficile à atteindre. Crowley *et al.* (2000) fixent une distribution cible et réussissent, en simulation, à atteindre la DTP désirée en ajustant le débit de tensioactif. Dans cette étude, un modèle théorique de polymérisation en émulsion semibatch du styrène de type zéro-un est utilisé. Immanuel et Doyle III (2002) utilisent un algorithme génétique pour le contrôle en boucle ouverte de la DTP d'un procédé de copolymérisation et proposent d'utiliser le travail effectué en boucle ouverte, pour le contrôle batch to batch. L'approche batch to batch a d'ailleurs été utilisée en polymérisation en émulsion par de nombreux auteurs (Flores-Cerillo et MacGregor, 2002; Doyle III *et al.*, 2003; Immanuel *et al.*, 2008).

En utilisant l'optimisation hors ligne des profils des différentes entrées, la méthodologie est la suivante :

1. Une réaction de type batch a lieu, les mesures sont collectées,
2. Les mesures collectées sont utilisées pour corriger les erreurs du modèle utilisé pour déterminer les entrées,
3. Une optimisation à partir du modèle corrigé est effectuée pour trouver les nouveaux profils d'entrées appliquées au batch suivant,
4. On recommence sauf dans le cas d'une correction unique à mi-parcours (Flores-Cerillo et MacGregor, 2002).

1.5.2 Contrôle indirect

Dans l'approche par contrôle indirect (inferential control en anglais), la loi de commande utilise les mesures disponibles en ligne pour contrôler une propriété du modèle où les mesures ne sont disponibles que rarement. Les travaux récents d'Abedini et Shahrokhi (2008) utilisent la mesure de tensioactif pour contrôler à l'aide d'un PID la DTP. Ce type d'approche est essentiellement utilisé à cause du manque de mesures en ligne, notamment celle de la DTP qui est difficile à obtenir en ligne.

1.5.3 Contrôle direct

Ce contrôle correspond à la commande traditionnelle en boucle fermée en automatique. La sortie commandée est mesurée et utilisée comme retour de sortie. Chiu et Christofides (1999) proposent une méthode générale pour le contrôle des procédés

particulaires modélisés par un bilan de population, en employant un système d'équations différentielles ordinaires non linéaires d'ordre réduit. Dans un premier temps, la méthode des résidus pondérés est utilisée pour obtenir les solutions du système dynamique à paramètres distribués. Un système d'ordre réduit reproduisant les dynamiques dominantes du système de grande taille obtenu par la méthode des résidus pondérés est dressé. Dans l'exemple considéré de cristallisation, le modèle est plus simplement obtenu par la méthode des moments. Une fois le système d'ordre réduit obtenu, celui-ci est utilisé dans la synthèse d'un correcteur par retour de sortie en considérant une approche par géométrie différentielle (Isidori, 1989). Une analyse des conditions qui garantissent la stabilité désirée et le suivi de la consigne du système en boucle fermée est menée. Les performances et la robustesse de ce schéma de contrôle sont vérifiées en simulation dans le cas d'un cristallisoir continu instable en boucle ouverte et apparaissent comme supérieures à celles obtenues dans le cas d'une régulation PI. Le débit d'alimentation de concentration en soluté permet d'obtenir une distribution de taille de cristaux avec le nombre total de cristaux désiré, en considérant comme sortie le moment d'ordre 0. Le contrôle du moment d'ordre 1 permet de réguler la taille moyenne des cristaux à une valeur précise.

Dans la suite des travaux initiés par Chiu et Christofides (1999) de nombreuses lois de commande ont été développées. El-Farra *et al.* (2001) proposent une loi de commande non linéaire basée sur le modèle réduit du cristallisoir. Le contrôleur non linéaire par retour d'état utilise la théorie de Lyapunov détaillé davantage dans (El-Farra et Christofides, 2001). Shi *et al.* (2006) proposent une structure de commande prédictive hybride, utilisée pour stabiliser le cristallisoir vers un état stationnaire instable en boucle ouverte. L'algorithme de commande repose sur un modèle réduit, utilisant les moments de la distribution. L'objectif de contrôle est de minimiser le volume des cristaux formés par nucléation, le moment d'ordre 3, en manipulant la température de double enveloppe, dans le cas d'un procédé batch. La structure de commande prédictive hybride développée dans (El-Farra *et al.*, 2004) est constituée d'un contrôleur prédictif et d'un contrôleur non linéaire reposant sur une fonction de Lyapunov (El-Farra *et al.*, 2001). L'idée est d'utiliser et de coupler une loi de commande non linéaire obtenue analytiquement qui achemine le système vers une région stable et une commande prédictive avec un critère d'optimisation spécifique. Christofides *et al.* (2008) donnent une vue d'ensemble des différents travaux menés, ainsi que les défis dans le contrôle à base de modèle de procédés particulaires, ne se limitant pas uniquement aux procédés de cristallisation.

Dokucu *et al.* (2008a,b) ont développé récemment différentes lois de commandes pour le contrôle de la DTP. Ces approches vont du PID à la commande prédictive non linéaire en passant par un contrôleur QDMC (quadratic dynamic matrix controller). Ces stratégies multicadences utilisent deux mesures : le taux de solide toutes les minutes et la mesure de la DTP toutes les 12 minutes. La mesure retardée est compensée par l'utilisation d'un filtre de Kalman étendu. Dans (Dokucu *et al.*, 2008b), la dynamique de la DTP est représentée par un modèle d'ordre réduit, un système de dimension finie (Chiu et Christofides, 1999). Pour contrôler entièrement

la DTP, les 10 premiers moments sont choisis comme les sorties contrôlées. Le modèle de prédiction linéaire est obtenu à partir du modèle non linéaire, en utilisant les réponses à un échelon. Le modèle linéaire est utilisé pour représenter les variations du modèle par rapport aux trajectoires nominales. Dans (Dokucu *et al.*, 2008a), la réduction de modèle est issue d'une analyse en composantes principales. L'approche de commande multi-entrées multi-sorties est sensiblement la même sur les nouvelles variables, appelées composantes principales.

Zeaiter *et al.* (2002, 2006) ont implémenté une stratégie de commande prédictive multi-entrées multi-sorties, pour le contrôle de la DTP et de la distribution de la masse molaire, en utilisant le débit de monomère et la température du réacteur comme entrées. L'algorithme utilise un modèle linéaire généré hors ligne autour de la trajectoire optimale. La DTP est contrôlée par son indice de polydispersité (particle size polydispersity index : PSPI) défini par :

$$\begin{cases} PSPI = \dfrac{\langle r^2 \rangle}{\langle r \rangle^2} \\ \langle r^2 \rangle = \dfrac{\sum_{i=1}^{N} n(i) r(i)^2}{\sum_{i=1}^{N} n(i)} \end{cases} \tag{1.73}$$

avec n la densité de la concentration des particules, r le rayon des particules et N le nombre de points de discrétisation.

1.6 Conclusion

La polymérisation en émulsion est un procédé de synthèse très utilisé dans l'industrie. La modélisation des procédés de polymérisation conduit à des modèles complexes prenant en compte de nombreux phénomènes physico-chimiques. La dynamique d'un procédé de polymérisation en émulsion est régie par un grand nombre d'équations. Dans nos travaux, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au modèle de cinétique zéro-un. Les équations à paramètres localisés sont couplées à des équations à paramètres distribués, toutes fortement non linéaires. Nous avons détaillé le modèle bulk-like, issu du modèle zéro-un obtenu par changement de variable, pour lequel nous avons ajouté la prise en compte de la coagulation. Ce modèle sera utilisé par la suite dans la synthèse de lois de commande.

La difficulté majeure dans la synthèse d'une loi de commande pour les procédés particulaires réside dans le caractère distribué des paramètres qui ne permet pas aisément la synthèse d'une loi de commande. Les méthodes de résolution pour aboutir à un système approché de dimension finie (système d'équations différentielles ordinaires) du modèle mathématique basé sur une équation de bilan de population impliquent souvent de travailler avec un système de grande taille. Comme nous l'avons vu, les lois de commande en boucle fermée utilisent souvent des modèles ré-

duits ou des modèles linéaires autour de trajectoires de fonctionnement. Par ailleurs, l'exploitation des procédés de polymérisation se déroule dans un environnement très contraint, contraintes sur les actionneurs, contraintes de sécurité, ce qui nous a implicitement conduits vers la commande prédictive.

Chapitre 2

La commande prédictive

Sommaire

2.1 Introduction 39
2.2 Généralités 39
2.2.1 Origine 39
2.2.2 Domaine d'application 40
2.3 Principes de base 43
2.3.1 Objectif de fonctionnement 43
2.3.2 Modèle 43
2.3.3 Entrées et sorties 44
2.3.4 Résolution du problème d'optimisation 45
2.3.5 Principe de fonctionnement 45
2.4 Formulation 47
2.4.1 Notations et définitions 48
2.4.2 Éléments de stabilité 50
2.5 Structure utilisée de commande prédictive 52
2.5.1 Cas des systèmes à paramètres distribués 53
2.5.2 Structure de commande prédictive par modèle interne . . 55
2.6 Méthode de résolution du problème d'optimisation . . . 61
2.6.1 Prise en compte des contraintes 62
2.6.2 Problème d'optimisation final à résoudre 67
2.6.3 Mise en oeuvre 68
2.7 Conclusion 71

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons resituer la commande prédictive dans son cadre général. Ensuite, nous introduirons les deux approches de commande retenues pour le contrôle des procédés de polymérisation en émulsion. La première est basée sur un modèle de prédiction non linéaire, la seconde sur un modèle linéaire temps variant. Ces algorithmes de commande sont développés en considérant la problématique du temps de calcul pour une implémentation en ligne.

2.2 Généralités

2.2.1 Origine

De nos jours, il existe de nombreux types de procédés à commander et incontestablement aussi, de nombreux outils mathématiques pour synthétiser une loi de commande. Il semble évident qu'aucune solution clé en main n'existe pour contrôler toute cette variété de procédés. Par le passé, le choix du type de régulation était manifestement plus restreint, il s'est étoffé au cours du siècle dernier. Au début du XXème siècle, les concepts fondateurs de la régulation proportionnelle intégrale dérivée (PID) furent dressés avec la technique pneumatique. Ce n'est qu'après 1940 et des progrès technologiques que l'utilisation industrielle de la régulation PID s'intensifia (Bennett, 2001). Ziegler et Nichols (1942), deux ingénieurs américains, proposèrent une méthode de réglage des paramètres du régulateur, méthode encore très utilisée à ce jour. Depuis cette date, de nombreux utilisateurs, ingénieurs, chercheurs ont proposé diverses pratiques et formules de réglage du PID. Malgré de nombreux travaux, aucune méthode universelle n'existe et la mise au point de nombreux régulateurs est encore établie, très souvent, manuellement par expérience. Les avancées technologiques avec l'apparition de l'électronique dans les années 1950, des amplificateurs opérationnels à base de tubes, ainsi que les premiers calculateurs analogiques transformèrent radicalement le domaine d'utilisation des régulateurs et les solutions envisageables. Dans les années 1960, l'avènement du transistor signa le début du développement des unités de calcul numérique et l'accroissement rapide de leur puissance, aboutissant sur l'apparition de nouvelles idées en Automatique. D'un point de vu théorique, les travaux de Bellman (1957) avec la commande optimale, (Kalman, 1960a,b) avec la commande linéaire quadratique gaussienne (LQG) et Propoï (1963) avec sa forme de commande basée sur un modèle marquent alors le début de la philosophie du contrôle prédictif.

Dès 1970, l'organe essentiel de la partie commande devient le microprocesseur, puis un calculateur : un microprocesseur doté de mémoire, dont les capacités de calcul vont croître exponentiellement. Le microprocesseur va élargir sérieusement les possibilités de conception de commande, d'un point de vue programmation, communication, en utilisant les outils des mathématiques appliquées. Avec la généralisation de calculateur sur les unités de production, son utilisation pour la réalisation d'un

régulateur PID mène sans conteste à sous-utiliser la ressource disponible en terme de calcul. L'industrie pétrolière séduite par l'idée d'améliorer la qualité et la quantité de produit final, est l'une des premières à investir dans l'étude de solutions alternatives à celles déjà en place.

Les travaux de (Richalet *et al.*, 1978, 1976) et (Cutler et Ramaker, 1979, 1980), issus de la recherche industrielle, constituent les publications fondatrices de la commande prédictive. Richalet *et al.* (1978) développent un algorithme d'identification et de commande (IDCOM). Cette approche utilise la réponse impulsionnelle expérimentale du système en guise de modèle. Le calcul de la commande basé sur un algorithme itératif heuristique est considéré comme le problème dual de l'identification. A la même époque, les ingénieurs de Shell ont développé leur propre commande prédictive : Dynamic Matrix Control (DMC). L'objectif du contrôleur DMC, à partir d'un modèle linéaire issu de la réponse indicielle, est de conduire la sortie du procédé au plus proche de la référence (Cutler et Ramaker, 1980). Ces démarches utilisent un modèle de comportement, mais ne tiennent pas encore compte des contraintes. Cette première génération de commande prédictive a eu un énorme impact sur la commande des procédés industriels et a permis de définir le paradigme de la commande prédictive à base de modèle.

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

La troisième génération (IDCOM-M, HEICON, SMCA, SMOC) s'attache à améliorer les algorithmes existant tout en étant capable de traiter une variété plus importante de procédés. Elle fait la distinction de plusieurs niveaux de contraintes et fournit un panel plus étendu en termes de solutions et d'objectifs.

Les produits commerciaux sont nombreux et ne cessent d'évoluer pour satisfaire les besoins industriels. La dernière génération (DMC+ et RMPCT) constitue une amélioration des solutions déjà proposées, avec une interface graphique, des possibilités d'optimisation et des méthodes d'identification plus perfectionnées. Le lecteur peut se reporter à Qin et Badgwell (2003) pour suivre la généalogie des algorithmes (figure 2.1) et pour obtenir de plus amples précisions sur les évolutions technologiques et industrielles de la commande prédictive.

2.2.2 Domaine d'application

Comme nous venons de le voir, la commande prédictive a connu dès ses débuts un développement dédié à des réalisations industrielles. Ce n'est que plus tard avec les travaux de (Clarke *et al.*, 1987a,b) sur l'algorithme Generalized Predictive

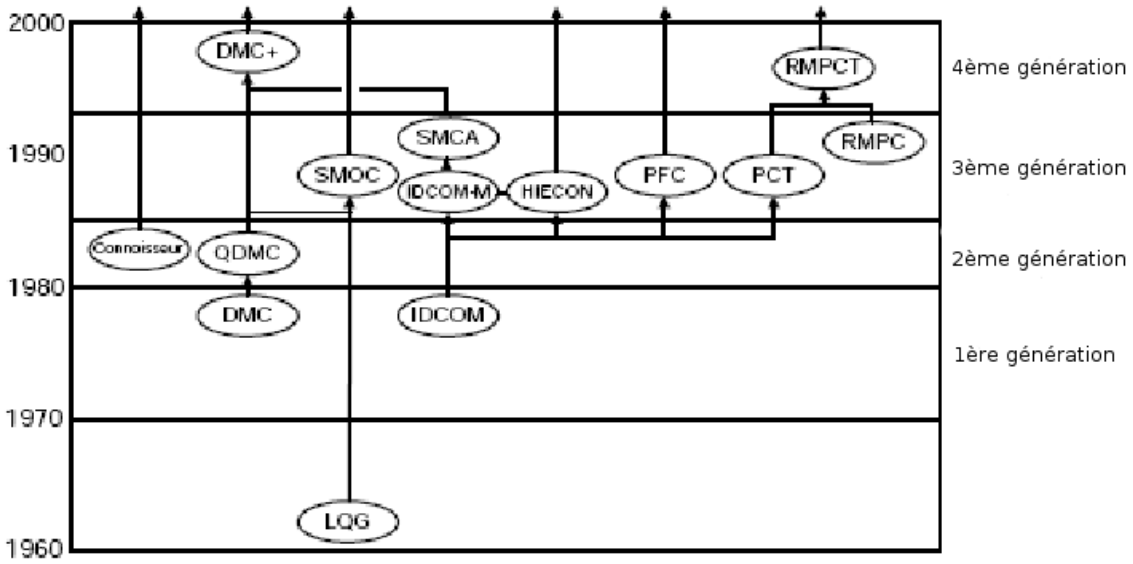


FIGURE 2.1 – Généalogie des algorithmes de commande prédictive linéaire (Qin et Badgwell, 2003)

Control (GPC), que des études théoriques ont commencé à être menées dans le milieu académique. Depuis les années 1970, la commande prédictive est très présente dans le milieu industriel et dans un large champ d'applications. Qin et Badgwell (2003) dénombrent plus de 4600 applications au total, plus du double référencées six ans auparavant dans Qin et Badgwell (1997). Cette étude recense les domaines d'utilisation par distributeurs majeurs en 1999, en approche linéaire (Tableau 2.1) et non linéaire (Tableau 2.2). Cette étude ne tient pas compte des solutions développées par les services internes de différents groupes industriels. Les auteurs de cette étude concluent que la croissance de l'utilisation de commandes de type prédictif est toujours très rapide dans la majorité des domaines, et que pour des raisons historiques ce type de commande est plus présent dans le raffinage et la pétrochimie. Malgré tout, on constate un large développement de la commande prédictive dans des domaines variés, par exemple les robots de chirurgie (Ginhoux, 2003).

Concernant les polymères, avec les tableaux 2.1 et 2.2, on constate que le nombre d'applications de commande prédictive en linéaire et non linéaire est sensiblement le même. En revanche, il représente 0,4 % du nombre d'applications total en linéaire, tandis qu'il représente 22 % du nombre d'applications total en non linéaire. On comprend aisément que l'utilisation de stratégies de commande prédictive non linéaires est en pleine croissance pour les systèmes où la commande prédictive linéaire a montré ses limites d'application. On saisit alors tout l'intérêt de développer des stratégies de commande plus adaptées à ce type de procédé où les non-linéarités doivent être prises en compte. C'est ce que nous allons étudier dans cette thèse.

Area	Aspen Technology	Honeywell Hi-Spec	Adersa	Invensys	Total	%
Raffinage	1200	480	280	25	1985	48,5
Pétrochimie	450	80	-	20	550	13,4
Chimie	100	20	3	21	144	3,5
Papier	18	50	-	-	68	1,7
Air et Gaz	-	10	-	-	10	0,2
Métallurgie	8	6	7	16	37	0,9
Alimentaire	-	-	41	10	51	1,3
Polymère	17	-	-	-	**17**	**0,4**
Cuisson	-	-	42	3	45	1,1
Aérospatial	-	-	13	-	13	0,3
Automobile	-	-	7	-	7	0,2
Autre	40	50	1045	30	1165	28,5
Total	1833	696	1438	125	4092	100

TABLEAU 2.1 – Estimation du nombre d'applications de commandes prédictives linéaires par domaine (Qin et Badgwell, 2003)

Area	Adersa	Aspen Technology	Continental Controls	DOT Products	Pavillon Technologies	Total	%
Raffinage					13	13	14
Chimie	2		15		5	22	23,7
Papier					1	1	1
Air et gaz			18			18	19,3
Alimentaire					9	9	9,7
Polymère		1		5	15	**21**	**22,6**
Autres	1	5	3			9	9,7
Total	3	6	36	5	43	93	100

TABLEAU 2.2 – Estimation du nombre d'applications de commandes prédictives non linéaires par domaine (Qin et Badgwell, 2003)

2.3 Principes de base

Toute commande en boucle fermée est déterminée avec une complexité variable à partir d'une consigne ou d'un objectif prédéfini et des variables d'état mesurées ou estimées. La commande prédictive diffère dans le sens où avec une certaine connaissance du modèle, elle envisage le comportement du procédé dans le futur en fonction des objectifs à atteindre. Richalet, dans l'ouvrage rédigé sous la direction de Boucher et Dumur (2006), présente la commande prédictive comme une démarche ouverte, une certaine philosophie avec deux points de vue :

- industriel, historiquement à l'origine poussée par le besoin de régulateur plus performant, avec prise en compte de contraintes ;
- académique, recherchant la performance, justifiée et validée par une théorie démontrée.

La stratégie de mise en oeuvre de la commande prédictive s'articule autour de quatre points clés :

1. un critère d'optimisation traduisant l'objectif de fonctionnement souhaité du procédé et éventuellement les différentes phases pour y parvenir,
2. des caractéristiques de fonctionnement sur les actionneurs et les sorties qui engendrent des contraintes,
3. un modèle mathématique de prédiction du procédé à commander,
4. une méthode de résolution du problème d'optimisation (solveur) qui permet d'obtenir la commande future à appliquer pour atteindre l'objectif établi.

2.3.1 Objectif de fonctionnement

L'utilisateur définit un (plusieurs) objectif(s) de fonctionnement qui constitue(nt) le point de départ de la problématique de commande et définit (définissent) les performances exigées du procédé en boucle fermée. La commande prédictive permet la réalisation d'un large éventail d'objectifs de fonctionnement. En effet, la formulation du critère d'optimisation offre la possibilité de traduire mathématiquement de nombreux comportements : augmentation du rendement, maximisation de la vitesse, minimisation de la consommation en matières premières ou énergétique, etc. Le critère peut se résumer assez souvent à une poursuite de trajectoire de référence de la sortie du procédé. La traduction des objectifs de contrôle du procédé conduit à la formulation mathématique d'un critère, point de départ du problème d'optimisation.

2.3.2 Modèle

Le modèle de prédiction du procédé à commander occupe une place clef dans la stratégie de commande prédictive. Il doit être capable de décrire le comportement futur du processus sous une certaine sollicitation connue de l'entrée. Le modèle peut être établi selon deux approches :

1. **Modèle de connaissance :** La compréhension des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques permet à partir de bilans (bilans de matière, d'énergie, de population d'élaborer, etc.) un modèle dit de connaissance. Il est traditionnellement régi par des équations dynamiques, souvent non linéaires aux dérivées ordinaires, voir des équations aux dérivées partielles dès lors que les évolutions temporelle et spatiale(s) sont prises en compte conjointement. La complexité de ce type de modèle est variable et dépend du degré de description du procédé. La modélisation peut prendre beaucoup de temps, mais le domaine de validité est plus large qu'avec un modèle de comportement.

2. **Modèle de comportement (entrée-sortie) :** A partir de données expérimentales d'entrée-sortie, il s'agit de choisir une représentation (fonction de transfert, réseaux de neurones, etc.) de la sortie en fonction de l'entrée et d'effectuer une identification des paramètres. Toutefois, pour être exploité en commande, il devra être dynamique pour représenter les variations du procédé au cours du temps. Le modèle obtenu est donc purement mathématique, les différents paramètres du modèle ne correspondent à aucune caractéristique physique du procédé. Cette solution paraît plus simple à mettre en œuvre, mais peut s'avérer très difficile voir laborieuse dans le cas de systèmes multivariables ou de fortes non-linéarités. Le domaine de validité est plus restreint que celui obtenu avec un modèle de connaissance.

Si la commande prédictive permet d'augmenter les exigences en terme de contrôle, c'est en partie dû au fait qu'elle fait appel explicitement au modèle du procédé, contrairement à d'autres types de commandes et notamment le PID. Le modèle fait partie intégrante de la commande prédictive et doit par conséquent susciter une attention particulière lors de sa conception. Il est nécessaire de prendre en compte certains paramètres indépendants de la modélisation qui interviennent directement dans la stratégie de commande : le temps de simulation du modèle pendant une période d'échantillonnage fait ainsi parti de ces particularités à considérer lors de la validation du modèle que l'on appelle communément "modèle de commande" ou "modèle de prédiction".

2.3.3 Entrées et sorties

Dans tout procédé, le fonctionnement est sujet à des contraintes qui peuvent être d'origines différentes. Les entrées doivent rester dans une zone de fonctionnement des contraintes physiques. Tout actionneur selon la technologie utilisée aura une plage d'utilisation limitée, une vitesse et une accélération caractéristiques. Les grandeurs mesurées ou estimées doivent rester dans une certaine zone de fonctionnement défini pour les contraintes d'activité. Elles peuvent être étroitement liées à la sécurité, la stabilité, l'objectif à atteindre en terme de produit final.

2.3.4 Résolution du problème d'optimisation

Dans la plupart des cas, le problème d'optimisation se réduit à la minimisation ou maximisation d'une certaine fonctionnelle J, appelé critère ou fonction de coût qui dépend des grandeurs du système (le vecteur d'état $x(t)$ et le vecteur de commande $u(t)$). Cette fonction sur un certain horizon de prédiction fini $T = [t_i, t_f]$ peut s'écrire sous la forme générale suivante :

$$J(x, u, t) = F(x(t_f), t_f) + \int_{t_i}^{t_f} L(x(t), u(t), t)dt, \ \forall\ t > 0 \tag{2.1}$$

avec les fonctions coûts $F(.)$ et $L(.,.)$.

L'ensemble $\mathcal{U}$ est défini par la vérification des contraintes sur les entrées et les sorties. Pour tout contrôle $u \in \mathcal{U}$, on définit le coût de la trajectoire associé $x^u(.)$ sur l'intervalle $[t_i, t_f]$.

Il en découle le problème d'optimisation sous jacent, le plus souvent la minimisation du critère qui donne la commande optimale sur l'horizon :

$$\mathbf{u} = \arg_u(\min_{u \in \mathcal{U}} J(x, u, t)) \tag{2.2}$$

La résolution de ce problème d'optimisation, avec ou sans contraintes, fait appel aux techniques des mathématiques appliquées. La commande prédictive procède de façon spécifique, cherchant à établir un projet de commandes futures $u(t)$ pris à des instants discrets k. Le problème est ouvert lorsque la forme de la suite d'arguments discrets notés $u(k)$ est laissé entièrement libre. Il est possible de restreindre la recherche à un sous domaine fonctionnel des contraintes, ou de la modifier en paramétrisant l'argument $u(t)$ comme une fonction du temps avec un nombre fini de coefficients qui sont alors les arguments à optimiser. La poursuite de l'objectif n'est pas toujours engendrée par une commande satisfaisante d'un point de vue matériel. Une commande très chahutée peut en effet entraîner une usure précoce de la chaîne d'action. Restreindre le spectre de la commande se révèle alors une solution en vue de l'implémentation de la loi de commande.

La résolution de ce problème d'optimisation (section 2.6) constitue la pierre angulaire de la commande prédictive. Cependant, il s'appuie sur le principe de base de ce type de commande : la prédiction. Le régulateur élabore un projet de commande sur un horizon futur fini, en s'efforçant de faire coïncider le comportement prédit à partir du modèle, et le comportement souhaité.

2.3.5 Principe de fonctionnement

La commande prédictive est implémentée sur un calculateur, par conséquent on considère le modèle à des instants discrets. La figure 2.2 illustre une formulation générale de l'approche utilisée par la commande prédictive dans le cas d'une poursuite

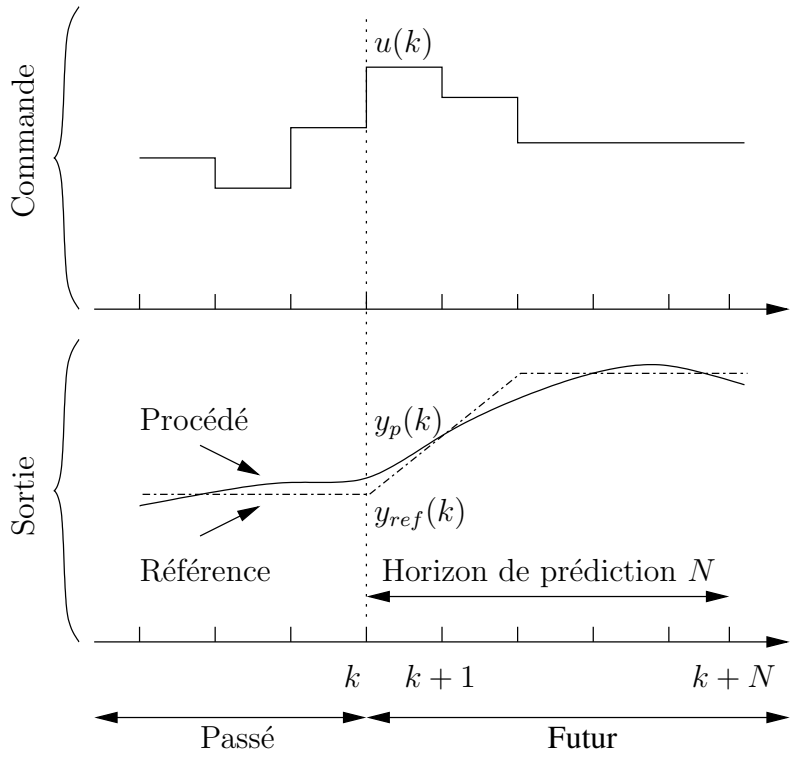


FIGURE 2.2 – Représentation temporelle d'un régulateur prédictif

de trajectoire :

1. **Prédiction du comportement du procédé sur un horizon fini** : A chaque instant k, à l'aide du modèle du procédé commandé, les sorties futures sont déterminées sur l'horizon de prédiction N. Ces prédictions à l'instant k sur l'intervalle de temps discret $[k, k+N]$ sont notées $y(k+j|k)$ avec $j = 1, ..., N$. Ces valeurs dépendent des entrées et des mesures connues jusqu'à à l'instant k et du projet de commande futur $u(k+j|k)$, $j = 0, .., N$.

2. **Détermination du projet de commande en minimisant un critère sur un horizon fini** : Les signaux de commande futurs $u(k+j|k)$, $j = 0, .., N$ sont déterminés en minimisant une certaine fonctionnelle de l'écart entre la sortie prédite $y(k+j|k)$ et le comportement souhaité $y_{ref}(k+j|k)$. La minimisation de la fonction coût est généralement obtenue par itération dans le cas des systèmes non linéaires.

3. **Envoi de la première composante du projet de commande calculé** : La commande $u(k|k)$ est appliquée au procédé et les autres valeurs de commande sont abandonnées. L'étape 1 est répétée avec les nouvelles mesures connues $y_p(k+1)$, une nouvelle séquence de commande $u(k+1+j|k+1)$, $j = 0, .., N$ est

élaborée. Les imperfections du modèle sont corrigées avec la réactualisation des erreurs entre les objectifs et les mesures. Le projet de commande est amélioré à chaque échantillon de temps et par conséquent la séquence $u(k+1+j|k+1)$, $j = 0, .., N-1$ diffèrera très certainement de $u(k+j|k)$, $j = 1, .., N$.

Le principe de la commande prédictive permet de transformer un problème d'optimisation en temps continu infini en un problème en temps discret sur un horizon fini, appelé couramment fuyant ou glissant. En résumé, cela revient à optimiser un critère de performance à chaque période d'échantillonnage sur un horizon de prédiction N dont la solution est le projet de commande. Seul le premier élément de la séquence est appliqué au temps d'échantillonnage suivant, la résolution du problème d'optimisation recommence en prenant en considération les nouvelles mesures.

On comprend que la tâche d'optimisation occupe une place primordiale dans la stratégie de commande et sa résolution va grandement dépendre de la complexité du modèle. A chaque période d'échantillonnage, la méthode d'optimisation retenue est associée à la méthode de résolution choisie du modèle du procédé sur l'horizon de prédiction. Dans le cas d'un modèle linéaire et d'une fonction coût quadratique, la solution du problème d'optimisation est simplement une fonction explicite des entrées futures et des sorties passées. La complexité du problème d'optimisation dépend du nombre de variables, de la valeur des différents horizons mais également de la présence de contraintes sur les commandes et/ou sur les sorties. Pour ces raisons, la résolution en temps réel à l'aide d'algorithmes coûteux en temps de calcul, s'avère parfois compliquée et ce malgré la constante évolution de la puissance des calculateurs.

2.4 Formulation

De nombreuses formulations de commande prédictive existent, ainsi que d'études de la stabilité s'y rapportant. L'obtention d'une solution explicite pour la commande prédictive linéaire non contrainte est possible et l'étude de la stabilité est réduite à l'étude classique d'une commande par retour d'état $u = Kx$. Cependant, les procédés chimiques et notamment les procédés de polymérisation comportant de fortes non-linéarités, les outils du monde linéaire apparaissent comme difficilement exploitables. Toute étude théorique est donc peu évidente dans le cadre de ces travaux, notre intérêt s'est inévitablement penché sur la commande prédictive non linéaire. Le choix de la formulation du problème est prépondérant et permet d'avoir des éléments de réponse sur les conditions de stabilité du schéma de commande prédictive non linéaire retenu. Cette section reprend une formulation et s'inspire fortement des notations utilisées dans la synthèse effectuée par Mayne *et al.* (2000). Par ailleurs, cette présentation a été reprise par Alamir, avec la volonté de contribuer à une certaine harmonisation des notations, dans le chapitre : *La commande prédictive non linéaire* de l'ouvrage écrit sous la direction de Boucher et Dumur (2006). Les

hypothèses de stabilité seront abordées de manière générale dans le cadre de la formulation considérée.

2.4.1 Notations et définitions

2.4.1.1 Modèle

Dans les formulations de commande prédictive, le modèle peut être : soit explicitement sous forme discrète, soit sous forme continue résolue par un solveur numérique à des temps discrets. Soit le système non linéaire à contrôler décrit par un système d'équations différentielles ordinaires continues :

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = f(x(t), u(t)) \\ y(t) = h(x(t), u(t)) \end{cases} \tag{2.3}$$

L'élaboration de la commande doit être mise en œuvre numériquement à l'aide d'un calculateur. Pour cette raison, la définition de la commande prédictive non linéaire est fréquemment énoncée dans le cas des systèmes échantillonnés. Par conséquent, on peut considérer le système 2.3 sous sa forme discrète :

$$\begin{cases} x(k+1) = f(x(k), u(k)) \\ y(k) = h(x(k), u(k)) \end{cases} \tag{2.4}$$

Dans les deux notations continue et échantillonnée, $x \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$ et $y \in \mathbb{R}^p$ sont respectivement les vecteurs d'état, de commande et de sortie du modèle. f est une application continue de $\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m$ dans $\mathbb{R}^n$ et h est une application continue de $\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m$ dans $\mathbb{R}^p$. L'indice k est associé au temps continu t discrétisé. On définit $x^u(.;(x,j))$ désignant la trajectoire de l'état partant de l'état initial $x(j)$ solution du système 2.4 au temps j sous la commande $u(.)$.

Pendant la période d'échantillonnage, la commande constante $u(k) \in \mathbb{U}$, où $\mathbb{U}$ est un ensemble convexe compact de $\mathbb{R}^m$, est appliquée au système ayant pour origine $x(k) \in \mathbb{X}$, où $\mathbb{X}$ est un ensemble convexe fermé, chaque ensemble contenant l'origine 0 dans son intérieur. L'objectif de commande est de stabiliser le système à l'origine ou en un point d'équilibre x_r pour lequel la sortie $y_r = h(x_r, u) = r$ où r est la référence constante. L'origine joue un rôle particulier dans de nombreuses formulations, elle constitue l'état souhaité.

2.4.1.2 Fonction coût

Pour tout état x, issu du système 2.4, à chaque temps d'échantillonnage k, une fonction coût associée à un profil de commande $\mathbf{u}$ s'écrit :

$$V_N(x, \mathbf{u}, k) = F(x(k+N)) + \sum_{j=k}^{k+N-1} L(x(j), u(j), k) \tag{2.5}$$

où le profil de commande est donné par :

$$\mathbf{u} = \{u(k), u(k+1), ..., u(k+N-1)\} \tag{2.6}$$

et $x(i)$ dans l'équation 2.5 désigne l'état du système à l'instant i sous l'application du profil de commande $\mathbf{u}$:

$$x(i) = x^{\mathbf{u}}(j, (x, k)) \ ; \ j \in \{k, \ldots, k+N\} \tag{2.7}$$

La pondération L du terme intégral portant sur la trajectoire est supposée satisfaire l'hypothèse technique :

$$L(x, u) \geq c(|\ (x, u)\ |)^2 \tag{2.8}$$

Cette hypothèse peut être relaxée à $L(x, u) \geq c(|\ (z, u)\ |)^2$ où $z = h(x)$, (f, h) est détectable et $L(0, 0) = 0$.

La fonction coût comporte un terme de pondération sur l'état final $x(k+N)$. Le temps final $k+N$ qui augmente suivant k se rattache à la notion d'horizon glissant. De nombreuses formulations stabilisantes imposent une contrainte finale :

$$x(k+N) \in X_f \subset \mathbb{X} \tag{2.9}$$

où X_f est un sous ensemble fermé convexe de $\mathbb{X}$.

2.4.1.3 Commande prédictive

On considère le système à l'état x à l'instant k, la fonction coût 2.5 et le profil de commande 2.6. Le problème d'optimisation s'écrit :

$$\mathcal{P}_N(x, k) : \min_{\mathbf{u}} \{V_N(x, k, \mathbf{u}) \mid \mathbf{u} \in \mathcal{U}_N(x, k)\} \tag{2.10}$$

où $\mathcal{U}_N$ est l'ensemble des profils de commandes admissibles satisfaisant les contraintes sur les entrées, les états et la contrainte terminale :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_N(x, k) : \{\mathbf{u} \in \mathbb{U}^N \subset \mathbb{R}^{Nm} \mid x^{\mathbf{u}}(k+N; (x, k)) \in X_f \\ \text{et } \forall\ j \in \{k, \ldots, k+N\},\ x^{\mathbf{u}}(j; (x, k)) \in \mathbb{X}\} \end{aligned} \tag{2.11}$$

Un minimum existe pour le problème d'optimisation généralement non convexe, si les fonctions f, L et F sont continues, l'ensemble $\mathbb{U}$ est compact, et les ensembles $\mathbb{X}$ et X_f sont fermés.

Le système 2.4 considéré et la fonction coût 2.5 associée sont invariants dans le temps. Par conséquent, toute référence à l'argument k n'est pas nécessaire et les définitions précédentes peuvent être simplifiées, en prenant comme origine du temps 0 :

$$V_N(x, \mathbf{u}) = F(x(N)) + \sum_{j=0}^{N-1} L(x(j), u(j)) \tag{2.12}$$

$$\mathcal{P}_N(x, k) : \min_{\mathbf{u}} \{V_N(x, \mathbf{u}) \mid \mathbf{u} \in \mathcal{U}_N(x)\} \tag{2.13}$$

$$\mathcal{U}_N(x, k) := \mathcal{U}_N(x, 0) \tag{2.14}$$

Pour un état x à un instant quelconque, la solution du problème d'optimisation $\mathcal{P}_N(x)$ est donnée par la séquence suivante :

$$\mathbf{u}_N^0(x) = (u^0(0; x)\ u^0(1; x)\ \ldots\ u^0(N-1; x)) \tag{2.15}$$

relié à la trajectoire optimale de l'état :

$$x_N^0(x) = (x^0(0; x)\ x^0(1; x)\ \ldots\ x^0(N; x)) \tag{2.16}$$

conduisant à la valeur optimale :

$$V_N^0(x) = V_N(x, u_N^0(x)) \tag{2.17}$$

La première composante $u^0(0; x)$ de la séquence optimale $u_N^0(x)$ est appliquée au procédé durant la période d'échantillonnage correspondante $[k,\ k+1]$. Le retour d'état implicite, représentant la loi de commande prédictive, indépendant du temps s'écrit :

$$\kappa_N(x) := u^0(0; x) \tag{2.18}$$

Le suffixe N est employé dans les notations pour rappeler que le problème est résolu sur un horizon fini.

2.4.2 Éléments de stabilité

Dans le cas d'une réaction en temps fini, la stabilité ne pose pas problème. Elle est présentée dans un souci de complétude. Les conditions nécessaires de stabilité dans le cadre de la commande prédictive sont bien posées dans la littérature existante (Mayne *et al.*, 2000). De nouvelles formulations continuent d'être exposées dans le cas de problèmes spécifiques.

Les formulations de commande prédictive stabilisantes varient dans le choix adapté de différents éléments :

– la longueur de l'horizon de prédiction N,

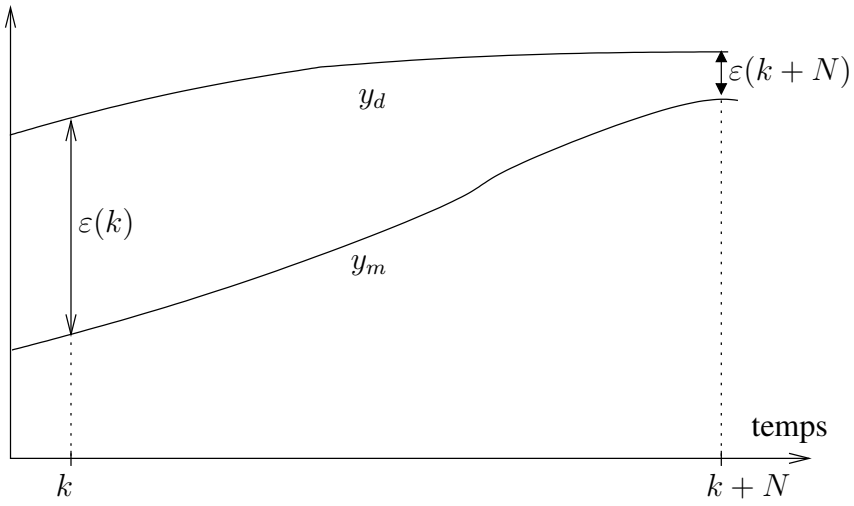


FIGURE 2.3 – Contrainte terminale relaxée

– les fonctions coûts L(.,.) et F(.)
– l'ensemble final X_f.

Ces formulations sont traditionnellement utilisées dans le cas de la régulation ou de la poursuite de trajectoire. Cependant, les preuves de stabilité s'appuient sur des hypothèses fortes : contrainte terminale égalitaire, mode dual, horizon quasi infini, et de manière plus générale sur une notion de commandabilité exacte en temps fini difficilement réalisable en pratique. L'étude de la stabilité a été démontrée dans la littérature, où il a clairement été souligné la nécessité de définir une contrainte finale égalitaire ou tout au moins un terme de pondération finale dans le critère, ou encore d'utiliser un horizon de prédiction infini (Findeisen et Allgower, 2002; Mayne *et al.*, 2000; Alamir et Bornard, 1994, 1995). Cet aspect de la formulation du problème de commande ne prend pas en compte le caractère glissant de l'approche de commande prédictive. Courtial (1996) a tenté d'introduire des hypothèses moins restrictives, s'adaptant mieux aux cas réels et au caractère glissant de l'approche. Dans le cadre de la poursuite d'une consigne, cet auteur a proposé de relaxer cette contrainte qualitativement et quantitativement en faisant l'hypothèse suivante :

Hypothèse 2.1 *Pour une trajectoire de référence x_r fixée, il existe N tel que :*

$$\| y_d(k+N(x_r)) - y_m(k+N(x_r)) \| \leq \| y_d(k) - y_m(k) \| \tag{2.19}$$

La figure 2.3 illustre l'hypothèse 2.1. A un instant k donné, il existe un N tel que la sortie du modèle (y_m) s'approche au mieux de la trajectoire désirée (y_d).

Du point de vue de la stabilité, il est intéressant de choisir un horizon de prédiction long. En revanche pour l'optimisation en ligne et le temps de calcul, il est préférable (voir indispensable) de réduire celui-ci. Il faut souligner que la convergence de l'algorithme d'optimisation est une condition nécessaire à la stabilité de la

commande (trouver une solution optimale au problème dans le temps imparti). La stabilité est sensible à la résolution du problème d'optimisation et par conséquent : à la fonction coût et au choix des pondérations, à l'ajout de contraintes, aux paramètres de l'algorithme (horizon de prédiction, conditions d'arrêt...), aux incertitudes du modèle de commande et aux perturbations qu'il est nécessairement difficile de prendre en compte dans la prédiction.

Ces considérations nous renvoient à deux problèmes : la faisabilité et la robustesse. Tout d'abord, étudier la faisabilité nous ramène à réfléchir à l'existence ou non de solution au problème d'optimisation sous contraintes qui traduit l'objectif de commande. Ce sujet est souvent traité conjointement à l'étude de la stabilité, car l'infaisabilité est généralement précurseur de l'instabilité. L'ensemble admissible défini par le jeu de contraintes peut être vide au départ ou passer pendant un instant dans un ensemble vide.

Les raisons principales provoquant ce phénomène d'infaisabilité en pratique sont les suivantes :

- Le mauvais choix des paramètres de l'algorithme d'optimisation engendre un problème d'optimisation mal défini.
- Les objectifs de commande sont incompatibles avec les contraintes : la référence n'est pas atteignable compte tenu des contraintes.
- Le comportement du modèle de commande et celui du procédé diffèrent de manière trop importante.
- Une perturbation extérieure agit sur le procédé. Ce signal de perturbation est non mesuré ou tout au moins sa dynamique est inconnue.

Les causes d'infaisabilité sont donc nombreuses et variées, les deux dernières listées ci-dessus prennent en considération les incertitudes de modèle et les perturbations, en d'autres termes les erreurs de prédiction. Celles-ci renvoient donc au problème de robustesse. Si le système est soumis à une incertitude non prise en compte dans l'étape de prédiction (ce qui est généralement le cas des perturbations), ceci conduit à une erreur de prédiction qui peut grandement influer sur la loi de commande. Par ailleurs, la formulation prédictive n'est pas des plus appropriée à l'analyse de la robustesse. Les travaux effectués sur la robustesse dans le cadre de commande prédictive non linéaire utilisent des hypothèses restrictives sur le signal de perturbation ou sur des informations portant sur les perturbations (Boucher et Dumur, 2006).

2.5 Structure utilisée de commande prédictive

Les équations aux dérivées partielles considérées dans nos travaux sont de type hyperbolique non stationnaire. Les solutions analytiques pour les systèmes à paramètres distribués issus de la modélisation physico-chimique ne sont pas triviales et font fréquemment appel à des hypothèses simplificatrices. Besson *et al.* (2007)

utilisent une vitesse de croissance simplifiée, fonction du rayon des particules et du temps, afin d'obtenir une solution explicite dans le cas de la pseudo-homopolymérisation de l'acrylate de butyl.

Notre contribution se situe dans le cadre des méthodes indirectes et plus précisément sur la commande prédictive non linéaire. L'objectif de cette section est de proposer des stratégies de commande prédictive pour les systèmes dont la dynamique est régie par des équations aux dérivées partielles.

2.5.1 Cas des systèmes à paramètres distribués

2.5.1.1 Méthodes directes et indirectes

Les systèmes à paramètres distribués sont des systèmes décrits par des équations aux dérivées partielles, parfois couplées à des équations aux dérivées ordinaires ou des équations algébriques. Les variables de temps et d'espaces sont indépendantes, l'espace pouvant être modélisé par une, ou plusieurs dimensions. Les espaces sont alors de dimension infinie.

L'étude de ces systèmes d'un point de vue théorie du contrôle peut être menée de deux manières :

- une méthode directe lors de laquelle la synthèse est établie sur le système de dimension infinie. Ces études sont souvent uniquement menées dans un cadre théorique, peu de résultats sont appliqués sur procédé expérimental. Le recours aux méthodes numériques d'approximation est requis lors de la validation en simulation ou sur le procédé réel.
- une méthode indirecte pour laquelle le système est ramené à l'aide d'une discrétisation (en espace, voir en espace et en temps) à un système de dimension finie. La théorie du contrôle en dimension finie peut être alors utilisée. Dans les deux cas une discrétisation est nécessaire pour une implémentation sur un procédé.

Les études théoriques basées sur un modèle de dimension infinie se focalisent sur l'existence et l'unicité de la solution au problème de commande basé sur ce modèle (Guo *et al.*, 2008). Dans une récente étude établie avec une méthode de type directe, Zong (2008) étudie le contrôle optimal d'un système aux équations différentielles partielles de type parabolique-elliptique et démontre l'existence d'une solution optimale. La résolution numérique n'est pas encore etablie, ce qui laisse en suspens la question de l'implémentation sur un procédé. Ito et Kunish (2002) s'intéressent à la commande à horizon glissant de systèmes de dimension infinie et leurs stabilisations par fonctions de Lyapunov comme coût final. Les équations de Navier-Stockes, les équations des ondes semi-linéaires, et un modèle de réaction-diffusion sont traités comme exemples. Le champ d'application de ce type de commande avec synthèse en dimension infinie est encore restreint.

En outre, les méthodes directes et les applications de lois de commande synthétisées sur le système discrétisé spatialement sont plus nombreuses. Dubljevic et Christofides (2006) décomposent le système en un sous-système de dimension finie (lent) couplé à un sous-système de dimension infinie (rapide). Christofides *et al.* (2008) donnent une vue d'ensemble des méthodes récentes développées dans le cadre de la commande basée sur un modèle d'équations aux dérivées partielles. Dans la section 1.5 page 30, nous nous sommes plus particulièrement interessés au contrôle de la taille des particules.

2.5.1.2 Méthodes numériques de résolution du modèle

Le choix de la commande prédictive pour les systèmes de dimension infinie implique forcément le recours à une méthode de résolution numérique. La résolution, à l'aide d'un calculateur, d'un problème défini sur un domaine continu pour l'espace et le temps est impossible sans qu'il soit transformé en un nombre fini d'inconnues.

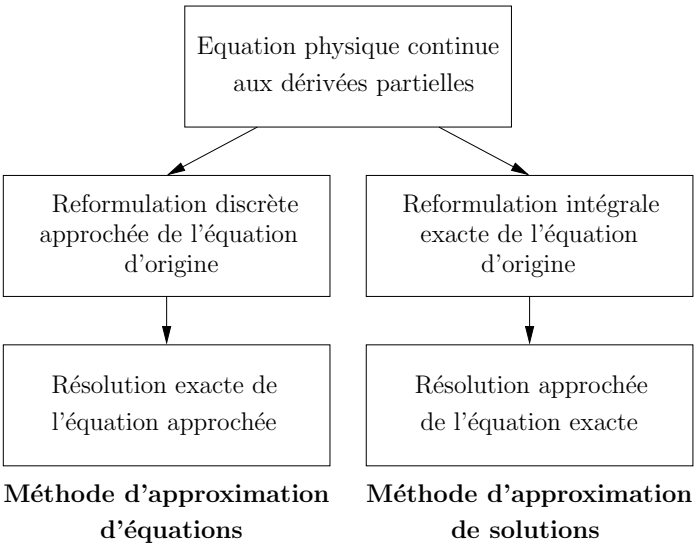


FIGURE 2.4 – Classification des méthodes de résolution numérique Pourhiet (1988)

Les méthodes de résolution des équations aux dérivées partielles sont généralement classés en deux grandes familles radicalement opposées dans leurs principes (Figure 2.4). La première famille est basée sur les équations continues discrétisées et résolues de proche en proche. L'opérateur différentiel est exprimé en un point en fonction des inconnues aux points voisins, on parle de méthode d'approximation d'équations ou aux différences finies. La seconde regroupe les méthodes qui traitent le problème non pas par les équations approchées, mais directement par une approximation de la solution. Nous avons eu l'occasion d'exploiter la méthode des collocations orthogonales qui fait partie de cette classe de méthode, le système discrétisé obtenu est dépourvu de toute signification physique. Nous avons préféré opter pour la méthode des différences finies qui possède l'avantage de préserver la

structure du système, identique quelque soit le nombre de points de discrétisation, seul l'opérateur discrétisé est approché.

2.5.2 Structure de commande prédictive par modèle interne

2.5.2.1 Problème général d'optimisation

La structure de commande par modèle interne est répandue pour le contrôle des systèmes de dimension finie pour ses propriétés de robustesse envers les incertitudes du modèle et les perturbations, liées à sa structure et son action intégrale. Comme le montre son schéma de base (Figure 2.5), la commande est non seulement appliquée au procédé, mais à son modèle. Dans le cas précis de la commande prédictive, la sortie du modèle (y_m) est utilisée pour prédire le comportement futur du procédé (y_p) sur l'horizon de prédiction, en tenant compte de l'écart (e) entre le procédé et le modèle.

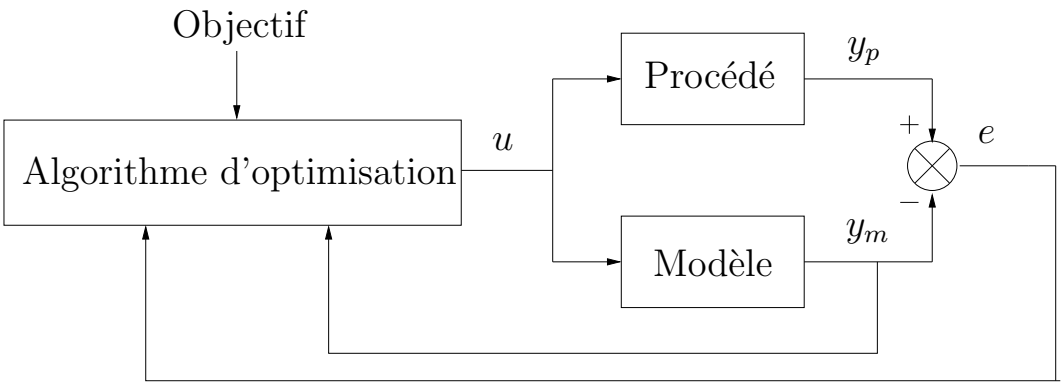


FIGURE 2.5 – Structure de commande prédictive par modèle interne

La commande prédictive se base sur la connaissance à priori du procédé par l'intermédiaire d'un modèle plus ou moins précis. Le modèle doit être correct au niveau des tendances vis-à-vis du procédé et traduire quantitativement le comportement du procédé. Ainsi, le modèle qui représente l'élément essentiel de la structure de commande, peut assurer la prédiction de l'évolution des sorties.

Reconsidérons le cas de la poursuite de trajectoire (Figure 2.2 page 46), pour laquelle nous introduisons la notion d'horizon de commande représenté figure 2.6. La recherche du profil de commandes futures se fait sur l'horizon de commande N_c afin de diminuer la charge de calcul, les entrées sont prises constantes sur le reste de l'intervalle de prédiction. Afin de bien distinguer horizon de prédiction et de commande, nous utiliserons désormais dans la formulation complète de la commande prédictive les notations N_p pour l'horizon de prédiction et N_c pour l'horizon de commande.

En utilisant l'hypothèse 2.1 (page 51) et les horizons de prédiction N_p et de

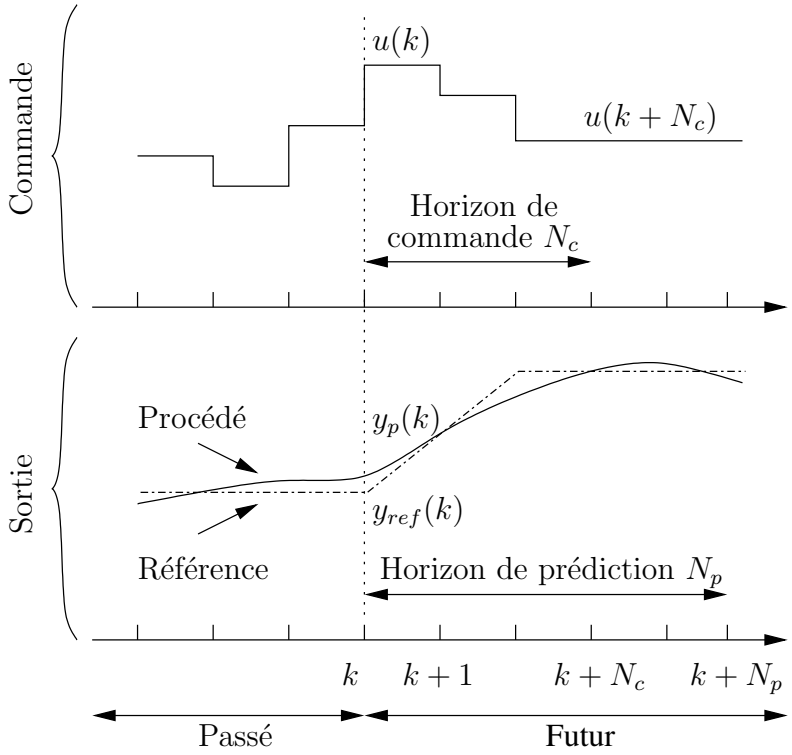


FIGURE 2.6 – Poursuite de trajectoire par commande prédictive

commande N_c, la formulation de la commande prédictive établie (section 2.4.1) peut s'écrire via la fonction coût J :

$$J(\mathbf{u}) = \sum_{j=k}^{k+N_p} L(y_p(j), u(j)) \tag{2.20}$$

où la séquence de commande à déterminer est donné par :

$$\mathbf{u} = \{u(k), u(k+1), ..., u(k+N_c-1)\} \tag{2.21}$$

Les commandes à appliquer sur la fin de l'horizon de prédiction étant (Figure 2.6) :

$$u(j) = u(k+N_c), \quad \forall\, j \in \{k+N_c+1, \ldots, k+N_p\} \tag{2.22}$$

Le problème d'optimisation s'écrit alors :

$$\mathcal{P}_N : \min_{\mathbf{u}} \{J(\mathbf{u}) \mid \mathbf{u} \in \mathcal{U}_N\} \tag{2.23}$$

où $\mathcal{U}_N$ est l'ensemble des profils de commandes admissibles satisfaisant les contraintes

sur les entrées et les sorties. Ces contraintes peuvent s'exprimer sous la forme :

$$\begin{cases} c_i\left(y_p(j), u(j)\right) \leq 0 \\ j \in \{k, \ldots, k + N_c - 1\} \\ i \in \{1, \ldots, n_{ct}\} \end{cases} \tag{2.24}$$

avec n_{ct} le nombre total de contraintes.

La structure de commande par modèle interne et le problème d'optimisation formulé ci-dessus, nous amènent à énoncer les hypothèses suivantes :

Hypothèse 2.2 *La fonction L intervenant dans la définition de la fonction coût J est de forme quadratique sur les fonctions de sortie.*

Hypothèse 2.3 *Les fonctions de contraintes c_i sont continûment différentiables.*

Hypothèse 2.4 *Les variables intervenant dans l'évolution de la fonction coût sont soit directement mesurées, soit estimées.*

Hypothèse 2.5 *Le comportement de référence est connu sur l'horizon de prédiction.*

Hypothèse 2.6 *Sur l'horizon de prédiction N_p, le vecteur d'écart $e(j)$ existant entre les sorties du procédé et celles du modèle est pris constant et égal à la dernière valeur disponible $e(k)$. Cette valeur est mise à jour à chaque instant k avec les mesures disponibles.*

La structure présentée dans la figure 2.5 permet d'écrire la sortie à l'instant k :

$$y_p(k) = y_m(k) + e(k) \tag{2.25}$$

L'erreur étant supposée constante sur l'horizon de prédiction, cette relation est valable aux instants futurs j. Le problème 2.23 peut être résolu numériquement grâce à la relation 2.25.

Le critère 2.20 devient :

$$J(\mathbf{u}) = \sum_{j=k}^{k+N_p} L(y_m(j), e(k), u(j)) \tag{2.26}$$

formulation sous sa forme générale faisant intervenir le modèle (y_m) et le retour de sortie $(e(k))$.

2.5.2.2 Structure de commande prédictive par modèle interne non linéaire

Pour illustrer la stratégie de la commande prédictive, on s'intéresse au problème de poursuite de trajectoire, symbolisé par la figure 2.6. Dans le cas de la poursuite de trajectoire, l'objectif de commande est de minimiser l'erreur entre la trajectoire de référence y_{ref} et la sortie du procédé sur l'horizon de prédiction N_p.

Dans le cas multivariable, le critère d'optimisation 2.20 s'écrit dans le cas d'une poursuite de trajectoire :

$$J(\mathbf{u}) = \sum_{j=k}^{k+N_p} [y_{ref}(j) - y_p(j)]^T Q [y_{ref}(j) - y_p(j)] \tag{2.27}$$

avec Q, la matrice de pondération, une matrice définie positive. Cette matrice peut être la matrice identité si les sorties sont de même nature et que l'on donne la même priorité au contrôle des différentes sorties.

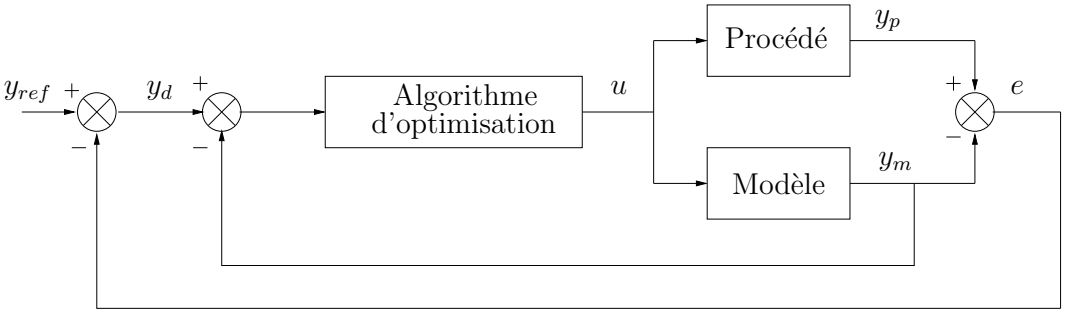


FIGURE 2.7 – Structure de commande prédictive par modèle interne pour un problème de poursuite de trajectoire

La structure de commande par modèle interne (Figure 2.5) pour la poursuite de trajectoire peut être représentée par le schéma de la figure 2.7.

En utilisant la relation 2.25, la fonction coût 2.27 prend alors la forme :

$$J(\mathbf{u}) = \sum_{j=k}^{k+N_p} [y_{ref}(j) - e(k) - y_m(j)]^T Q [y_{ref}(j) - e(k) - y_m(j)] \tag{2.28}$$

2.5.2.3 Structure de commande prédictive par modèle interne linéaire temps variant

La réalisation d'une loi de commande prédictive pour un système d'équations non linéaires de taille importante est possible, mais sa résolution en ligne reste critique. Dufour (2000) et Dufour *et al.* (2003) proposent une modification de la structure

précédente pour faciliter la mise en œuvre de la commande. En effet, cette approche est utilisée pour réduire le temps de calcul, qui peut s'avérer critique dans le cas des systèmes à paramètres distribués qui nécessitent le plus souvent un temps de calcul important. Cette stratégie visant à diminuer le temps de calcul peut bien entendu être utilisée dans le cas de système de dimension finie, puisqu'elle est basée sur un modèle de contrôle non linéaire à paramètres localisés obtenu par discrétisation du système d'équations aux dérivées partielles. L'idée consiste à supposer que la variation vers un comportement désiré peut être décrite par une linéarisation du modèle initial autour d'un fonctionnement nominal.

Soit le système non linéaire à contrôler décrit par un système d'équations différentielles continues :

$$(S_{NL}) \begin{cases} \dot{x}_m(t) = f(x_m(t), u(t)) \\ y_m(t) = h(x_m(t), u(t)) \end{cases} \tag{2.29}$$

où $x_m \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$ et $y_m \in \mathbb{R}^p$ sont respectivement les vecteurs d'état, de commande et de sortie du modèle.

La résolution du système non linéaire est traitée en deux étapes (Figure 2.8) :
- la détermination hors ligne d'un **comportement nominal** en tenant compte des objectifs et des contraintes ; c'est la résolution hors ligne (S_0) du système non linéaire (S_{NL}) pour une trajectoire nominale définie par le triplet (u_0,x_0,y_0).
- la mise en place d'un **modèle linéaire qui décrit les variations** en ligne du modèle par rapport au comportement nominal. Le système linéarisé est déterminé autour du fonctionnement nominal (u_0,x_0,y_0). Le modèle de commande utilise conjointement le système non linéaire déterminé hors ligne (S_0) et le système linéaire temps variant (S_{LTV}) intégré en ligne.

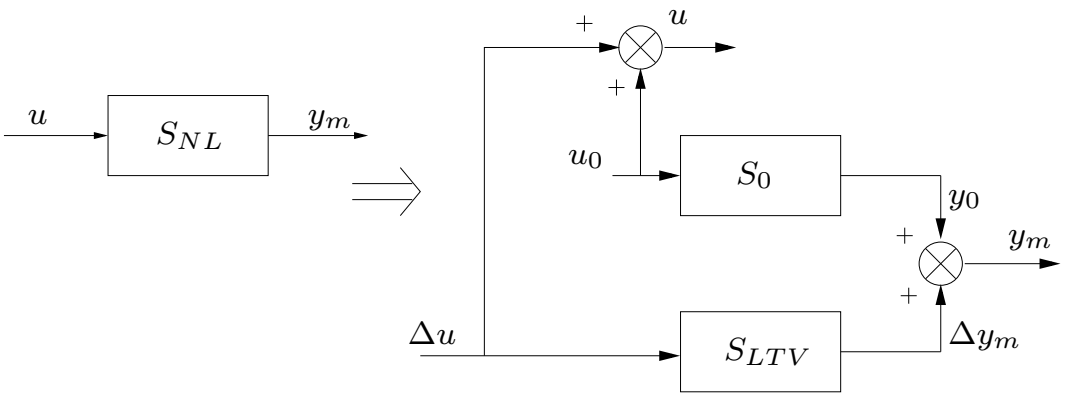


FIGURE 2.8 – Linéarisation autour d'un fonctionnement nominal

Hypothèse 2.7 *Pour un système non linéaire (S_{NL}), on suppose qu'il existe un triplet (u_0,x_0,y_0) vérifiant le modèle (S_0) considéré, et cela pour toute condition initiale.*

Définition 2.1 *Modèle linéarisé temps variant (S_{LTV})*

Soit le comportement nominal défini par le triplet $(x_0(t), u_0(t), y_0(t))$:

$$\begin{cases} u_0(t) = u(t) - \Delta u(t) \\ x_0(t) = x_m(t) - \Delta x_m(t) \\ y_0(t) = y_m(t) - \Delta y_m(t) \end{cases} \tag{2.30}$$

avec $\Delta x_m \in \mathbb{R}^n$, $\Delta u \in \mathbb{R}^m$, $\Delta y_m \in \mathbb{R}^p$.
Au voisinage du comportement nominal $(x_0(t), u_0(t), y_0(t))$, une approximation de l'évolution du système est effectuée en utilisant un développement en série de Taylor à l'ordre 1 des fonctions non linéaires f et h.
Le modèle linéarisé temps variant (S_{LTV}) est donné par :

$$\begin{cases} \Delta\dot{x}_m(t) = \left.\dfrac{\partial f}{\partial x_m}\right|_{(x_0,u_0)} \Delta x_m(t) + \left.\dfrac{\partial f}{\partial u}\right|_{(x_0,u_0)} \Delta u(t) \\ \Delta y_m(t) = \left.\dfrac{\partial h}{\partial x_m}\right|_{(x_0,u_0)} \Delta x_m(t) + \left.\dfrac{\partial h}{\partial u}\right|_{(x_0,u_0)} \Delta u(t) \end{cases} \tag{2.31}$$

avec $\Delta x_m(t) = x_m(t) - x_0(t)$ et $\Delta u(t) = u(t) - u_0(t)$.

Toutes les grandeurs dépendent à priori du temps puisque le triplet ($u_0(t)$, $x_0(t)$, $y_0(t)$) décrit une trajectoire du système. Le modèle linéaire temps variant (S_{LTV}) peut s'écrire sous la forme :

$$(S_{LTV}) \begin{cases} \Delta\dot{x}_m(t) = \underline{A}(t)\Delta x_m(t) + \underline{B}(t)\Delta u(t) \\ \Delta y_m(t) = \underline{C}(t)\Delta x_m(t) + \underline{D}(t)\Delta u(t) \end{cases} \tag{2.32}$$

avec les matrices temps variant $\underline{A}(t)$ $(n\times n)$, $\underline{B}(t)$ $(n\times m)$, $\underline{C}(t)$ $(p\times n)$ et $\underline{D}(t)$ $(p\times m)$.

La formulation générale du critère 2.26 devient dans le cas d'un modèle de commande linéaire temps variant :

$$J(\mathbf{\Delta u}) = \sum_{j=k}^{k+N_p} L(\Delta y_m(j), e(k), \Delta u(j)) \tag{2.33}$$

où la séquence de commande à déterminer est donné par :

$$\mathbf{\Delta u} = \{\Delta u(k), u(k+1), ..., \Delta u(k+N_c-1)\} \tag{2.34}$$

Les commandes à appliquer sur la fin de l'horizon de prédiction sont :

$$\Delta u(j) = \Delta u(k + N_c), \quad \forall\, j \in \{k + N_c + 1, \ldots, k + N_p\} \tag{2.35}$$

En revenant à l'exemple de poursuite de trajectoire (Figure 2.7), la structure de commande après linéarisation du modèle interne est explicitée par la figure 2.9.

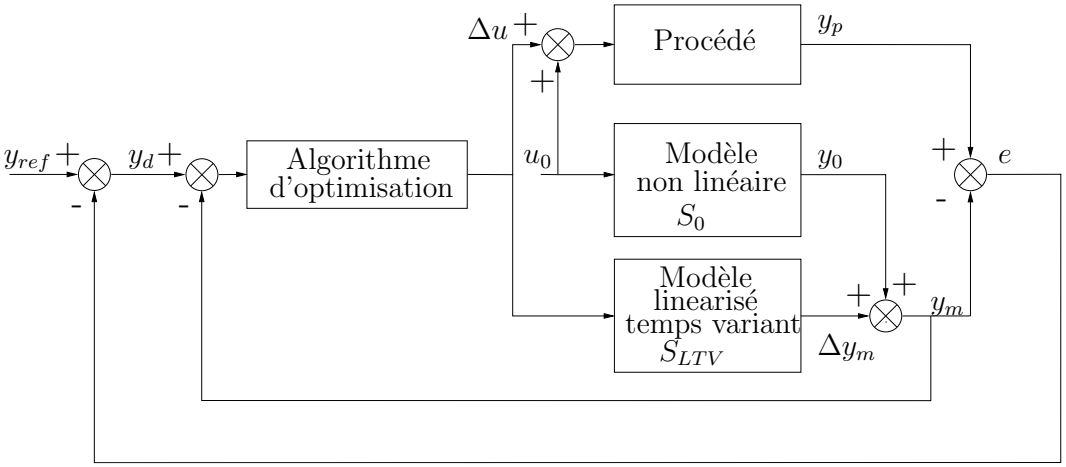


FIGURE 2.9 – Structure de commande prédictive avec linéarisation du modèle

La fonction coût 2.33 prend alors la forme suivante :

$$J(\mathbf{\Delta u}) = \sum_{j=k+1}^{k+N_p} [y_{ref}(j) - e(k) - (y_0(j) + \Delta y_m(j))]^T Q [y_{ref}(j) - e(k) - (y_0(j) + \Delta y_m(j))] \tag{2.36}$$

2.6 Méthode de résolution du problème d'optimisation

Nous avons présenté deux stratégies de commande prédictive, une basée sur un modèle non linéaire et l'autre sur un modèle linéarisé autour d'un fonctionnement nominal, soucieux de la problématique liée au temps de calcul. Le problème d'optimisation est dorénavant posé, reste à définir la prise en compte des contraintes et une méthode de résolution adaptée. Le choix de la méthode de résolution et la prise en compte des contraintes sont étroitement liés.

Le problème d'optimisation est résolu la plupart du temps de manière itérative, les solutions explicites étant assez peu fréquentes. Il existe beaucoup d'algorithmes d'optimisation adaptés à différentes applications, mais là aussi il n'existe pas un

algorithme universel. La place occupée par l'algorithme d'optimisation dans la commande prédictive est centrale, par conséquent son choix doit être réfléchi. Ce choix est fondamental, il peut influencer la réussite, et le temps de résolution dans la recherche de la solution optimale.

La classe d'optimisation stochastique, et son caractère aléatoire, n'est pas la plus appropriée à notre problème de commande prédictive. L'optimisation stochastique nécessite de nombreuses itérations couteuses en temps, l'interruption de l'algorithme ne garantit pas une solution optimale respectant les contraintes du problème d'optimisation. Au contraire, l'optimisation déterministe, dans le cas des méthodes primales, opère directement sur le problème donné. La séquence de solutions engendrée assure la décroissance de la fonction à minimiser, l'avantage est considérable. La solution approchée vérifie les contraintes si l'on interrompt le processus itératif. Par opposition, les méthodes duales, tout comme les méthodes stochastiques procurent une solution primale qu'en fin de convergence (Minoux, 1983; Fletcher, 1987).

2.6.1 Prise en compte des contraintes

En prenant en considération les spécificités des problèmes que nous traitons dans le cadre de la polymérisation, nous sommes amenés à respecter deux types de contraintes (Qin et Badgwell, 2003) :

1. les contraintes sur les entrées : des contraintes "dures" qui ne doivent en aucun cas être violées,
2. les contraintes sur les sorties : des contraintes "douces" qui peuvent ne pas être respectées à chaque instant.

Afin de simplifier l'écriture, on considère l'écriture du problème d'optimisation 2.37 contraint sur l'argument Θ. Les contraintes appartiennent à $\mathbf{R}$, où $\mathbf{R}$ définit un sous espace de $\mathbb{R}$.

$$\begin{cases} \min\limits_{\Theta} J(\Theta) \\ \Theta \in \mathbf{R} \end{cases} \tag{2.37}$$

2.6.1.1 Contraintes sur les entrées

La méthode des changements de variables est une méthode simple pour se ramener à un problème d'optimisation non contraint (Minoux, 1983). Soit $\Theta \in \mathbb{R}$ contraint en amplitude :

$$\Theta_{min} \leq \Theta \leq \Theta_{max} \tag{2.38}$$

La transformation suivante permet de remplacer Θ par une variable non contrainte θ :

$$\Theta = \Theta_{min} + (\Theta_{max} - \Theta_{min}) \sin^2(\theta) \tag{2.39}$$

Dufour (2000) utilise la fonction 2.40 qui présente l'avantage d'être univoque, utilisable pour des contraintes amplitudes :

$$\Theta = g_{moy} + g_{amp} \tanh\left[\frac{\theta - g_{moy}}{g_{amp}}\right] \tag{2.40}$$

avec

$$\begin{cases} g_{moy} = \dfrac{\Theta_{max} + \Theta_{min}}{2} \\ g_{amp} = \dfrac{\Theta_{max} - \Theta_{min}}{2} \end{cases} \tag{2.41}$$

Ce choix particulier de g_{moy} et g_{amp} permet d'obtenir l'approximation $\Theta = \theta$ lorsque la variable Θ est proche de la valeur de g_{moy}. Autour de ce point, la fonction choisie se comporte de manière linéaire.

Le problème d'optimisation contraint 2.37 est transformé en un problème non contraint sur θ s'écrit :

$$\begin{cases} \min\limits_{\theta} J(g(\theta)) \\ \theta \in \mathbb{R} \end{cases} \tag{2.42}$$

Dans le cadre de notre approche de commande prédictive, nous utilisons cette transformation pour les contraintes sur la commande ($u \in \mathbb{R}$) sur :

– l'amplitude :

$$u_{min} \leq u(j) \leq u_{max},\ j \in \{k, \ldots, k + N_c - 1\} \tag{2.43}$$

– la vitesse de variation :

$$\Delta u_{min} \leq \frac{u(j) - u(j-1)}{T_e} \leq \Delta u_{max}\ j \in \{k, \ldots, k + N_c - 1\} \tag{2.44}$$

avec T_e : la période d'échantillonnage.

Hypothèse 2.8 *Afin de réduire le temps de calcul en ligne, l'horizon de commande (N_c) est pris égal à 1. La séquence de commande à déterminer devient $u = u(k)$ dans le cas d'un modèle non linéaire (relation 2.21 page 56) et $\Delta u = \Delta u(k)$ dans le cas d'un modèle linéaire temps variant (relation 2.34 page 60).*

En utilisant la transformation hyperbolique 2.40, on obtient :

– dans le cas de contraintes portant uniquement sur l'amplitude :

$$\begin{cases} u(k) = g(p(k)) = g_{moy} + g_{amp} \tanh\left[\dfrac{p(k) - g_{moy}}{g_{amp}}\right] \\ p(k) \in \mathbb{R} \\ g_{moy} = \dfrac{u_{max} + u_{min}}{2} \\ g_{amp} = \dfrac{u_{max} - u_{min}}{2} \end{cases} \tag{2.45}$$

– dans le cas de contraintes portant uniquement sur la vitesse :

$$\begin{cases} u(k) = g(p(k)) = g_{moy} + g_{amp} \tanh\left[\dfrac{p(k) - g_{moy}}{g_{amp}}\right] \\ p(k) \in \mathbb{R} \\ g_{moy} = u(k-1) + \dfrac{T_e(\Delta u_{max} + \Delta u_{min})}{2} \\ g_{amp} = \dfrac{T_e(\Delta u_{max} - \Delta u_{min})}{2} \end{cases} \tag{2.46}$$

– dans le cas de contraintes portant conjointement sur l'amplitude et la vitesse (Figure 2.10) :

$$\begin{cases} u(k) = g(p(k)) = g_{moy} + g_{amp} \tanh\left[\dfrac{p(k) - g_{moy}}{g_{amp}}\right] \\ p(k) \in \mathbb{R} \\ g_{moy} = \dfrac{g_{max} + g_{min}}{2} \\ g_{amp} = \dfrac{g_{max} - g_{min}}{2} \\ g_{min} = \max(u_{min}, u(k-1) + T_e \Delta u_{min}) \\ g_{max} = \min(u_{max}, u(k-1) + T_e \Delta u_{max}) \end{cases} \tag{2.47}$$

Ces résultats peuvent être étendus dans le cas multivariable. En revanche, des précautions doivent être prises dans le cas où l'horizon de commande est différent de 1.

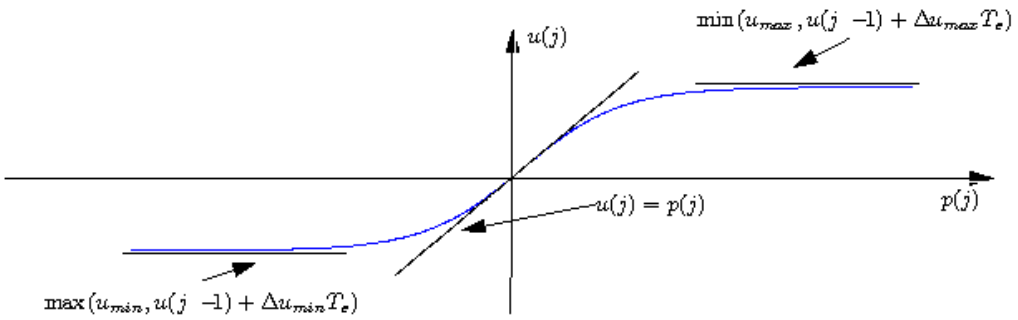


FIGURE 2.10 – Loi de transformation hyperbolique

Autour du triplet $(x_0(t), u_0(t), y_0(t))$ défini page 59, on considère la transformation hyperbolique qui permet de définir p_0 :

$$\begin{cases} u_0(k) = g_0(p_0(k)) = g_{moy} + g_{amp} \tanh\left[\dfrac{p_0(k) - g_{moy}}{g_{amp}}\right] \\ p_0(k) \in \mathbb{R}^m \end{cases} \tag{2.48}$$

avec les variations qui sont calculées en ligne :

$$\begin{cases} \Delta p(k) = p(k) - p_0(k) \\ \Delta u(k) = g(p_0(k) + \Delta p(k)) - g(p_0(k)) \\ g(.) = g_{moy} + g_{amp} \tanh\left[\dfrac{. - g_{moy}}{g_{amp}}\right] \end{cases} \tag{2.49}$$

Cette méthode de la transformation de variable permet donc de ramener un problème d'optimisation contraint sur sa commande (u ou Δu), à un problème non contraint. Le vecteur de commande contraint (u ou Δu) est transformé en un vecteur de commande non contraint (p ou Δp) à l'aide d'une fonction $g(.)$. La fonction inverse $g^{-1}(.)$ permet de repasser à la commande réelle envoyée au procédé.

2.6.1.2 Contraintes sur les sorties

Le critère initial J du problème d'optimisation non contraint est augmenté d'une fonction de pénalité à valeurs positives H, pondérée par un coefficient de pénalité positif ω. Le problème initial contraint est alors remplacé par un problème pénalisé non contraint, il est alors possible d'écrire une nouvelle fonction coût J_{tot} à minimiser :

$$\begin{cases} \min\limits_{\theta} J_{tot}(\theta) = J(\theta) + \omega H(c_i(\theta)) \\ \theta \in R \end{cases} \tag{2.50}$$

Soit les contraintes c_i portant sur les sorties au nombre de n_c :

$$c_i(\theta) \leq 0 \tag{2.51}$$

Le problème d'optimisation se résume à chercher la solution qui minimise ce critère en prenant soin de faire évoluer le poids de ω afin que $\omega H(c_i(\theta))$ soit suffisamment prise en compte pour que les contraintes soient vérifiées.

La résolution est effectuée selon trois étapes (Minoux, 1983) :

1. fixer une pénalité ω,
2. définir le critère augmenté J_{tot},
3. résoudre le problème pénalisé avec un algorithme d'optimisation sans contrainte,
4. si la solution obtenue verifie les contraintes, la solution est retenue. Sinon, la pénalité ω est augmentée, et la résolution recommence à l'étape 2.

Il existe deux types de méthode des pénalités :
- la méthodes des pénalités internes : le principe est d'approcher la solution par l'intérieur du domaine des contraintes, cela implique qu'à l'initialisation, les contraintes sont vérifiées. Une solution initiale de θ doit donc être proposée dans le processus de résolution. Cette méthode assure la vérification des contraintes, mais présente des inconvénients d'ordre numérique, notamment aux frontières du domaine des contraintes.
- la méthodes des pénalités externes : le principe est d'approcher la solution par l'extérieur du domaine admissible. Cette méthode est plus simple à mettre en oeuvre, mais ne permet pas d'assurer la vérification des contraintes à chaque itération.

En considérant des contraintes "douces" sur la sortie, nous avons retenu la méthode des pénalités externe. Soient c_i les contraintes traitées par la méthode des pénalités externes. La fonction de pénalité externe h_i, associée à chaque contrainte c_i, doit être continue, à dérivée continue, et respecter :

$$\begin{cases} h(c_i(\theta)) = 0 \text{ si } c_i(\theta) \leq 0 \\ h(c_i(\theta)) > 0 \text{ si } c_i(\theta) > 0 \end{cases} \tag{2.52}$$

La fonction 2.53 remplit les conditions énoncées précédemment (figure 2.11) :

$$h_i(c_i(\theta)) = [\max(0, c_i(\theta))]^2 \tag{2.53}$$

Ainsi, plus les contraintes $c_i(\theta)$ se situent loin du domaine admissible plus la fonction de pénalité associée h_i augmente et pénalise la minimisation du critère. La

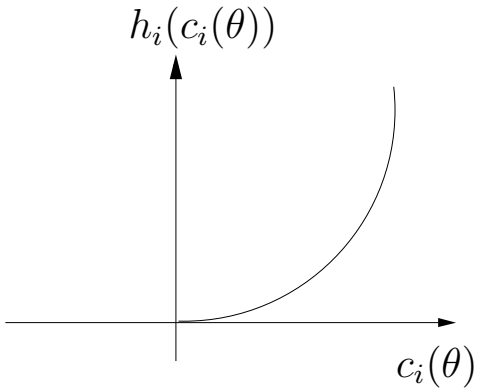


FIGURE 2.11 – Exemple de fonction de pénalité externe

fonction de pénalité externe H peut s'écrire sous la forme :

$$H(c_i(\theta)) = \sum_{i=1}^{n_c} h_i(c_i(\theta)) = \sum_{i=1}^{n_c} [\max(0, c_i(\theta))]^2 \tag{2.54}$$

Dans le cas d'un modèle non linéaire, les contraintes c_i du problème considéré conduisent à la pénalisation :

$$H(c_i(p(j))) = \sum_{j=k}^{k+N_p} \sum_{i=1}^{n_c} \left[\max\left(0, c_i(p(j))\right)\right]^2 \tag{2.55}$$

Dans le cas d'un modèle linéaire temps variant, les contraintes c_i du problème considéré conduisent à la pénalisation :

$$H(c_i(\Delta p(j))) = \sum_{j=k}^{k+N_p-1} \sum_{i=1}^{n_c} \left[\max\left(0, c_i(\Delta p(j))\right)\right]^2 \tag{2.56}$$

2.6.2 Problème d'optimisation final à résoudre

2.6.2.1 Modèle de commande non linéaire

En considérant la loi de transformation 2.47 et la pénalisation du critère 2.55, le problème d'optimisation pénalisé utilisant un modèle de commande non linéaire s'écrit :

$$\mathcal{P}_{NL} \begin{cases} \min\limits_{p} J_{tot}(p) = J(p) + \omega H(c_i(p)) \\ p \in \mathbb{R}^m \\ (S_{NL}) \begin{cases} \dot{x}_m(t) = f(x_m, u) \\ y_m(t) = h(x_m, u) \end{cases} \end{cases} \tag{2.57}$$

avec le vecteur de commande :

$$u = g(p) = u(k) \tag{2.58}$$

avec g les fonctions de transformation pour chaque entrée $u \in \mathbb{R}^m$

2.6.2.2 Modèle de commande linéaire

En considérant la loi de transformation 2.49 et la pénalisation du critère 2.56, le problème d'optimisation pénalisé utilisant un modèle de commande linéaire temps variant autour d'un comportement nominal s'écrit :

$$\mathcal{P}_{LTV} \begin{cases} \min\limits_{\Delta p} J_{tot}(\Delta p) = J(\Delta p) + \omega H(c_i(\Delta p)) \\ \Delta p \in \mathbb{R}^m \\ (S_{LTV}) \begin{cases} \dot{\Delta x}_m = A\Delta x_m + B\Delta u \\ \Delta y_m = C\Delta x_m + D\Delta u \end{cases} \end{cases} \tag{2.59}$$

avec le vecteur de commande du système (S_{LTV}) :

$$\Delta u = g(\Delta p) = \Delta u(k) \tag{2.60}$$

avec g les fonctions de transformation pour chaque entrée $\Delta u \in \mathbb{R}^m$

2.6.3 Mise en oeuvre

2.6.3.1 Algorithme d'optimisation

Nous venons de dresser un problème d'optimisation non contraint pénalisé, où $\theta = p$ dans le cas d'un modèle de commande non linéaire et $\theta = \Delta p$ pour un modèle linéaire temps variant.

Le problème d'optimisation peut être résolu par n'importe quel algorithme d'optimisation sans contrainte. La performance de l'algorithme est capitale pour la stabilité. L'algorithme de Levenberg-Marquardt dont l'efficacité, les propriétés de robustesse, moins sensible au point initial, très rapide au voisinage d'un minimum local, sont reconnues (Fletcher (1987), Dufour (2000)).

A chaque instant k, la loi de variation du paramètre θ à chaque itération i est donnée par :

$$\begin{cases} \theta^{i+1} = \theta^i + \Delta\theta^i \\ (\Delta^2 J^i_{tot} + \lambda I)\Delta\theta^i = -\Delta J^i_{tot} \end{cases} \tag{2.61}$$

- $\Delta J^i_{tot} = \dfrac{\partial J^i_{tot}(\theta)}{\partial \theta}$: gradient de la fonction coût par rapport aux paramètres d'optimisation θ à l'itération i.

- $\Delta^2 J^i_{tot} = \dfrac{\partial^2 J^i_{tot}(\theta)}{\partial \theta^2}$: hessien de la fonction coût par rapport aux paramètres d'optimisation θ à l'itération i.

Afin de s'affranchir de nombreux problèmes d'ordre numérique, et pour remédier à l'instabilité de l'algorithme d'optimisation lorsqu'il existe des écarts trop importants entre les variables, il convient d'effectuer une normalisation des variables pour assurer le bon conditionnement de la matrice hessienne. Pour le cas des contraintes

externes prises en compte par la méthode des pénalités externes, il est élémentaire d'effectuer une normalisation de ces contraintes, par exemple entre 0 et 1 pour que ces limitations aient des poids égaux.

Quelques modifications sont nécessaires à l'algorithme de Levenberg Marquardt pour que celui puisse pleinement résoudre le problème d'optimisation posé en prenant en compte (Dufour, 2000) :
- la limitation du temps de calcul en fonction de la période d'échantillonnage,
- la méthode de pénalité externe, en formulant un test d'arrêt Fletcher (1987) :

$$\max(c_i(u(j), y_m(j))) \leq \varepsilon_c \tag{2.62}$$

Les adaptations de cet algorithme sont présentées pour un fonctionnement avec un modèle de commande linéaire temps variant dans l'annexe A.

Le choix des différents paramètres d'initialisation (λ_0, ω_0), des pas d'évolution ($\alpha_\lambda \geq 1$, $\alpha_\omega \geq 1$, $\alpha_{T_e} \leq 1$), les différents tests d'arrêts (ε) influencent fortement la convergence et la précision de l'algorithme. Le choix de ces paramètres doit être réévalué pour chaque problème étudié.

2.6.3.2 Calcul des sensibilités

Les équations de sensibilité interviennent à deux niveaux :
- l'étude de faisabilité du problème,
- l'algorithme d'optimisation.

L'étude des sensibilités est une approche pratique de la commandabilité du système. Le critère doit être sensible aux variations des commandes à déterminer :

$$\frac{\partial J_{tot}(\theta)}{\partial \theta} \not\equiv 0 \tag{2.63}$$

Pour le calcul du déplacement des paramètres dans l'algorithme d'optimisation, les gradients et hessiens peuvent être calculés numériquement, c'est ce qu'effectue généralement les bibliothèques de logiciels dédiés aux calculs scientifiques, ou en explicitant les équations de sensibilités.

Nous allons étudier brièvement, cette deuxième solution. La fonction de coût J est quadratique et Q est une matrice de pondération symétrique définie semi-positive.

Soit J_{tot} le critère à minimiser par rapport au vecteur p défini par :

$$\begin{cases} J_{tot}(\theta) = J(\theta) + \omega J_{ext}(\theta) \\ J(\theta) = \sum_{j=k}^{k+N_p} \varepsilon(j)^T Q\ \varepsilon(j) \\ J_{ext}(\theta) = \sum_{j=k}^{k+N_p} \sum_{i=1}^{n_c} \overset{2}{\max}(0, c_i(j)) \end{cases} \tag{2.64}$$

Les gradients par rapport à θ s'écrient :

$$\begin{cases} \nabla J(\theta) = 2 \sum_{j=k}^{k+N_p} \nabla\varepsilon(j)^T Q\ \varepsilon(j) \\ \nabla J_{ext}(\theta) = 2 \sum_{j=k}^{k+N_p} \sum_{i=1}^{i=n_c} \nabla c_i(j) \max(0, c_i(j)) \end{cases} \tag{2.65}$$

et les hessiens par rapport à θ :

$$\begin{cases} \nabla^2 J(\theta) = 2 \sum_{j=k}^{k+N_p} \left(\nabla^2\varepsilon(j)\right)^T Q\ \varepsilon(j) + \nabla\varepsilon(j)^T Q \nabla\varepsilon(j)^T \\ \nabla^2 J_{ext}(\theta) = 2 \sum_{j=k}^{j=k+N_p} \sum_{i=1}^{i=n_c} \left(\nabla^2 c_i(j) c_i(j) + \nabla^T c_i(j) \nabla c_i(j)\right) \dfrac{\max(0, c_i(j))}{c_i(j)} \end{cases} \tag{2.66}$$

Dufour (2000) utilise l'approximation de Gauss-Newton et ne garde que les termes du premier ordre quadratique par rapport au gradient :

$$\begin{cases} \nabla^2 J(\theta) \approx 2 \sum_{j=k}^{k+N_p} \left(\nabla^2\varepsilon(j)\right)^T Q\ \varepsilon(j) \\ \nabla^2 J_{ext}(\theta) \approx 2 \sum_{j=k}^{j=k+N_p} \sum_{i=1}^{i=n_c} \left(\nabla^T c_i(j) \nabla c_i(j)\right) \dfrac{\max(0, c_i(j))}{c_i(j)} \end{cases} \tag{2.67}$$

Ces expressions sont utilisées dans l'algorithme d'optimisation et nécessitent la résolution des équations de sensibilité du modèle par rapport aux paramètres θ. Les équations de sensibilité sont au nombre de $N_c \times m \times n$, avec N_c l'horizon de prédiction. Si le modèle de commande est linéaire (comme pour le modèle linéaire temps variant), elles peuvent être résolues hors ligne, diminuant ainsi le temps de calcul en ligne. En revanche, si le modèle de commande est non linéaire, les équations de sensibilité doivent être résolues en ligne, du fait du couplage avec le modèle.

2.7 Conclusion

Nous avons proposé une méthodologie pour le contrôle prédictif des bilans de population dans le contexte des procédés de polymérisation en émulsion. Notre attention s'est attachée à la problématique du temps de calcul. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à une stratégie de commande prédictive alternative à celle utilisant le modèle de commande non linéaire. Cette structure à modèle interne utilise un modèle linéarisé autour d'un fonctionnement nominal, à la place du modèle non linéaire. Cette solution vise à réduire le temps de calcul du modèle mathématique décrit par des équations aux dérivées partielles, ainsi que le temps alloué à l'optimisation. Cependant, en simplifiant la résolution du modèle et des sensibilités, on complexifie la résolution du problème d'optimisation. De plus, il est difficile de connaître le domaine de validité du modèle linéarisé. La comparaison de ces deux approches sera faite dans le chapitre 4.

Chapitre 3

Simulation numérique du bilan de population d'un procédé de polymérisation en émulsion

Sommaire

3.1 Introduction 75
3.2 Modèle de polymérisation en émulsion retenu 75
3.3 Discrétisation du bilan de population 76
3.3.1 Méthode des collocations orthogonales 77
3.3.2 Méthode des différences finies 79
3.4 Résultats de simulation en boucle ouverte 81
3.4.1 Méthode des collocations orthogonales 83
3.4.2 Méthode des différences finies 85
3.4.3 Choix de la méthode de discrétisation 85
3.4.4 Modèle bulk-like 87
3.4.5 Influence de la coagulation 89
3.5 Conclusion 90

3.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons présenté deux types de bilan de population pour la modélisation de la distribution de la taille des particules lors des procédés de polymérisation en émulsion. Ce chapitre est consacré à l'étude d'un modèle de commande pour la commande prédictive de ce procédé basé sur un système d'équations aux dérivées ordinaires. Nous allons aborder ici la discrétisation du bilan de population pour la polymérisation en émulsion du styrène et sa simulation numérique.

3.2 Modèle de polymérisation en émulsion retenu

Comme de nombreux chercheurs (Coen *et al.*, 1998; Crowley *et al.*, 2000; Meadows *et al.*, 2003; Zeaiter *et al.*, 2002), nous avons retenu le modèle zéro-un pour notre étude de la distribution de la taille des particules lors de la polymérisation en émulsion du styrène (modèle détaillé dans la section 1.4).

Dans un premier temps, considérons les équations aux dérivées partielles suivantes dans lesquelles on néglige les phénomènes de coagulation :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_0(r,t)}{\partial t} = \rho(r,t)\Big(n_{1p}(r,t) + n_{1m}(r,t) - n_0(r,t)\Big) + k_{des}(r,t)n_{1m}(r,t) \\ \dfrac{\partial n_{1m}(r,t)}{\partial t} = \rho_{ent-m}(r,t)n_0(r,t) + k_{tr}[M]_p(t)n_{1p}(r,t) \\ \qquad\qquad -n_{1m}(r,t)\Big(\rho(r,t) + k_{pe}[M]_p(t) + k_{des}(r,t)\Big) \\ \dfrac{\partial n_{1p}(r,t)}{\partial t} = \rho_{ent-r}(r,t)n_0(r,t) - \Big(\rho(r,t) + k_{tr}[M]_p(t)\Big)n_{1p}(r,t) \\ \qquad\qquad +k_{pe}[M]_p(t)n_{1m}(r,t) - \dfrac{\partial[G(r,t)n_{1p}(r,t)]}{\partial r} \\ \qquad\qquad \forall\ (r,t) \in [r_{nuc}, r_{max}]\times]0, t_f] \end{cases} \tag{3.1}$$

Les expressions intervenant dans le calcul des différents termes du système 3.1, sont définies dans la section 1.4 page 12.

Les expressions caractérisant le nombre de particules qui contiennent un radical monomérique (n_{1m}) et les particules sans radical (n_0) verifient des EDP non distribuées. Les conditions intiales associées sont :

$$n_{1m}(r,0) = 0,\ \forall\ r \in [r_{nuc}, r_{max}] \tag{3.2}$$

$$n_0(r,0) = 0,\ \forall\ r \in [r_{nuc}, r_{max}] \tag{3.3}$$

Considérons l'équation du modèle 3.1 distribué en rayon (r) et en temps (t)

suivante :

$$\frac{\partial n_{1p}(r,t)}{\partial t} = \rho_{ent-r}(r,t)n_0(r,t) - \Big(\rho(r,t) + k_{tr}[M]_p(t)\Big)n_{1p}(r,t) + k_{pe}[M]_p(t)n_{1m}(r,t) - \frac{\partial[G(r,t)n_{1p}(r,t)]}{\partial r} \quad (3.4)$$
$$\forall\ (r,t) \in [r_{nuc}, r_{max}]\times]0, t_f]$$

associée à la condition au frontière :

$$G(r_{nuc},t)n_{1p}(r_{nuc},t) = R_{nuc}(t),\ \forall\ t > 0 \quad (3.5)$$

et à la condition initiale :

$$n_{1p}(r,0) = 0,\ \forall\ r \in [r_{nuc}, r_{max}] \quad (3.6)$$

Pour la résolution du modèle 3.1, l'équation 3.4 va être résolue numériquement en utilisant dans un premier temps la méthode des collocations orthogonales, puis la méthode des différences finies, ceci afin de comparer les deux approches.

3.3 Discrétisation du bilan de population

Les bilans de population sont régis par des équations différentielles de dimension infinie, mettant en jeu plusieurs variables indépendantes. La résolution numérique s'effectue en transformant le problème initial de dimension infinie en un système d'équations aux dérivées ordinaires par une discrétisation spatiale. Dans le cadre de la polymérisation en émulsion, la transformation s'effectue classiquement par la méthode des collocations orthogonales ou par la méthodes des différences ou volumes finis selon le type de polymérisation étudié et le modèle retenu (Vale et McKenna, 2005). Besson *et al.* (2007) comparent les résultats des différences finies et des collocations orthogonales, et concluent que dans le cadre de la polymérisation de l'acrylate de butyle et d'un modèle pseudo-bulk, les collocations orthogonales pour la résolution numérique sont plus appropriées en termes de précision.

Dans le cas général dont fait partie l'équation 3.4, considérons la classe de systèmes à paramètres distribués définie par l'équation :

$$M[y(z,t)] + g(z,t) = 0 \quad (3.7)$$

la condition aux limites du type Dirichlet sur l'extrémité gauche :

$$y(z_{min},t) = v(t) \quad (3.8)$$

la condition initiale :

$$y(z,0) = y_0(z) \quad (3.9)$$

l'inconnue est une fonction y définie pour $(z,t) \in [z_{min}, z_{max}]\times]0, +\infty[$, M est un opérateur linéaire et $g(z,t)$ un terme source. Les conditions (3.8) et (3.9) sont compatibles : $y_0(z_{min}) = v(0)$.

3.3.1 Méthode des collocations orthogonales

La méthode des collocations orthogonales appartient à la famille des méthodes d'approximation de solution, tout comme la méthode des résidus pondérés. Considérons l'équation 3.7 dont la solution approchée est supposée de la forme :

$$Y_N(z,t) = \sum_{i=1}^{N} a_i(t)\phi_i(z) \tag{3.10}$$

où les fonctions de forme $\phi_i(z)$ sont fixées et les coefficients $a_i(t)$ à déterminer. La précision de l'approximation dépend de l'ordre de troncature N de la série. Le choix des fonctions de forme $\phi_i(z)$ est *a priori* libre sous réserve que ces fonctions vérifient les conditions aux limites. En reportant l'expression de la solution approchée Y_N dans l'équation 3.7, on obtient le résidu :

$$R_N(a,z) = M[Y_N] - g(z,t) \tag{3.11}$$

La méthode des résidus pondérés consiste à minimiser le résidu (3.11) sur le domaine $[z_{min}, z_{max}]$, ce qui est équivalent à projeter ce résidu sur N fonctions de pondération $W_i(z)$ et écrire que ces projections sont nulles :

$$\int_{z_{min}}^{z_{max}} R_N(a,z)W_i(z)dz = 0, \ \forall\ i \in \{1,\dots,N\} \tag{3.12}$$

Les variantes de la méthode des résidus sont nombreuses et diffèrent dans le choix spécifique des fonctions de pondération $W_i(z)$.

Dans le cadre des collocations par points, des fonctions de Dirac sont prises pour fonctions de pondération :

$$W_i(z) = \delta(z - z_i), \ \forall\ i \in \{1,\dots,N\} \tag{3.13}$$

où les N points $z_i \in [z_{min}, z_{max}]$ sont appelés points de collocation. La solution Y_N est obtenue en ces points et le résidu de l'équation 3.11 doit être nul pour ces points de collocation :

$$R_N(a,z_i) = 0, \quad \forall\ i \in \{1,\dots,N\} \tag{3.14}$$

Tandis que la méthode de Galerkin consiste à prendre comme fonctions de pondération $W_i(z)$ les fonctions de forme elles-mêmes :

$$W_i = \frac{\partial Y_N(z,t)}{\partial a_i} = \phi_i(z), \ \forall\ i \in \{1,\dots,N\} \tag{3.15}$$

La formulation donnée équation 3.12 devient en employant la méthode de Galerkin :

$$\int_{z_{min}}^{z_{max}} R_N(a,z)\phi_i(z)dz = 0, \ \forall\ i \in \{1,\dots,N\} \tag{3.16}$$

En résumé, la résolution par la méthode des collocations par point est simple à mettre en œuvre tandis que le recours à la méthode de Galerkin l'est moins puisqu'elle nécessite la détermination d'une primitive de $R_N(a,x)\phi_j(x)$. La méthode des collocations orthogonales est un bon compromis entre ces deux méthodes, très utilisée en génie des procédés pour sa maniabilité et ses performances. Villadsen et Stewart (1967) donnent plusieurs exemples d'application des collocations orthogonales pour la résolution d'équations aux dérivées partielles différentielles paraboliques et elliptiques. Cette méthode se différencie par sa facilité de mise en oeuvre et repose sur une méthode d'intégration numérique, dans la mesure où des polynômes sont employés comme fonctions de forme. Michelsen et J.Villadsen (1972) proposent d'utiliser les polynômes d'interpolation de Lagrange définis par :

$$\phi_i(z) = \frac{P_{N+1}(z)}{(z - z_i)P^{(1)}_{N+1}(z_i)} \tag{3.17}$$

où

$$P_{N+1}(z) = \prod_{i=0}^{N}(z - z_i) \tag{3.18}$$

P_{N+1} est un polynôme d'interpolation d'ordre (N+1) et $P^{(1)}_{N+1}$ représente la dérivée de P_{N+1} par rapport à z.

Les points d'interpolation z_j vérifient :

$$\phi_i(z_j) = \delta_{i,j} \text{ avec } i,j = \{0,1,\ldots,N\} \tag{3.19}$$

et

$$Y_N(z_i,t) = a_i(t) \text{ avec } i,j = \{0,1,\ldots,N\} \tag{3.20}$$

Ainsi, les fonctions $a_i(t)$ représentent les valeurs de la solution approchée Y_N aux points d'interpolation.

Les positions optimales des points de collocation sont les zéros de polynômes orthogonaux sur le domaine de discrétisation (Villadsen et Michelsen, 1978). Les polynômes orthogonaux utilisés sont souvent ceux de Jacobi $P_N^{(\alpha,\beta)}$ de degré N, où z_0 et z_L représentent les côtes $z = 0$ et $z = L$. Les valeurs de α et β sont utilisées comme paramètres de réglage :

$$\sum_{z_0}^{z_L}(z - z_0)^{\beta}(z - z_L)^{\alpha} z^k P_N^{\alpha,\beta} dz = 0 \tag{3.21}$$

Les valeurs de α et β influencent la distribution des points de collocation, il est coutume de choisir ces paramètres en privilégiant le nombre de points dans les zones de forte non linéarité. Nous avons utilisé des polynômes de Legendre, avec une distribution uniforme des zéros avec $\alpha = 0$ et $\beta = 0$.

Considérons la méthode des collocations orthogonales détaillée précédement, appliquée à l'équation 3.4 du modèle du polymérisation de type zéro-un. La fonction n_{1p} est approchée sur un nombre fini de points de discrétisation r_i pour $i = \{0, 1, \ldots, N\}$. Les $N + 1$ points de collocation sont les racines ($z_i \in [z_1, \ldots, z_{N-1}]$) du polynôme de Legendre (équation 3.21), associées aux points $z_0 = 0$ et $z_N = 1$ obtenus après normalisation de la variable d'espace :

$$r_i = (r_{max} - r_{nuc})z_i + r_{nuc} \tag{3.22}$$

En utilisant sur ces N+1 points de collocation la base des polynômes de Lagrange ϕ_i, pour $i = \{0, \ldots, N\}$ (équation 3.17), $F(r,t) = G(r,t)n_{1p}$ est interpolé par une fonction polynomiale du type :

$$F(r,t) = \phi_0(r)R_{nuc}(t) + \sum_{i=1}^{N} \phi_i(r)G_i(t)n_{1p_i}(t) \tag{3.23}$$

avec $n_{1p_i}(t) = n_{1p}(r_i, t)$ et $G_i(t) = G(r_i, t)$ solution en r_i de :

$$G_i(t) = \frac{k_p MW_M [M]_p(t)}{4\pi r_i^2 d_p N_A} \tag{3.24}$$

Le résidu obtenu en remplaçant $F(r,t)$ dans l'équation 3.4 par son expression 3.23, on obtient $n_{1p_i}(t)$ solution de l'EDO 3.25, $\forall\ i \in \{1, \ldots, N\}$.

$$\begin{aligned} \frac{dn_{1p_i}(t)}{dt} = \sum_{j=1}^{N} \Bigg(& - A_{i,j}G_i(t)n_{1p_i}(t) - B_i R_{nuc}(t) \\ & + \rho_{ent-r_i}(t)n_{0_i}(t) + k_{pe}[M]_p(t)n_{1m_i}(t) - \Big(\rho_i(t) + k_{tr}[M]_p(t)\Big)n_{1p_i}(t) \Bigg) \end{aligned} \tag{3.25}$$

dans laquelle les matrices A de taille $N \times N$ et B de taille $N \times 1$ sont données par :

$$A_{i,j} = \frac{1}{r_{max} - r_0} \frac{d\phi_j(z)}{dz}\bigg|_{z=z_i} \tag{3.26}$$

$$B_i = \frac{1}{r_{max} - r_0} \frac{d\phi_0(z)}{dz}\bigg|_{z=z_i} \tag{3.27}$$

où $\dfrac{d\phi_j(z)}{dz}$ est calculée à l'aide de l'algorithme utilisé par Michelsen et J.Villadsen (1972).

3.3.2 Méthode des différences finies

Considérons à nouveau l'équation 3.7 associée à la condition aux limites 3.8 et la condition initiale 3.9. La méthode des différences finies est un outil numérique basé

sur l'équation locale qui est discrétisée et résolue de proche en proche. Le domaine spatial est divisé en un nombre fini d'intervalles, appelés pas de discrétisation. Ce maillage peut être à pas variable ou fixe. Ces points de discrétisation se composent d'un nombre fini de points z_i du domaine $[z_{min}, \ldots, z_{max}]$. Sur l'axe discrétisé à pas constant Δz, y est supposée dérivable deux fois, les développements de Taylor à l'ordre 2 au voisinage de z_i s'écrivent :

$$y(z_i + \Delta z, t) = y_{i+1}(t) = y_i(t) + \Delta z \left.\frac{\partial y(t)}{\partial z}\right|_{z=z_i} + \frac{\Delta z^2}{2} \left.\frac{\partial^2 y(t)}{\partial z^2}\right|_{z=z_i} + O(\Delta z) \quad (3.28)$$

$$y(z_i - \Delta z, t) = y_{i-1}(t) = y_i(t) - \Delta z \left.\frac{\partial y(t)}{\partial z}\right|_{z=z_i} + \frac{\Delta z^2}{2} \left.\frac{\partial^2 y(t)}{\partial z^2}\right|_{z=z_i} + O(\Delta z) \quad (3.29)$$

En limitant le développement à l'ordre 1, la dérivée première s'ecrit :

- le schéma de différences finies à droite ou avant :

$$\left.\frac{\partial y(t)}{\partial z}\right|_{z=z_i} = \frac{y_{i+1}(t) - y_i(t)}{\Delta z} + O(\Delta z) \quad (3.30)$$

- le schéma de différences finies à gauche ou arrière :

$$\left.\frac{\partial y(t)}{\partial z}\right|_{z=z_i} = \frac{y_i(t) - y_{i-1}(t)}{\Delta z} + O(\Delta z) \quad (3.31)$$

- la différence, membre à membre, des équations 3.28 et 3.29, donne le schéma de différences finies centré :

$$\left.\frac{\partial y(t)}{\partial z}\right|_{z=z_i} = \frac{y_{i+1}(t) - y_{i-1}(t)}{2\Delta z} + O(\Delta z^2) \quad (3.32)$$

Il est aussi possible d'obtenir les approximations pour des dérivées d'ordre supérieur, en considérant le développement à l'ordre 2, la dérivée seconde en schéma centré s'écrit :

$$\left.\frac{\partial^2 y(t)}{\partial z^2}\right|_{z=z_i} = \frac{y_{i+1}(t) - 2y_i(t) + y_{i-1}(t)}{\Delta z^2} + O(\Delta z^2) \quad (3.33)$$

Considérons la méthode des différences finies détaillée précédemment, appliquée à l'équation 3.4 du modèle de polymérisation de type zéro-un. La fonction n_{1p} est approchée sur un nombre fini de points de discrétisation r_i pour $i = \{0, 1, \ldots, N\}$. Le domaine $[r_{nuc}, r_{max}]$ est divisé en N éléments de longueur fixe Δr (Figure 3.1).



FIGURE 3.1 – Discrétisation 1D du rayon des particules

La solution numérique discrète obtenue aux points de discrétisation r_i est notée $n_{1p_i}(t) = n_{1p}(r_i, t)$. En utilisant l'approximation de l'opérateur de différences à gauche (équation 3.31), le bilan de population 3.4 du modèle zéro-un devient un système de N équations différentielles ordinaires non linéaires :

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_{1p_1} \\ \dot{n}_{1p_2} \\ \vdots \\ \dot{n}_{1p_N} \end{pmatrix} = -\frac{1}{\Delta r} \begin{pmatrix} G_1 & 0 & \dots & 0 \\ -G_1 & G_2 & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & -G_{N-1} & G_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{1p_1} \\ n_{1p_2} \\ \vdots \\ n_{1p_N} \end{pmatrix} \tag{3.34}$$

$$+\frac{1}{\Delta r} \begin{pmatrix} R_{nuc} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{pmatrix}$$

avec $\forall\ i \in \{1, \dots, N\}$,

$$\dot{n}_{1p_i} = \left.\frac{dn_{1p}(r,t)}{dt}\right|_{r=r_i} \tag{3.35}$$

$$G_i = \frac{k_p MW_M [M]_p(t)}{4\pi r_i^2 d_p N_A} \tag{3.36}$$

$$\Gamma_i = \rho_{ent-r_i}(t) n_{0_i}(t) + k_{pe}[M]_p(t) n_{1m_i}(t) - \Big(\rho_i(t) + k_{tr}[M]_p(t)\Big) n_{1p_i}(t) \tag{3.37}$$

3.4 Résultats de simulation en boucle ouverte

Dans la section précédente, nous avons discrétisé les équations du système 3.1 du modèle étudié. Nous considérons un procédé batch de polymérisation du styrène stabilisé par du dodecylsulfate de sodium et utilisant du persulfate de potassium comme initiateur. Par conséquent, les débits d'initiateur (Q_I), de tensioactif (Q_s) et de monomère (Q_m) sont nuls. La résolution des bilans de matière présentés dans la section 1.4 page 12 (équations 1.6 - 1.25) permet d'obtenir la condition au frontière $R_{nuc}(t)$ (équation 1.30) et la vitesse de croissance des particules $G(r, t)$. Les paramètres du modèle sont issus de (Coen *et al.*, 1998; Edouard *et al.*, 2005) et repris dans le tableau 3.4.

Paramètre	Définition	Valeur
CMC	concentration micellaire critique	3×10^{-3} mol.dm^{-3}
a_{sd}	unité de surface d'une gouttelette stabilisée par une molécule de tensioactif	$4,2 \times 10^{-17}$ dm^2
a_{sp}	unité de surface d'une particule stabilisée par une molécule de tensioactif	$4,2 \times 10^{-17}$ dm^2
b_s	paramètre de l'isotherme de Langmuir	$2,1 \times 10^3$ dm^3.mol^{-1}
d_m	densité du monomère	$0,878$ kg.dm^{-3}
d_p	densité du polymère	$1,044$ kg.dm^{-3}
D_w	coefficient de diffusion du monomère	$1,5 \times 10^{-7}$ dm^{2}s^{-1}
j_{crit}	taille critique pour laquelle les oligomères deviennent insolubles	5 [-]
k_{d-aq}	coefficient de partage du monomère entre les gouttelettes et la phase aqueuse	1966 [−]
k_{p-aq}	coefficient de partage du monomère entre les particules et la phase aqueuse	1348 [−]
k_d	coefficient de décomposition de l'initiateur	$7,4 \times 10^{-7}$s^{-1}
k_p	vitesse de propagation du monomère dans les particules	260 dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_{pI}^{aq}	vitesse de propagation d'un radical primaire	2600 dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_{p1}^{aq}	vitesse de propagation d'un oligomère de taille 1	1200 dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_{p2}^{aq}	vitesse de propagation d'un oligomère de taille 2	280 dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_{p3}^{aq}	vitesse de propagation d'un oligomère de taille 3	260 dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_{p4}^{aq}	vitesse de propagation d'un oligomère de taille 4	260 dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_{pe}^{aq}	vitesse de propagation des radicaux monomériques	260 dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_t^{aq}	vitesse de terminaison en phase aqueuse	$1,16 \times 10^9$dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_{tr}^{aq}	vitesse de transfert du monomère en phase aqueuse	$9,3 \times 10^{-3}$dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
k_{tr}	vitesse de transfert du monomère dans les particules	$9,3 \times 10^{-3}$dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
MW_M	masse molaire du monomère	$0,104$ kg.dm^{-3}
n_{agg}	nombre d'agrégation micellaire	60 [−]
N_A	nombre d'Avogadro	$6,022 \times 10^{23}$ mol^{-1}
V_{aq}	volume de la phase aqueuse	1 dm^3
r_d	rayon des gouttelettes de monomère	$1,1 \times 10^{-4}$ dm
r_{mic}	rayon des micelles	$2,6 \times 10^{-8}$ dm
r_{nuc}	rayon de nucléation	$2,6 \times 10^{-8}$ dm
z	degré de polymérisation à partir duquel les oligomères sont capturés par les micelles	3 [−]

Tableau 3.1 – Paramètres du modèle zéro-un pour le styrène

Les intégrales qui interviennent dans ces équations sont calculées en utilisant la méthode des trapèzes sur les éléments $[r_i, r_{i+1}],\ \forall\ i \in \{1, \ldots, N-1\}$.

$$\int_{r_{nuc}}^{r_{max}} n(r,t)dr \approx \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{r_{i+1} - r_i}{2} (n_{i+1}(t) + n_i(t)) \right) \tag{3.38}$$

avec $n_i(t) = n_{0_i}(t) + n_{1m_i}(t) + n_{1p_i}(t)$

Les concentrations initiales des radicaux primaires et oligomères sont nulles :

$$\begin{cases} [I^o](0) = 0 \text{ mol.dm}^{-3} \\ [IM_i](0) = 0 \text{ mol.dm}^{-3}, \forall\ i = \{1, \ldots, 4\} \\ [\text{E}](0) = 0 \text{ mol.dm}^{-3} \end{cases} \tag{3.39}$$

Les distributions initiales sont nulles :

$$\begin{cases} n_0(r,0) = 0,\ \forall\ r \in [r_{nuc}, r_{max}] \\ n_{1m}(r,0) = 0,\ \forall\ r \in [r_{nuc}, r_{max}] \\ n_{1p}(r,0) = 0,\ \forall\ r \in [r_{nuc}, r_{max}] \end{cases} \tag{3.40}$$

L'initiateur, le tensioactif et le monomère sont introduits selon les quantités suivantes :

$$\begin{cases} N_I(0) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ N_S(0) = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ N_m(0) = 3,59 \text{ mol} \end{cases} \tag{3.41}$$

Pour le temps de simulation $t_f = 1800s$ et les conditions initiales choisies, la quantité de monomère est suffisante pour maintenir le système dans l'intervalle II donc les concentrations de monomère dans la phase aqueuse ($[M]_{aq}$) et dans les particules ($[M]_p$) sont constantes.

Les équations différentielles ordinaires des différents bilans, ainsi que le jeu d'équations aux dérivées ordinaires obtenu après discrétisation des équations aux dérivées partielles, sont résolues numériquement en utilisant les routines d'intégration disponibles sous Matlab[1]. Par conséquent, nous allons comparer les résultats de simulation obtenus par deux méthodes numériques : les collocations orthogonales et les différences finies.

3.4.1 Méthode des collocations orthogonales

Pour la méthode des collocations orthogonales (MDC), nous faisons varier le nombre N de points de discrétisation jusqu'à obtenir une bonne représentation de la solution du modèle. La figure 3.2 représentant la distribution en temps pour une taille r donnée, montre que l'on obtient rapidement une solution identique en augmentant le nombre de points de collocation. De même sur la figure 3.3, on constate que N=20 est suffisant puisque les distributions de la taille des particules sont confondues

[1]http ://www.mathworks.com/

lorsque l'on augmente le nombre de points de discrétisation. En revanche, si l'on abaisse de manière trop conséquente le nombre de points de discrétisation ($N = 6$), on remarque des oscillations autour de zéro pour les particules de grande taille.

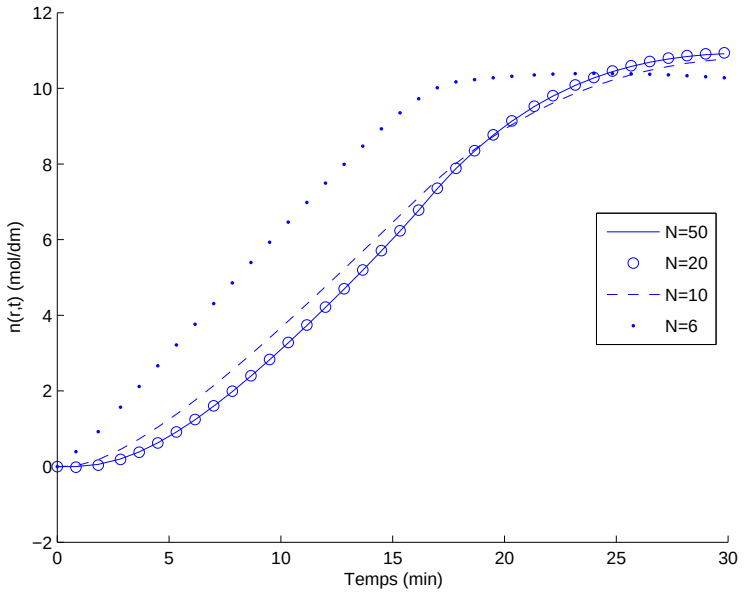


FIGURE 3.2 – Distribution en temps pour r=14.6 nm (MDC)

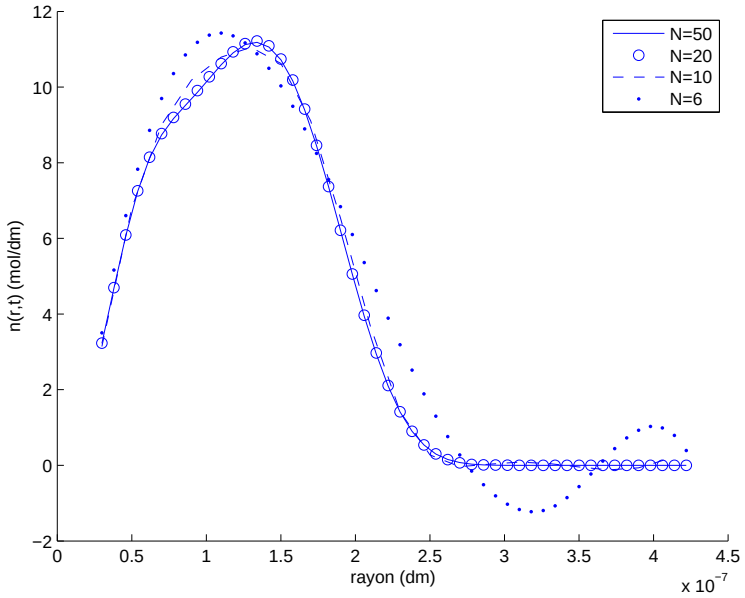


FIGURE 3.3 – Distribution finale de la taille des particules (MDC)

3.4.2 Méthode des différences finies

Nous procédons de la même manière pour la méthode des différences finies (MDF), nous faisons varier le nombre N de point de discrétisation. Les figures 3.4 et 3.5 représentent respectivement la distribution en temps pour une taille r donnée et la distribution de taille des particules au temps final. Contrairement à la méthode des collocations orthogonales, nous sommes obligés d'utiliser un nombre de points de discrétisation plus élevé pour que la solution du système reste sensiblement inchangée. Le solution obtenue avec la méthode des différences finies converge vers la solution obtenue avec la méthode des collocations orthogonales (Figures 3.6 - 3.7), lorsque le pas de discrétisation Δr tend vers zéro.

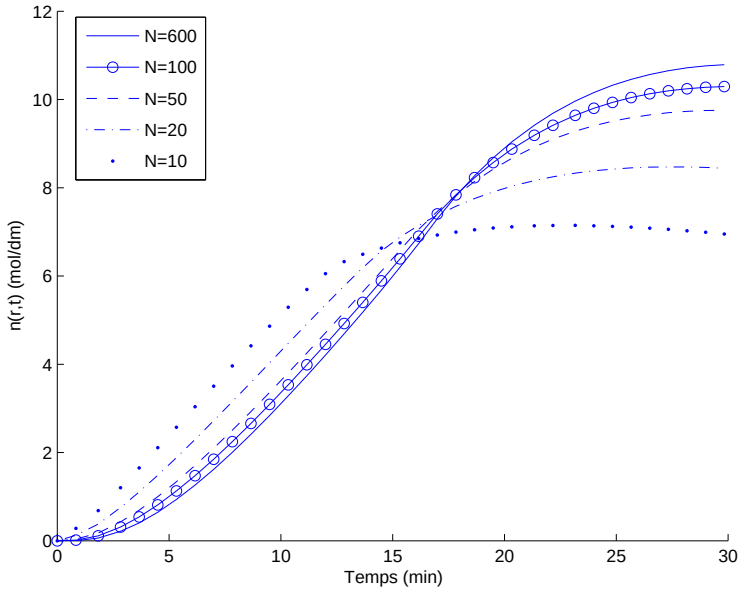


FIGURE 3.4 – Distribution en temps pour r=14.6 nm (MDF)

3.4.3 Choix de la méthode de discrétisation

Les courbes obtenues avec la méthode des collocations orthogonales et la méthode des différences finies sont quasiment confondues (Figures 3.6 - 3.7), nous sommes donc en mesure de penser que la résolution dans les deux cas est satisfaisante. La méthode des collocations orthogonales permet de réduire de façon considérable le nombre de points par rapport à la méthode des différences finies qui nécessite un nombre plus important de points. En outre, la solution obtenue à l'aide de la méthode des différences finies avec un nombre réduit de points ($N = 50-100$) reste tout à fait acceptable au vu de la qualité des mesures disponibles pour la distribution de taille des particules pour cette gamme de tailles et ce type de procédé. Avec la méthode des collocations orthogonales, la matrice de discrétisation A de l'équation 3.25 est

Le système augmenté est mis sous la forme d'un système affine en l'état modulo une injection de sortie :

$$\begin{bmatrix} \dot{N}_m \\ \dot{\mu} \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & -k_p[M]_p \\ 0 & 0 \end{bmatrix}}_{A} \begin{bmatrix} N_m \\ \mu \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Q_m \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \epsilon_\mu \end{bmatrix} \tag{4.8}$$

$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_m \\ \mu \end{bmatrix} \tag{4.9}$$

La matrice A doit être symétrique définie positive, le changement de variable $\xi = -\mu$ est appliqué au système :

$$\begin{bmatrix} \dot{N}_m \\ \dot{\xi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & k_p[M]_p \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_m \\ \xi \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Q_m \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \epsilon_\xi \end{bmatrix} \tag{4.10}$$

$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_m \\ \xi \end{bmatrix} \tag{4.11}$$

Le système est alors sous forme canonique d'observabilité, l'observateur à grand gain (Hammouri et Bornard, 1991) s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \dot{\hat{N}}_m \\ \dot{\hat{\xi}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & k_p[M]_p \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{N}_m \\ \hat{\xi} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Q_m \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 2\theta \\ \dfrac{\theta^2}{k_p[M]_p} \end{bmatrix} (\hat{N}_m - N_m) \tag{4.12}$$

où $\hat{N}_m$ et $\hat{\xi} = -\hat{\mu}$ sont les variables observées.

4.2.1.2 Bilan de chaleur

Considérons un réacteur parfaitement agité, semi-continu, avec double enveloppe. Le bilan de chaleur implique la chaleur dégagée par la réaction Q_R, la chaleur apportée par la double enveloppe Q_j, par l'introduction de réactifs Q_{feed}, par l'agitation $Q_{agitation}$ et la chaleur perdue, essentiellement au nivau du condenseur, Q_{pertes} :

$$Q_{accu} = Q_R + Q_j + Q_{feed} + Q_{agitation} - Q_{pertes} \tag{4.13}$$

La chaleur accumulée dans le réacteur Q_{accu} est fonction de la variation de température dans le réacteur (T), la capacité calorifique du mélange réactionnel (C_p), la densité du monomère (ρ_m) et le volume (V) :

$$Q_{accu} = \rho_m V C_p \frac{dT}{dt} \tag{4.14}$$

La chaleur produite par la réaction est reliée à la vitesse de réaction R_p et son enthalpie $(-\Delta H)$:

$$Q_R = (-\Delta H) R_p \tag{4.15}$$

La chaleur échangée avec la double enveloppe et la chaleur apportée par l'introduction de monomère s'écrivent respectivement :

$$Q_j = UA(T_j - T) \tag{4.16}$$

avec

- U : le coefficient d'échange thermique entre le réacteur et la double enveloppe [W.m^{-2}K^{-1}]
- A : la surface d'échange pour le transfert thermique [m^2].

Et

$$Q_{feed} = Q_m C_{p-feed}(T_{feed} - T) \tag{4.17}$$

avec

- Q_m : le débit de monomère [mol.s^{-1}]
- C_{p-feed} : la capacité calorifique de l'alimentation [J.Kg^{-1}.K^{-1}]
- T_{feed} : la température de l'alimentation en monomère [K]

L'energie apportée par l'agitation ($Q_{agitation}$) dans les procédés de polymérisation en émulsion, où la vitesse d'agitation et la viscosité sont relativement faibles, est négligée. Les pertes de chaleur dues aux parties non enveloppées, ainsi que celles au niveau du condenseur ne sont pas prises en compte par notre modèle de commande en simulation, mais ont été estimées lors de l'application expérimentale. Finalement, le bilan de chaleur permet d'écrire :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho_m C_p V}\Big((-\Delta H)R_p + UA(T_j - T) + Q_m C_{p-feed}(T_{feed} - T)\Big) \tag{4.18}$$

4.2.1.3 Modèle de commande

Le modèle simplifié de polymérisation en émulsion qui découle des deux bilans précédents est donné par le système d'équations non linéaires suivant :

$$\begin{cases} \dfrac{dN_m^T}{dt} = Q_m \\ \dfrac{dN_m}{dt} = Q_m - R_p \\ \dfrac{dT}{dt} = \dfrac{1}{\rho_m C_p V}\Big((-\Delta H)R_p + UA(T_j - T) + Q_m C_{p-feed}(T_{feed} - T)\Big) \\ \dfrac{dV}{dt} = \dfrac{MW_m}{\rho_m} Q_m \end{cases} \tag{4.19}$$

Soit $\Big(N_m^T \; N_m \; T \; V\Big) \in \mathbb{R}^4$ le vecteur d'état du modèle de polymérisation considéré et $\Big(Q_m \; T_j\Big) \in \mathbb{R}^2$ le vecteur de commande.

4.2.2 Problématique de commande

Notre premier objectif de commande est de maximiser la chaleur produite (Q_R) par la réaction, ce qui entraîne la maximisation de la vitesse de réaction ($Q_R = (-\Delta H)R_p$). Pour cela, nous fixons un problème de régulation sur la chaleur de réaction.

Les capacités du bain thermostaté et de la pompe sont limitées et engendrent les contraintes portant sur les amplitudes et vitesses :

- Pour la pompe, le débit de monomère maximum est noté Q_m^{max}. La vitesse de variation de la pompe est considérée comme infinie sur la plage de fonctionnement.

$$Q_m(.) \in [0, Q_m^{max}] \tag{4.20}$$

- Pour le bain thermostaté, l'amplitude de température admissible dans la double enveloppe est comprise entre une valeur minimale T_j^{min} et maximale T_j^{max}. La vitesse de variation de la commande est limitée par la capacité du bain à chauffer ou refroidir le réacteur.

$$T_j(.) \in [T_j^{min}, T_j^{max}] \text{ avec } |\dot{T}_j| \leq \dot{T}_j^{max} \tag{4.21}$$

- D'un point de vue des sorties, la chaleur produite par la réaction doit être limitée pour des questions de sécurité :

$$Q_R(.) \leq Q_R^{max} \tag{4.22}$$

  Cela revient donc à fixer comme objectif de commande la régulation de la chaleur de réaction à ce maximum (Q_R^{max}) sans le dépasser. Si l'on veut contrôler pleinement le système à l'aide des deux entrées, débit en monomère (Q_m) et température de la double enveloppe (T_j), il faut contraindre le système à rester dans l'intervalle III. En effet, dans l'intervalle I et II, le débit en monomère n'a aucun effet sur la réaction, car des gouttelettes de monomère sont présentes dans le réacteur ($[M]_p = [M]_p^{sat}$), le système n'est donc plus contrôlable. De plus, la présence de gouttelettes dans le réacteur n'est pas souhaitable, car ceci peut déstabiliser les particules en adsorbant une quantité trop importante de tensioactif à leur surface. Afin de maintenir le système dans l'intervalle III, on considère donc une deuxième sortie, la concentration de monomère dans les particules $[M]_p$:

$$[M]_p(.) \leq [M]_p^{sat} \tag{4.23}$$

4.2.3 Résultats de simulation (MIMO)

4.2.3.1 Conditions de simulation

L'objectif est de déterminer conjointement le débit de monomère (Q_m) et la température de la double enveloppe (T_j) qui minimisent la différence entre la référence

(la chaleur de réaction maximale) et la sortie du procédé simulé, tout en respectant les contraintes sur les entrées et les sorties.

Les deux stratégies de commande détaillées dans le chapitre 2 ont été appliquées, une basée sur le modèle non linéaire, l'autre utilisant un modèle linéaire temps variant.

Paramètre	Définition	Valeur
C_p	capacité calorifique moyenne du milieu de réaction	1714 J.Kg^{-1}.K^{-1}
UA	coefficient d'échange entre la double enveloppe et le réacteur	6 J.K^{-1}.s^{-1}
ρ_m	la densité du monomère	$0,904$ Kg.dm^{-3}
ρ_p	la densité du polymère	$1,04$ Kg.dm^{-3}
ϕ_p^p	fraction du volume de polymère dans les particules de polymère	$0,4$
MW_m	masse molaire du monomère	$0,104$ Kg.mol^{-1}
$(-\Delta H)$	enthalpie de réaction	71060 J.mol^{-1}
C_{p-feed}	capacité calorifique de l'alimentation en monomère	1714 J.Kg^{-1}.K^{-1}
k_{p0}	le facteur préexponentiel de la coefficient de propagation	$1,05 \times 10^7$ dm^3.mol^{-1}.s^{-1}
EA	l'energie d'activation du coefficient de propagation	$2,9544 \times 10^4$ J.mol^{-1}
T_{feed}	température de l'alimentation en monomère	25^{o}C

TABLEAU 4.1 – Paramètres de simulation pour la polymérisation du styrène

Les conditions de simulation sont les suivantes :
- l'horizon de commande N_c est égal à 1,
- l'horizon de prédiction N_p est fixé à 10,
- la période d'échantillonnage T_e est 10 s,
- le nombre de moles de radicaux dans les particules μ est supposé constant, $\mu = 2.18 \times 10^{-7}$ mol,
- concernant les contraintes sur les entrées, les limitations sont :

$$\begin{cases} Q_m^{max} = 1 \times 10^{-3} \text{mol.s}^{-1} \\ T_j^{max} = 90^o\text{C} \\ T_j^{min} = 50^o\text{C} \\ \dot{T}_j^{max} = 1^o\text{C/min} \end{cases} \tag{4.24}$$

- concernant les contraintes sur les sorties, les limitations sont :

$$\begin{cases} Q_R^{max} = 60 \text{ W} \\ [M]_p^{max} = [M]_p^{sat} \text{ mol.dm}^{-3} \end{cases} \tag{4.25}$$

– les paramètres du modèles sont donnés dans le tableau 4.1
– les conditions initiales sont :

$$\begin{cases} N_m^T(0) = 1 \text{ mol} \\ N_m(0) = 0.56 \text{ mol} \\ T(0) = 330 \text{ K} \\ V(0) = 2 \text{ dm}^3 \end{cases} \tag{4.26}$$

– les simulations sont effectuées sous matlab R14 pour linux sur un AMD 64 3000+ cadencé à 1800 Mhz avec 2Go de mémoire vive.

4.2.3.2 Commande prédictive basée sur le modèle non linéaire

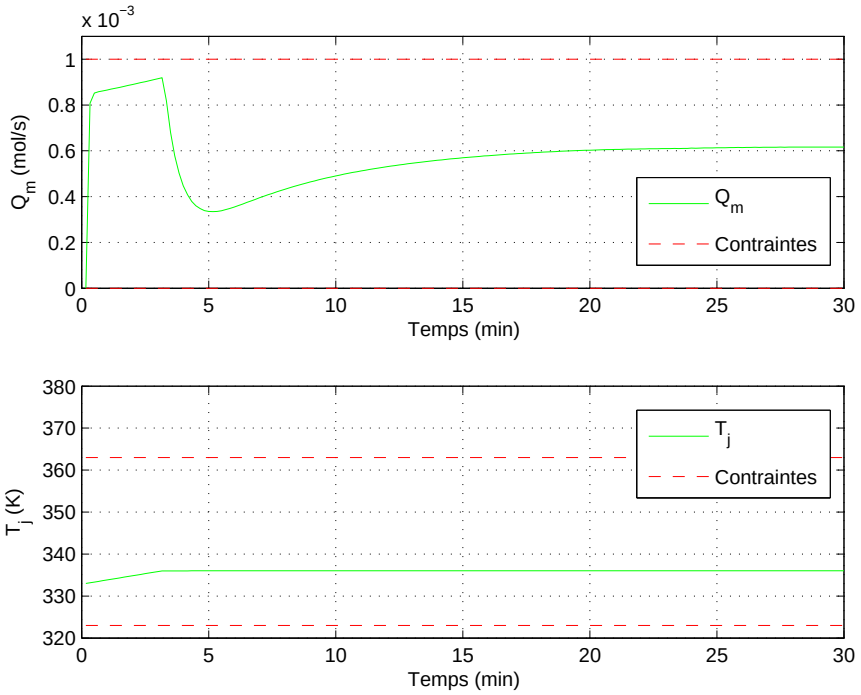


FIGURE 4.1 – Maximisation de la production : entrées du procédé simulé (modèle de commande non linéaire)

Nous considérons les conditions de simulation définies précédemment et la structure de commande prédictive par modèle interne non linéaire définie dans la section 2.5.2.2 page 58. Pour l'optimisation, nous avons opté pour la routine fmincon de la boîte à outils d'Optimisation de Matlab (Toolbox Optimization). Ce solveur est une implémentation de programmation quadratique successive avec recherche linéaire et gestion des contraintes actives. Il construit une approximation quasi-newtonienne du Hessien.

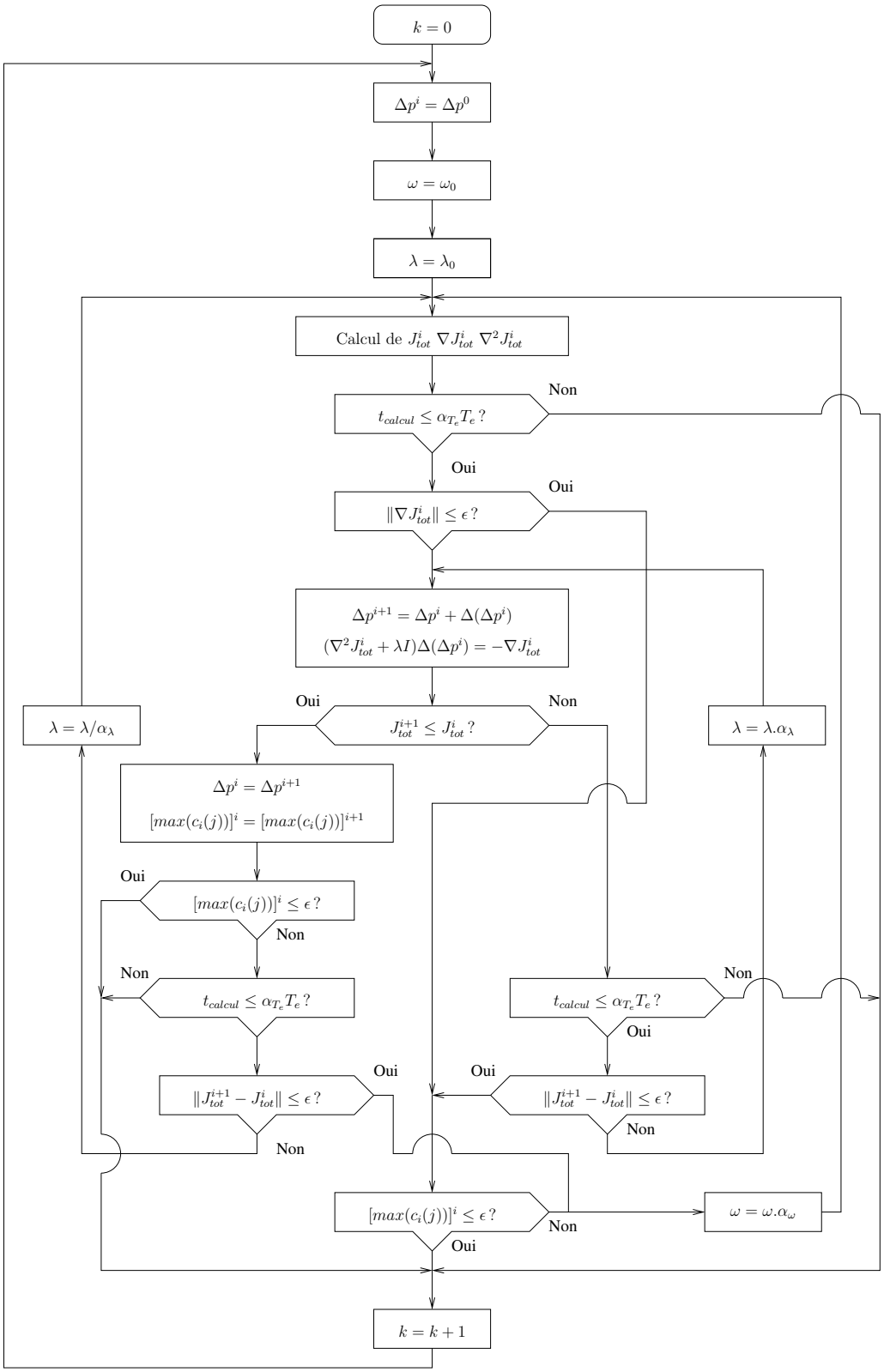


FIGURE A.1 – Algorithme d'optimisation en ligne pour un modèle de commande linéaire temps variant

Annexe B

Acte publié à l'occasion du congrès ESCAPE 18

18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18
Bertrand Braunschweig and Xavier Joulia (Editors)
© 2008 Elsevier B.V./Ltd. All rights reserved.

MPC@CB SOFTWARE: A SOLUTION FOR MODEL PREDICTIVE CONTROL

Bruno da Silva, Pascal Dufour,* Nida Othman, Sami Othman,

Université de Lyon, F-69000, Lyon, France ;
Université Lyon 1, F-69622, Lyon, France ;
CNRS, UMR 5007, LAGEP (Laboratoire d'Automatique et Génie des Procédés), 43 bd du 11 novembre, F- 69622 Villeurbanne, France.

Abstract

This paper deals with a reusable user friendly simulation computer code (MPC@CB†). The original program was developed under Matlab for single input single output (SISO) model predictive control (MPC) for constrained optimization problems (trajectory tracking, processing time minimization…). The control structure is an adaptation of MPC with internal model control (IMC) structure. The original algorithm was applied and validated for different processes. In this work, it was adapted for multiple input multiple output (MIMO) constrained systems and validated on a polymerization process.

Keywords: model predictive control, control software, polymerization processes.

1. Introduction

Model predictive control (MPC) is employed in a wide variety of real-time control applications, including chemical engineering. MPC refers to a class of control algorithms in which an explicit model is used to predict the process dynamics. At each sample time, with the update of new process measurements, an open-loop optimization over a finite prediction horizon aims to find the sequence of manipulated variable [1]. But few MPC studies are devoted to processes involving complexity of chemical properties and equations which describe such systems. This MPC@CB software has already been used in its SISO version to control a simulated drying process of pharmaceutical vials [2], an experimental laboratory implementation of Powder Coating Curing Process [3] and to control a pasta dryer. The main objective of this work is to continue the development of the MPC@CB software for MIMO systems described by nonlinear ordinary differential equations (ODE) or/and nonlinear partial differential equations (PDE). Various user defined process models may be controlled by this software. Emulsion polymerization process control is considered in this work [4]. The study of a finite dimensional model is tackled, with the monomer flow rate and the jacket temperature as manipulated variables. The heat production and the concentration of monomer in the polymer particles are the process outputs. The process constraints, due to physical limitations such as the bath capacity of heating and cooling or the maximum possible monomer flow rate, are taken into account. In the first part of this paper, the process control strategy is presented. Secondly, the developed control

* Corresponding author: dufour@lagep.univ-lyon1.fr
† © University Claude Bernard Lyon 1 – EZUS. In order to use MPC@CB, please contact the author: dufour@lagep.univ-lyon1.fr

software is detailed. The polymerization model and the simulation results are finally discussed.

2. Process control strategy

Model predictive control is an approach in which the control action is obtained by solving on-line, at each time, an optimisation problem [5]. More information about the predictive control algorithm used in the present paper may be found in [6]. Briefly, the control structure is an adaptation of MPC with internal model control (IMC) structure. In order to explicitly take into account magnitude and velocity constraints by the optimization argument u, a transformation method is used to get a new unconstrained argument p. For the output constraints handling, the exterior penalty method is adopted [7]. Consequently, the penalized problem can be solved by any unconstrained optimization algorithm: the well-known and robust Levenberg-Marquardt's algorithm is used. Nonlinear algebraic differential equations are solved off-line (S_0) and the time varying linearized system (STVL) is used on-line to decrease the time calculation during the control optimization. Given small input variations Δu, small state variations Δx and small output variations Δy_m about S_0 can be represented through the STVL. The final unconstrained penalized optimal control objective is formulated as a cost function J, considering the variation Δu of the manipulated variable u about a chosen trajectory u_0.

The control problem is a general optimization problem over a receding horizon N_p where the cost function J_{tot} to be minimized reflects any control problem J (trajectory tracking, processing time minimization, energy consumption minimization, …), and n_c constraints c_i on measured (or estimated) outputs may be explicitly specified by J_{ext}. k (resp. j) is the actual (resp. future) discrete time index, y_{ref} describes the specified constrained behaviour for the process measure y_p and y_m is the continuous model output. Since the problem is solved numerically, a mathematical discrete time formulation is:

$$\begin{aligned} &\min J_{tot}(p) = J(p) + J_{ext}(p) \\ &J(p) = \sum_{j=k+1}^{k+N_p} g(y_{ref}(j), y_p(k), y_m(j), u(p(j))) \\ &J_{ext}(p) = \sum_{j=k+1}^{j=k+N_p} \sum_{i=1}^{i=n_c} \max^2[0, c_i(j)] \end{aligned} \tag{1}$$

3. Control software : Main features of MPC@CB

Based on the process control strategy described above, the codes of the MPC@CB software have been written in Matlab. The program allows realizing the MPC of a process under constraints. The codes were adapted to make them easy to implement to any SISO or MIMO process, through the user files (where the model equations have to be specified), synchronized by few main standards files (where the user has to make few (or no) changes). The model has to be given under the form:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = f(x,u) \\ y = g(x) \end{cases} \tag{2}$$

In the newly developed program, the number of states in the SISO or MIMO model is not limited. The model may be linear or nonlinear, time variant or time invariant, based on ordinary differential equations (ODE) and/or on partial differential equations (PDE).

Another originality of the software is the simplicity for the user to solve control problems by various choices:

- MPC for a custom cost function (trajectory tracking, processing time minimization…), with or without output constraints. The user may specify any reference trajectory.
- SISO, MISO, SIMO or MIMO model (a new feature introduced by this work).
- In order to study the robustness of the control law, it is easy to introduce, for any model parameter, different values in the model (used in the controller) and in the simulated process. It is assumed that the simulated process and the model are described by the same equations.
- Closed loop control with PID in order to compare control performances with the MPC.
- Possibility to introduce a cascaded process (which input of the cascaded process is the output controlled by the software)
- Possibility to specify any condition to stop the run before the final time.
- A software sensor (observer) can be introduced.
- Open or closed loop control.

The software has been already used for a real time application. The development of this software is still in progress and it is very easy to introduce new parts in the current code.

4. Application example

4.1. Process model

A simplified model of emulsion polymerization process is described by the following equations (for more details see [4]):

$$\begin{cases} \dfrac{dN_T}{dt} = Q_m \\ \dfrac{dN}{dt} = Q_m - R_p \\ \dfrac{dT}{dt} = \dfrac{1}{\rho_m C_p V}\left[\Delta H\ R_p + UA(Tj - T) + Q_m\ C_{p_feed}\left(T_{feed} - T\right)\right] \\ \dfrac{dV}{dt} = \dfrac{MW_m}{\rho_m} \end{cases} \tag{3}$$

Where N^T (mole) is the total number of moles of monomer introduced to the reactor. Q_m (mole/s) is the monomer input flow rate. N (mole) is the number of moles of residual

monomer. R_p (mol/s) is the reaction rate. T, T_{feed}, T_j (K) are the reactor, feed and jacket temperatures respectively. ρ_m and ρ_p (kg/dm^3) are the monomer and polymer densities respectively. C_p and C_{p_feed} (J/kg/K) are the heat capacities of the reaction medium and the feed. V (dm^3) is the total volume of the reaction. ΔH (J/mole) is the reaction enthalpy. A (dm^2) is the heat transfer area between the jacket and the reactor.
U (W/K/dm^2) is the heat transfer coefficient of the reactor wall. MWm (kg/mol) is the monomer molecular weight.

With

$$R_p = \mu\, k_{p0}\, e^{\frac{-EA}{RT}} [M]_p(N, N^T) \tag{4}$$

Where μ (mole/dm^3) is the number of moles of radicals in the polymer particle. k_{p0} (dm^3/mol/s) is the pre-exponential factor of the propagation rate coefficient. EA (J/mole) is the activation energy of the propagation rate coefficient. $[M]_p$ (mol/dm^3) is the concentration of monomer in the polymer particles.

Usually, when polymer particles are saturated with monomer, only the jacket temperature can be used to control the reaction rate. The reaction rate is insensitive to the monomer flow rate during this interval. This reduced the controller to a SISO system. In this work, we will be interested in showing the interest of controlling MIMO systems. Therefore, we consider the interval where polymer particles are not saturated with monomer. In this case both control variables: the monomer flow rate and the jacket temperature affect the reaction rate and can be used in the MISO controller. During this interval $[M]_p$ is given by:

$$[M]_p(N^T, N) = \frac{N}{MW_m\left(\frac{N^T - N}{\rho_p} + \frac{N}{\rho_m}\right)} \tag{5}$$

The heat production Q_R is given by:

$$Q_R = \Delta H\ R_p \tag{6}$$

4.2. Process measurements

The nonlinear state given by equations (3) is $x = (N^T ; N ; T ; V)$. The state x is assumed to be completely measurable each 10s by calorimetry. μ is also a state of the system which is not modelled and not measured but can be estimated online from the other measurements. In the presented simulations, this state is assumed to be constant, but variations of μ can be taken into account in the software scheme.

4.3. Control objective

Due to physical limitations, the jacket temperature was constrained in the admissible range 50-90°C with a small variation rate (1°C/min). The maximal admissible flow rate is 0.001 mol/s. The control objective is to maximize the reaction rate, which implies to attain as fast as possible the allowable reaction heat. The maximum allowable heat should be calculated from the capacity of the jacket to evacuate the heat in order to ensure the process safety. It is obvious that maximizing the heat production and therefore the reaction rate leads to the reduction of the process time. Optimizing the heat

production leads therefore to optimize the process productivity. In order not to exceed the saturation concentration of the polymer particles, a constraint is considered on $[M]_p$ which is considered by the controller as a constraint on the state N.

4.4. Simulation results

The parameters of styrene polymerization were used in the simulation. The objective of the first simulation was to maintain the heat production Q_R at its maximum admissible value fixed arbitrarily at 60W using the SISO MPC controller by manipulating the monomer flow rate (Figure 1). It can be seen that the desired heat production was reached rapidly by manipulating the monomer flow rate that was not saturated at any moment. This is due to the long horizon length used in the simulations.

In the second simulation (Figure 2), the MISO control strategy was applied to obtain the desired heat. The adapted MPC@CB software for a multi-variable case was used with the four dimensional ODE's system of the emulsion polymerization process. In this case the monomer flow rate and the jacket temperature were both manipulated in order to reach the desired heat. It can be seen that no saturation in their values was reached and the desired heat production can be attained more rapidly with the MIMO strategy than with the mono-variable SISO controller.

5. Conclusion and future works

In this paper, the existing MPC@CB software was extended for a multi-variable use. From a practical point of view, the drawback of MPC is the computational time aspect. MPC@CB algorithm allows decreasing the computational burden during on-line control. The predictive control strategy used in this software is robust and is defined by few adjustable parameters. MPC@CB software offers a turnkey solution for a constrained nonlinear multi-variable predictive control. Simulation results have shown that the MIMO strategy improves the control performances. Possibilities to control the particle size distribution of a styrene emulsion polymerization with this multi-variable strategy and this software are under study. Nonlinear PDE such as the particle size distribution can easily be discretized using numerical methods, like the finite differences and can therefore be used by the software.

References

[1] S.J. Qin and T.A. Badgwell, A survey of industrial model predictive control technology, Control Engineering Practice, No 11 (2003) 733.

[2] N. Daraoui, P. Dufour, H. Hammouri, Model Predictive Control of the Primary Drying Stage of the Drying of Solutions in Vials: an Application of the MPC@CB Software (Part 1), Proceedings of the 5th Asia-Pacific Drying Conference 2007, vol. 2, pp. 883-888, Hong Kong, China, August, 13-15 2007.

[3] K. Abid, P. Dufour, I. Bombard, P. Laurent, " Model Predictive Control of a Powder Coating Curing Process: an Application of the MPC@CB© Software ", Proceedings of the 26th IEEE Chinese Control Conference (CCC) 2007, Zhangjiajie, China, vol. 2, pp. 630-634, July 27-29 2007.

[4] Mazen Alamir, Nida Sheibat-Othman, Sami Othman, Constrained nonlinear receding horizon control for maximizing production in polymerization processes, IEEE Transaction on Control Systems Technology, 2006.

[5] D. Q. Mayne, J. B. Rawlings, C. V. Rao, and P. O. Scokaert, Constrained model predictive control: Stability and optimality, Automatica, No 36 (2000) 789.

[6] P. Dufour, Y. Touré, D. Blanc and P. Laurent, On nonlinear distributed parameter model predictive control strategy: On-line calculation time reduction and application to an experimental drying process, Computers and Chemical Engineering, Vol. 27, No. 11, 1533-1542, 2003.
[7] R. Fletcher. Pratical Methods of Optimization. John Wiley and Sons, 1987.

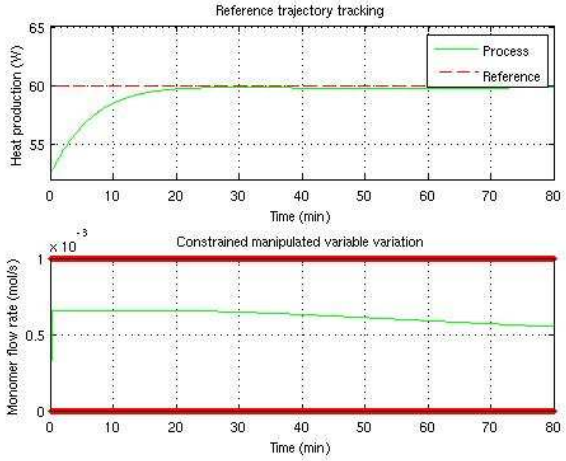


Figure 1: Optimization by SISO MPC of the dynamic of the output heat production.

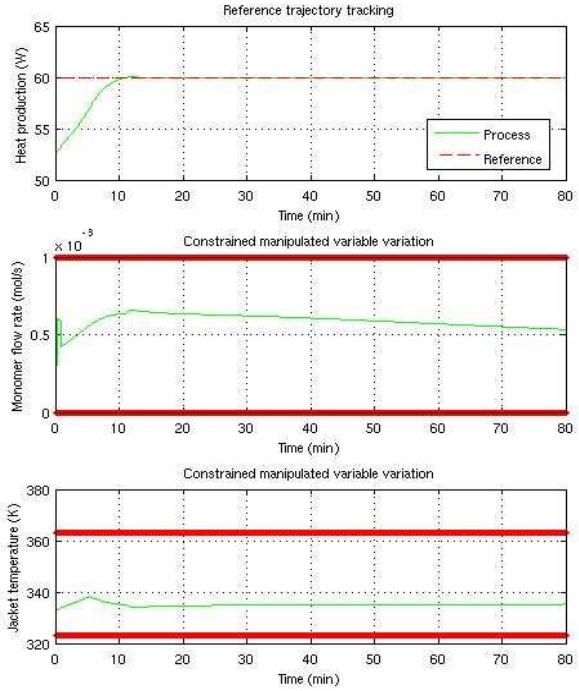


Figure 2: Optimization by MISO MPC of the dynamic of the output heat production.

Annexe C

Acte publié à l'occasion du congrès IFAC'08

Model Predictive Control of Free Surfactant Concentration in Emulsion Polymerization

Bruno da Silva, Pascal Dufour [1]
Nida Sheibat-Othman and Sami Othman

Université de Lyon, Lyon, F-69003, France ; Université Lyon 1 ; CNRS UMR 5007 LAGEP (Laboratory of Process Control and Chemical Engineering), 43 bd du 11 novembre, 69100 Villeurbanne, France

Abstract: In emulsion polymerization processes, the surfactant concentration plays an important role in the latex stability, reaction kinetics and particle size distribution (PSD). Controlling the free surfactant concentration in the aqueous phase ensures the stability of the latex and the control of the micellar nucleation rate. The PSD is determined by particle nucleation, growth and stability which are highly nonlinear behaviors. The PSD affects the polymer rheology, adhesion, optical properties and mechanical strength. This work deals with the model predictive control (MPC) of free surfactant concentration using the surfactant feed rate as a control variable. The used strategy is a global method that aims to reduce the on-line calculation time due to the partial differential equations (PDE) model based optimization task resolution. In order to decrease the computational burden, the nonlinear PDE system is solved off-line. Then, a linearized PDE model around the previous off-line behavior is used to find the optimal variations for the on-line predictive control.

Keywords: Control of distributed systems; Model predictive and optimization-based control; Process control applications.

1. INTRODUCTION

The main objective of this paper is to apply MPC to emulsion polymerization processes modeled by nonlinear partial distributed equations. Semino and Ray (1995) have studied the formal controlability of emulsion polymerization described by population balance equations (PBE) and employed the feed concentrations of surfactant, initiator, inhibitor to control the PSD.In the literature, few results have been published for the close loop control of PSD where its dynamic is governed by population balance equations. Many works, Crowley et al. (2000), Immanuel and Doyle III (2002) and Zeaiter et al. (2002) used an open loop model optimization to attain a final target PSD . The calculation of optimal control trajectories is done off line. Flores-Cerillo and MacGregor (2002) addressed the control of the PSD, using available on-line measurement (temperature) and off-line measurement (PSD) to predict the final PSD and, if necessary, to compute mid-course corrections. Doyle III et al. (2003) proposed a hybrid model based approach for batch-to-batch control of PSD. On-line measurement of the full PSD was assumed available which is still a challenging issue. Wang and Doyle III (2004) proposed a reachability analysis of systems described by PBE and pointed out the importance of proper initial reaction conditions, and in the case of midcourse correction the importance of early PSD measurements, with proper early corrective action. Zeaiter et al. (2006) implemented a MPC strategy for a single input single output (SISO) case for PSD control with monomer flow rate manipulation and investigated a multiple input multiple output (MIMO) control of PSD and molecular-weight distribution (MWD) simultaneously where the monomer flow rate and reactor temperature are manipulated variables.

In practice, sensors used to measure the PSD usually require sampling, dilution and analysis. Due to this difficult and time consuming analysis, usualy soft sensors or open loop model based observers were employed. Santos Jr. et al. (2007) used the conductivity measurements and ion-selective electrodes to monitor the free surfactant molecules during anionic (sodium dodecyl sulfate) stabilized emulsion polymerization. This information would provide information about the particle stabilization and the rate of nucleation which gives an alternative measurement to control the PSD.

In this study, we consider model predictive control of the free surfactant concentration in the aqueous phase, using the surfactant flow rate as a constrained manipulated variable. Controlling the free surfactant in the aqueous medium may ensure the stability of latex, and the dispersity of the distribution by controlling the micellar nucleation. In the first part of this paper, the dynamic model of emulsion polymerization is adapted. Secondly, the control strategy applied in Dufour et al. (2003) for PDE systems

[1] Corresponding author: Pascal Dufour, Fax: 33-4.72.43.16.99, E-mail: dufour@lagep.univ-lyon1.fr

to reduce the on-line resolution time is employed. Finally, simulation results are discussed.

2. STYRENE EMULSION POLYMERIZATION MODEL

In emulsion polymerization, the PSD can be described by two types of models. The first model is the pseudo-bulk model that is available for large particles in which more than one free radical can co-exist in a same particle for a significant period, Immanuel and Doyle III (2002). The second model is the 0-1 model. It was used by Coen et al. (1998) to model coagulation and secondary nucleation. This model is adapted only for systems with the number of radicals per particle equal to 0 or 1. Therefore, this model is generally available for small particles. It distinguishes particles who have a polymeric radical (n_{1p}), particles who have no radicals (n_0) and particles who have a monomeric radical (n_{1m}).

2.1 0-1 model

Models describing the process kinetics and particle evolution for the 0-1 system is given in detail in Crowley et al. (2000).

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_0(r,t)}{\partial t} = \rho(r)(n_{1p}(r) + n_{1m}(r) - n_0(r)) \\ \qquad\qquad +k_0(r)n_{1m}(r) \\ \dfrac{\partial n_{1p}(r,t)}{\partial t} = -(\rho(r) + k_{tr}[M]_p)n_{1p}(r) + \rho_r(r)n_0(r) \\ \qquad\qquad +k_{pe}[M]_p n_{1m}(r) - \dfrac{\partial\left[G(r)n_{1p}(r)\right]}{\partial r} \\ \dfrac{\partial n_{1m}(r,t)}{\partial t} = \rho_m(r)n_0(r) + k_{tr}[M]_p n_{1p}(r) \\ \qquad\qquad -n_{1m}(r)(\rho(r) + k_{pe}[M]_p + k_0(r)) \end{cases} \tag{1}$$

where $[M]_P$ is the monomer concentration in particles, k_{tr} is the coefficient of transfer to monomer in the polymer particle, k_{pe} is the propagation coefficient of monomeric radicals in particles, $\rho(r,t) = \rho_r(r,t) + \rho_m(r,t)$ represents the overall rate of radical entry into particles with:

$$\begin{cases} \rho_r(r) = \displaystyle\sum_{i=z}^{j_{crit}-1} k_{e,i}(r)[IM_i] \\ \rho_m(r) = k_{eE}(r)[E] \end{cases} \tag{2}$$

$[IM_i]$ is the concentration of oligomeric radicals of degree i in the aqueous phase, $[E]$ is the concentration of monomeric radicals that can desorb out of particles, z is the critical chain length at which polymer particles can enter into polymer radicals or micelles (micellar nucleation), j_{crit} is the chain length at which the radicals become insoluble in water and precipitate forming new particles (homogeneous nucleation).

Rate coefficients of monomer radicals entry into particles k_{eE}, oligomer radicals entry into particles $k_{e,i}$, radicals entry into micelles $k_{em,i}$ and radicals desorption from particles k_0 are governed by the diffusion coefficient D_w and depend on the particle radius r.

The total number of particles of size between r and $r + dr$ is given by:

$$n(r,t) = n_0(r,t) + n_{1p}(r,t) + n_{1m}(r,t) \tag{3}$$

The average number of radicals in particles of size r at time t, $\bar{n}(r,t)$ is given by:

$$\bar{n}(r,t) = \frac{n_{1p}(r,t) + n_{1m}(r,t)}{n(r,t)} \tag{4}$$

Particle growth rate is given by:

$$G(r) = \frac{k_p[M]_P MW_m}{4\pi r^2 d_p N_A} \tag{5}$$

with k_p the monomer propagation rate coefficient into particles, MW_m the molecular weight of monomer, d_p the density of polymer and N_A Avogadro's number.

Both homogeneous and micellar nucleations are considered. The total nucleation rate ($\Re_{nuc} = \Re_{nuc}^{hom} + \Re_{nuc}^{mic}$) acts as a boundary condition of (1):

$$n_{1p}(r_{nuc}, t) = \frac{\Re_{nuc}(t)}{G(r_{nuc})} \tag{6}$$

where $G(r_{nuc})$ is the growth rate of particles of size r_{nuc} and

$$\begin{cases} \Re_{nuc}^{hom} = k_{p,(j_{crit}-1)}^{aq}[M]_{aq}[IM_{j_{crit}-1}]v^{aq} \\ \Re_{nuc}^{mic} = \displaystyle\sum_{i=z}^{j_{crit}-1} k_{em,i}[Mic][IM_i]v^{aq} \end{cases} \tag{7}$$

with $[M]_{aq}$ the monomer concentration in the aqueous phase, $[Mic]$ the concentration of micelles, $k_{p,i}^{aq}$ the coefficient of propagation of monomer with radical on length i, r_{nuc} the nucleation radius and v_{aq} the aqueous phase volume.

2.2 Monomer material balance

The residual amount of monomer is given by:

$$\frac{dN_m}{dt} = Q_m - k_p[M]_P \int_{r_{nuc}}^{\infty} \bar{n}(r,t)n(r,t)dr \tag{8}$$

where N_m is the number of moles of residual monomer and Q_m is the monomer flow rate.

2.3 Surfactant material balances

The number of moles of surfactant introduced into the reactor is given by:

$$\frac{dN_S}{dt} = Q_S \tag{9}$$

where Q_S is the flow rate of surfactant. The concentration of free surfactant in the aqueous phase $[S_{aq}]$ can be calculated from the following equation:

$$[S^{aq}]v^{aq} = N_S - N_S^P - N_S^d \tag{10}$$

where N_S^P and N_S^d are the number of moles of surfactant adsorbed on the surface of particles and droplets respectively:

$$N_S^d = \frac{3V^d}{a_{sd}r_d N_A} \tag{11}$$

V^d is the droplets volume, a_{sd} is the surface area of droplets covered by a single surfactant molecule and rd is the radius of the monomer droplets.

$$N_S^P = \frac{S_{par}}{N_A A_S} \tag{12}$$

S_{par} is the total particle surface:

$$S_{par} = 4\pi N_A \int_{r_{nuc}}^{\infty} n(r) r^2 dr \tag{13}$$

A_s is the minimum area occupied by a single surfactant molecule:

$$A_s = a_{sp}(1 + \frac{1}{[S^{aq}]b_s}) \tag{14}$$

where a_{sp} is the surface area of particles covered by a single surfactant molecule and b_s is the Langmuir adsorption isotherm parameter.

The concentration of micelles is given by:

$$[Mic] = max(0, \frac{[S^{aq}] - CMC}{n_{agg}}) \tag{15}$$

where CMC is the critical micellar concentration and n_{agg} is the aggregation number for the surfactant.

2.4 Aqueous phase reactions

The polymerization process starts by the initiator decomposition (I) in the aqueous phase producing primary radicals ($I^\bullet$) that react with monomer molecules to generate oligomeric radicals (IM_i).

The material balances of the species in the aqueous phase are given by:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{v^{aq}} \frac{d\left([I]v^{aq}\right)}{dt} = \frac{Q_I}{v^{aq}} - k_d[I] \\
&\frac{1}{v^{aq}} \frac{(d[I^\bullet]v^{aq})}{dt} = 2k_d[I] - \left(k_{pI}^{aq}[M]_{aq} + k_t^{aq}[T]\right)[I^\bullet] \\
&\frac{1}{v^{aq}} \frac{d\left([IM_1]v^{aq}\right)}{dt} = k_{pI}^{aq}[M]_{aq}[I^\bullet] \\
&- \left(k_{p,1}^{aq}[M]_{aq} + k_t^{aq}[T] + k_{tr}^{aq}[M]_{aq}\right)[IM_1] \\
&\frac{1}{v^{aq}} \frac{d\left([IM_i]v^{aq}\right)}{dt} = k_{p,i-1}^{aq}[M]_{aq}[IM_{i-1}] \\
&- \left(k_{p,i}^{aq}[M]_{aq} + k_t^{aq}[T] + k_{tr}^{aq}[M]_{aq}\right)[IM_i], \quad i = 2, z-1 \\
&\frac{1}{v^{aq}} \frac{d\left([IM_i]v^{aq}\right)}{dt} = k_{p,i-1}^{aq}[M]_{aq}[IM_{i-1}] \\
&- \left(k_{p,i}^{aq}[M]_{aq} + k_t^{aq}[T] + k_{tr}^{aq}[M]_{aq} + k_{em,i}[Mic]\right)[IM_i] \\
&- \frac{1}{v^{aq}} \int_{r_{nuc}}^{\infty} k_{e,i} n(r) dr [IM_i], \quad i = z, j_{crit} - 1 \\
&\frac{1}{v^{aq}} \frac{d\left([E]v^{aq}\right)}{dt} = \frac{1}{v^{aq}} \int_{r_{nuc}}^{\infty} k_0(r) n_{1m}(r) dr + k_{tr}^{aq}[M]_{aq}[T] \\
&- \frac{1}{v^{aq}} \int_{r_{nuc}}^{\infty} k_{eE}(r)[E] n(r) dr - k_t^{aq}[E][T]
\end{aligned} \tag{16}$$

where k_d is the coefficient of initiator decomposition, k_t^{aq} is the coefficient of termination in the aqueous phase, k_{tr}^{aq} is the coefficient of transfer to monomer in the aqueous phase, Q_I is the initiator flow rate, $[I]$ is the initiator concentration, $[T]$ is the total concentration of radicals in the aqueous phase: $[T] = \sum_{i=1}^{j_{crit}-1}[IM_i] + [E] + [I^\bullet]$.

2.5 Bulk-like model

Edouard et al. (2005) have written the 0-1 model under a new form, the bulk-like model. The state represents the total number of particles of size r ($n(r)$) for the 0-1 system and does not distinguish particles as a function of the number of radicals they contain ($n_{1p}(r)$, $n_{1m}(r)$, $n_0(r)$). This allows the process output to become a part of the state of the model if a sensor is used to measure the particle size from time to time.

The model is developed using system (1). With the following change of variables ($N(r,t) = n_{1p}(r,t) + n_{1m}(r,t)$) we obtain:

$$\bar{n}(r,t) = \frac{N(r,t)}{n(r,t)} \tag{17}$$

Taking the sum of the three equations in the 0-1 model (1) and assuming that the growth of the particles n_{1m} is not negligible gives a balance on the total number of particles in the reactor:

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial \left[G(r)\bar{n}(r,t)n(r,t)\right]}{\partial r} \tag{18}$$

and the following equation can be obtained for $\bar{n}(r,t)$ by deriving equation(17) with respect to time:

$$\frac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = \frac{n(r,t)\frac{\partial N(r,t)}{\partial t} - N(r,t)\frac{\partial n(r,t)}{\partial t}}{n^2(r,t)} \tag{19}$$

The quasi-steady state assumption for $n_{1m}(r,t)$ Crowley et al. (2000) gives:

$$\begin{aligned}
n_{1m}(r,t) = &\frac{\rho_m(1-\bar{n})n}{\rho + [M]_P(k_{pe} + k_{tr}) + k_0} \\
&+ \frac{k_{tr}[M]_P \bar{n} n}{\rho + [M]_P(k_{pe} + k_{tr}) + k_0}
\end{aligned} \tag{20}$$

We obtain the following model (bulk-like model) representing the PSD of a 0-1 system:

$$\begin{cases}
\dfrac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\dfrac{\partial \left[G(r)\bar{n}(r)n(r)\right]}{\partial r} \\
\dfrac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = \rho(r)(1 - 2\bar{n}(r)) - k_0(r)\dfrac{n_{1m}(r)}{n(r)^2} \\
\qquad\qquad + \dfrac{\partial \left[G(r)\bar{n}(r)n(r)\right]}{\partial r}\left(\dfrac{\bar{n}(r) - 1}{n(r)}\right)
\end{cases} \tag{21}$$

with the boundary conditions:

$$\begin{cases}
n(r_{nuc}, t) = \dfrac{\Re_{nuc}(t)}{G(r_{nuc})} \\
\bar{n}(r_{nuc}, t) = 1
\end{cases} \tag{22}$$

3. MPC AND EMULSION POLYMERIZATION

MPC is employed in a wide variety of real-time control applications, including chemical engineering, Qin and Badgwell (2003). At each sample time, with the update of new process measurements, an open-loop optimization over a finite prediction horizon aims to find the sequence of manipulated variables, which guarantees optimum process operation with robustness to operating conditions and model uncertainties. But few MPC studies are devoted to processes involving complexity of chemical properties and PDE models which describe such systems. In this work, the MPC strategy proposed by Dufour et al. (2003) is used. The control structure is an adaptation of MPC with internal model control (IMC) structure where the nonlinear PDE system (solved off-line) and a linearized PDE system (solved on-line) are both used to decrease the computational burden. The control strategy is concerned with on-line resolution that aims to correct off-line structure results. A similar control structure is applied by Zeaiter et al. (2006), considering step-response coefficients updated at every sequence and a disturbance term. The disturbance term correspond to the disturbance due to plant/model mismatch and the disturbance due to nonlinearities (d^{nl}). The term d^{nl} is determined at every sampling time by minimizing the output prediction error between the linear and non-linear models.

3.1 MPC strategy

The control problem is a general optimization problem over a receding horizon N_p where J is the cost function according to the desired objective, trajectory tracking in this study. This performance index can be written:

$$J(p) = \sum_{j=k+1}^{k+N_p} g(y_{ref}(j), y_m(j), u(j-1), e(k)) \qquad (23)$$

where k (resp. j) is the actual (resp. future) discrete time index, y_{ref} describes the specified constrained behavior for the process output y_p, y_m is the continuous model output and the error $e(j)$ is assumed constant (updated at each k) in the future: $e(j) = e(k) = y_p(k) - y_m(k)$.

In order to take into account constraints on the manipulated variables, the transformation method for variables allows translating explicit magnitude and velocity constraints on the optimization argument u as a new unconstrained argument p, Fletcher (1987).

$$\begin{cases} u(j) = f(p(j)) = f_{moy} + f_{amp} \tanh\left(\dfrac{p(j) - f_{moy}}{f_{amp}}\right) \\ f_{moy} = \dfrac{f_{max} - f_{min}}{2} \\ f_{amp} = \dfrac{f_{max} + f_{min}}{2} \\ f_{min} = \max(u_{min}, u(j-1) + \Delta u_{min}) \\ f_{max} = \min(u_{max}, u(j-1) + \Delta u_{max}) \end{cases} \qquad (24)$$

Consequently, the penalized problem can be solved by any unconstrained optimization algorithm: the well-known and robust Levenberg-Marquardt's algorithm is used.

The nonlinear PDE model is discretized using the finite differences giving a finite nonlinear model (S_0). The nonlinear PDE system is linearized giving a time-varying linearized model (S_{TVL}). To decrease the on-line computational time, the nonlinear algebraic differential equations are solved off-line (S_0) and the (S_{TVL}) is solved on-line. These models are used on the following MPC linearized IMC-MPC structure:

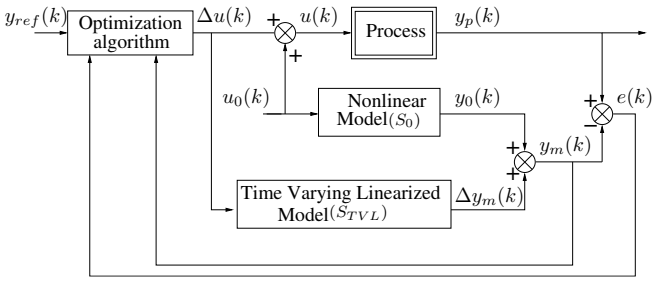


Fig. 1. General linearized IMC-MPC structure

3.2 Model building for PSD prediction

The considered model for the (S_0) trajectories is given in section 2.5, but only intervals I-II are considered, droplets of monomer are present during all the run. Consequently, $[M]_p$ and $[M]_{aq}$ are constant. Also, according to the model complexity, it was interesting to consider a simplified model for the on-line computation. Terms in the $\bar{n}(r,t)$ expression (21) which do not influence the overall dynamic ($S_0 + S_{TVL}$) are neglected which leads to:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\dfrac{\partial[G(r)\bar{n}(r)n(r)]}{\partial r} \\ \dfrac{\partial \bar{n}(r,t)}{\partial t} = \dfrac{\partial[G(r)\bar{n}(r)n(r)]}{\partial r}\left(\dfrac{\bar{n}(r)-1}{n(r)}\right) \end{cases} \qquad (25)$$

3.3 Control objective

In terms of final quality, many latex products have enhanced properties due to bimodal PSD. Free surfactant concentration is the essential driving force for particle nucleation (micellar nucleation). Consequently, controlling the free surfactant concentration causes micellar nucleation and influence the final PSD. In micellar nucleation, a particle is formed by the entry of a radical into a micelle, which can occur only above the CMC of the surfactant. Moreover, controlling free surfactant concentration can ensure the latex stability. For this reason, we considered surfactant feed rate as a manipulated variable and free surfactant concentration in the aqueous phase as controlled variable. The SISO control problem considered here is the tracking of a reference trajectory $y_{ref}(t)$ for the process free surfactant concentration, subject to magnitude input constraints on the surfactant flow rate.

$$J(p) = \sum_{j=k+1}^{k+N_p} \left(y_{ref}(j) - y_m(j) - e(k)\right)^2 \qquad (26)$$

where $y_m(j) = y_0(j) + \Delta y_m(j)$, y_0 is the nonlinear model trajectory output solved off-line and Δy_m is the time-varying linearized model output computed on-line.

Using the link between free surfactant concentration and PSD, the choice of the reference trajectory depends on

the final PSD objective. To create a new population, the output free surfactant concentration must be above the CMC. Whereas, in order to ensure the stability of the latex without creating new particles, the ouput must be below the CMC but close to the CMC in order to ensure saturation of particles with surfactant and to allow a rapid control of the nucleation rate at any moment.

4. SIMULATION RESULTS

The physical and kinetic parameters for styrene at 50^oC are given by Edouard et al. (2005). The MPC strategy was run in the MATLAB environment using the MPC@CB [2] software. The software allows realizing the MPC under constraints of a continuous process. The originality of this software is first the ease of its use for any continuous SISO or MIMO process, through the user files, synchronized by few standard files, see Abid et al. (2007) for a painting curing process and Daraoui et al. (2007) for a lyophilisation process. Test runs were performed for an ab initio emulsion homopolymerization of styrene with a 60 seconds sampling time. Results with the same initial conditions ($N_i(0) = 0.001$ mol, $N_s(0) = 0.004$ mol, $N_m(0) = 3.59$ mol) and different objective trajectories are shown in figures 2 - 4. These three cases are focused on the design of the free surfactant concentration trajectory to obtain a final bimodal PSD. Employing the same initial conditions and the same trajectory references up to the 100th minute implies that the last peak of the PSD has the same size for the three cases at the end of the simulation.

It can be seen that the output value is very close to the reference trajectory. Moreover, the free surfactant concentration profile and the final PSD are closely dependent. Tracking the free surfactant concentration allows an indirect control of the PSD.

Figures 2 and figures 3 show that the choice of the reference trajectory of the free surfactant concentration directly influences the final PSD. The two runs are the same until the 280th minute. In the first case (figures 2), the reference implies only one micellar nucleation at the beginning of the simulation and consequently a monomodal PSD. Whereas in the second case (figures 3), the choice of the output profile leads to a bimodal PSD, with a secondary nucleation. It should be outlined however that the choice of the free surfactant concentration trajectory to attain a bimodal distribution is not really evident. Figure 4 shows that the time between the two nucleations is very critical. When the second nucleation was started at 115 minutes, instead of having a bimodal distribution, the attained PSD was broadened. The desired PSD should be determined the application.

5. CONCLUSION

Controlling the free surfactant concentration is efficient for PSD on-line control. The design of the output trajectory allows an indirect control of the PSD. The proposed MPC strategy allows decreasing the computional burden during on-line control and offers good perspectives for PSD control. The control of the whole PSD (nucleation and growth), measuring both the PSD and the surfactant in the aqueous phase which leads to a MIMO control problem, is currently under study. Finally, this work is based on simulations and the experimental validation of this approach is under study.

[2] University Claude Bernard Lyon 1 - EZUS. In order to use MPC@CB, please contact the author: dufour@lagep.univ-lyon1.fr

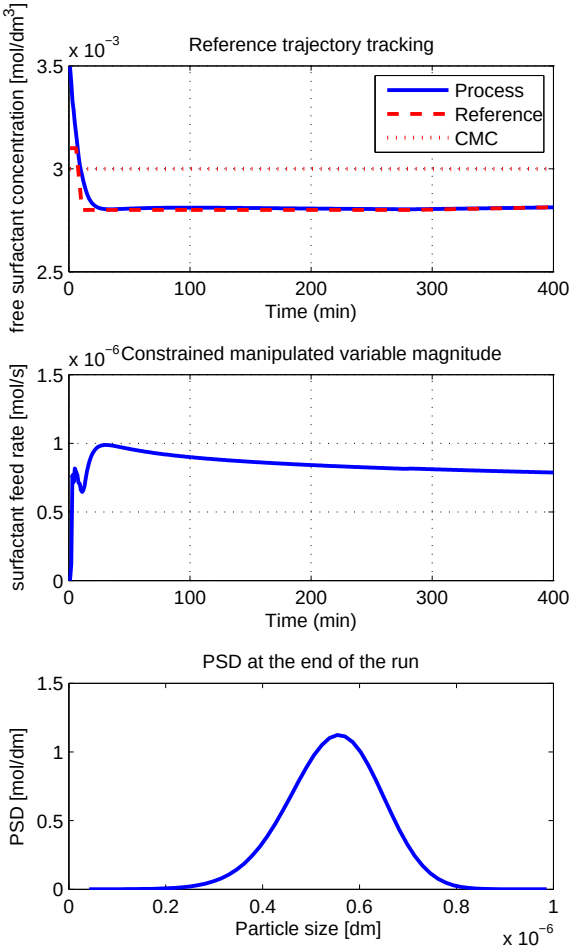


Fig. 2. Optimization by MPC of the dynamic of the output free surfactant concentration (run 1)

REFERENCES

K. Abid, P. Dufour, I. Bombard, and P. Laurent. Model predictive control of a powder coating curing process: an application of the **MPC@CB** software. *IEEE Chinese Control Conference, Zhangjiajie, China*, 2:630–634, 2007.

E.M. Coen, R.G. Gilbert, B. R. Morrison, H. Leube, and S. Peach. Modeling particle size distribution and secondary particle formation in emulsion polymerization. *Polymer*, 39(26):7099, 1998.

T.J. Crowley, E.S. Meadows, E. Kostoulas, and F.J. Doyle III. Control of particle size distribution described by a population balance of semibatch emulsion polymerization. *Journal of Process Control*, 10, 2000.

N. Daraoui, P. Dufour, and H. Hammouri. Model predictive control of the primary drying stage of a freeze drying of solutions in vials: An application of the **MPC@CB**

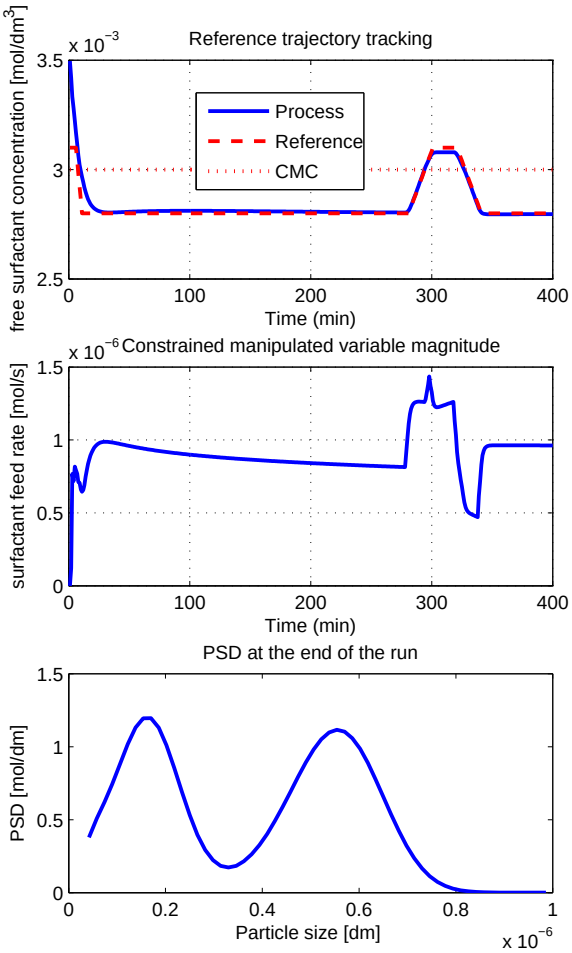


Fig. 3. Optimization by MPC of the dynamic of the output free surfactant concentration (run 2)

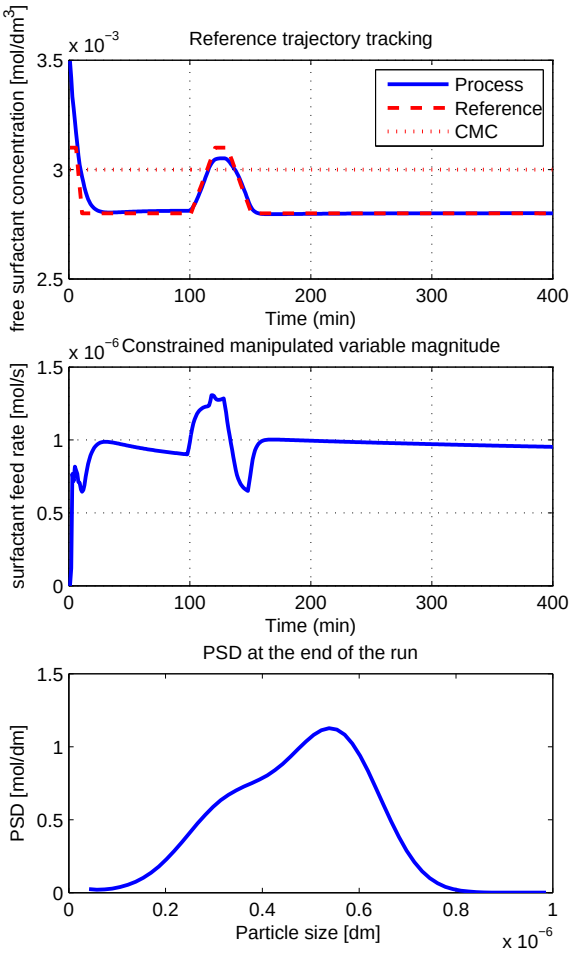


Fig. 4. Optimization by MPC of the dynamic of the output free surfactant concentration (run 3)

software (part1). *6th Asian Drying Conference, Hong Kong, China*, 2:883–888, 2007.

F. J. Doyle III, C.A. Harrison, and T.J. Crowley. Hybrid model-based approach to batch-to-batch control of particle size distribution in emulsion polymerization. *Computer and Chemical Engineering*, 27:1153–1163, 2003.

P. Dufour, Y Touré, D. Blanc, and P. Laurent. On nonlinear distributed parameter model predictive control strategy : on-line calculation time reduction and application to an experimental drying process. *Computer and Chemical Engineering*, 27:1533–1542, 2003.

D. Edouard, N. Sheibat-Othman, and H. Hammouri. Observer design for particle size distribution in emulsion polymerisation. *AIChE Journal*, 51(12), 2005.

R. Fletcher. *Pratical Methods of Optimization*. John Wiley and Sons, 1987.

J. Flores-Cerillo and J. F. MacGregor. Control of particle size distributions in emulsion semibatch polymerization using mid-course correction policies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41:1805–1814, 2002.

C. D. Immanuel and F. J. Doyle III. Open-loop control of particle size distribution in semi-batch emulsion copolymerization using a genetic algorithm. *Chemical Engineering Science*, 57:4415–4427, 2002.

S.J. Qin and T.A. Badgwell. A survey of industrial model predictive control technology. *Control Engineering Practice*, pages 733–764, 2003.

G.P. Santos Jr., C. Martins, M. Fortuny, A.F. Santos, M. Turmine, C. Graillat, and T.F.L. McKenna. Inline and in situ monitoring of ionic surfactant dynamics in latex reactors using conductivity measurements and ion-selective electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:1465–1474, 2007.

D. Semino and W. H. Ray. Control of systems described by population balance equations-ii. emulsion polymerization with constrained control action. *Chemical Engineering Science*, 50:1825–1839, 1995.

Y. Wang and F. J. Doyle III. Reachibility of particle size distribution in semibatch emulsion polymerization. *AIChE Journal*, 50:1153–1163, 2004.

J. Zeaiter, J.A. Romagnoli, and V.G. Gomes. Operation of semi-batch emulsion polymerization reactors : Modelling, validation and effect of operating conditions. *Chemical Engineering Science*, 57:2955–2969, 2002.

J. Zeaiter, J.A. Romagnoli, and V.G. Gomes. Online control of molar mass and particle-size distributions in emulsion polymerization. *AIChE*, 52:1770–1779, 2006.

Bibliographie

H. Abedini et M. Shahrokhi : Inferential closed-loop control of particle size distribution for styrene emulsion polymerization. *Chemical Engineering Science*, 63:2378–2390, 2008.

K. Abid, P. Dufour, I. Bombard et P. Laurent : Model predictive control of a powder coating curing process : an application of the MPC@CB software. *IEEE Chinese Control Conference, Zhangjiajie, China*, 2:630–634, 2007.

M. Alamir et G. Bornard : On the stability of receding horizon control of nonlinear discrete-time systems. *Systems Control Letter*, 23:291–296, 1994.

M. Alamir et G. Bornard : Stability of a truncated infinite constrained horizon scheme : the general discrete nonlinear case. *Automatica*, 31(9):1353–1356, 1995.

M. Alamir, N. Sheibat-Othman et S. Othman : Constrained nonlinear receding horizon control for maximizing production in polymerization processes. *IEEE Transaction on Control Systems Technology*, 15(2), 2007.

B. Alhamad, J. Romagnoli et V. Gomes : On-line multi-variable predictive control of molar mass and particle size distributions in free radical emulsion copolymerization. *Chemical Engineering Science*, 60:6596–6606, 2005.

G. Arzamendi et J. Asua : Copolymer composition control of emulsion copolymer in reactors with limited capacity for heat removal. *Industrial Engineering Chemistry*, 30:1342–1350, 1991.

R. Bellman : *Dynamic Programming*. Princeton University Press, 1957.

S. Bennett : The past of pid controllers. *Annual Reviews in Control*, 25:43–53, 2001.

K. Berend et W. Richtering : Rheology and diffusion of concentrated monodisperse and bidisperse polymer latices. *Colloids and Surfaces*, 99:101–119, 1995.

T. Besson : *Contribution à l'estimation d'état d'un système hyperbolique décrivant un procédé de polymérisation en émulsion en vue de son contrôle*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2007.

T. Besson, C. Xu, N. Sheibat-Othman et H. Hammouri : Numerical investigation of a dynamical model for emulsion pseudo-homopolymerization. *In 17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering-ESCAPE17*, 2007.

I. Bombard : *Contribution à l'étude, au contrôle et à la commande d'un procédé de cuisson radiatif de peintures en poudre.* Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2007.

I. Bombard, B. da Silva, P. Dufour, P. Laurent et J. Lieto. : Contrôle par commande prédictive d'un procédé de cuisson sous infrarouge de peintures en poudre. *In Congrès SFT 2008, Toulouse, Juin*, 2008.

P. Boucher et D. Dumur : *La commande prédictive : avancées et perspectives.* Hermes science, 2006.

T. Chiu et P. Christofides : Nonlinear control of particulate processes. *AIChE*, 45:1279–1297, 1999.

P. Christofides, N. El-Farra, M. Li et P. Mhaskar : Model-based control of particulate processes. *Chemical Engineering Science*, 63:1156–1172, 2008.

D. Clarke, C. Mothadi et P. Tuffs : Generalized predictive control-part I. the basic algorithm. *Automatica*, 23:137–148, 1987a.

D. Clarke, C. Mothadi et P. Tuffs : Generalized predictive control-part II. extensions and interpretations. *Automatica*, 23:149–160, 1987b.

E. Coen, R. Gilbert, B. R. Morrison, H. Leube et S. Peach : Modeling particle size distribution and secondary particle formation in emulsion polymerization. *Polymer*, 39(26):7099, 1998.

E. M. Coen, S. Peach, B. R. Morisson et R. G. Gilbert : First-principles calculation of particle formation in emulsion polymerization : pseudo-bulk systems. *Polymer*, 45(11):3595–3608, 2004.

E. Courtial : *Commande prédictive et estimation d'état de systèmes non linéaires.* Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, 1996.

T. Crowley, E. Meadows, E. Kostoulas et F. J. Doyle III : Control of particle size distribution described by a population balance of semibatch emulsion polymerization. *Journal of Process Control*, 10:419–432, 2000.

C. Cutler et B. Ramaker : Dynamic matrix control - a computer control algorithm. *In AICHE national meeting, Houston, TX*, 1979.

C. Cutler et B. Ramaker : Dynamic matrix control - a computer control algorithm. *In joint automatic control conference*, 1980.

B. da Silva, P. Dufour, N. Sheibat-Othman et S. Othman : Model predictive control of surfactant in emulsion polymerization. *In 17th IFAC World Congress, Seoul, Korea, July 2008*, p. 8375–8380, 2008a.

B. da Silva, P. Dufour, N. Sheibat-Othman et S. Othman : MPC@CB software : A solution for model predictive control. *In 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Lyon, France, June 2008*, p. 659–664, 2008b.

I. de Buruaga, P. Armitage, J. Leiza et J. Asua : Nonlinear control for maximum production rate latexes of well-defined polymer composition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:4243–4254, 1997.

B. Derjaguin et L. Landau : Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. USSR*, 14:633–662, 1941.

M. Dokucu, M. Park et F. J. Doyle III : Multi-rate model predcictive control of particle size distribution in a semibatch emulsion copolymerization reactor. *Jounal of Process Control*, 18:105–120, 2008a.

M. Dokucu, M. Park et F. J. Doyle III : Reduce-order methodlogies for feedback control of particle size distribution in semi-batch emulsion copolymerization. *Chemical Engineering Science*, 63:1230–1245, 2008b.

F. J. Doyle III, C. Harrison et T. Crowley : Hybrid model-based approach to batch-to-batch control of particle size distribution in emulsion polymerization. *Computer and Chemical Engineering*, 27:1153–1163, 2003.

S. Dubljevic et P. Christofides : Predictive control of parabolic pdes with boundary control actuation. *Chemical Engineering Science*, 61:6239–6248, 2006.

P. Dufour : *Contribution à la commande prédictive des systèmes à paramètres répartis non linéaires*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, 2000.

P. Dufour, Y. Touré, D. Blanc et P. Laurent : On nonlinear distributed parameter model predictive control strategy : on-line calculation time reduction and application to an experimental drying process. *Computer and Chemical Engineering*, 27:1533–1542, 2003.

D. Edouard, N. Sheibat-Othman et H. Hammouri : Observer design for particle size distribution in emulsion polymerisation. *AIChE Journal*, 51(12):3167 – 3185, 2005.

N. El-Farra, T. Chiu et P. Christofides : Analysis and control of particulate processes with input constraints. *AIChE*, 47:1849–1865, 2001.

N. El-Farra et P. Christofides : Integrating robustness, optimality and constraints in control of nonlinear processes. *Chemical Engineering Science*, 56:1841–1868, 2001.

N. El-Farra, P. Mhaskar et P. Christofides : Hybrid predictive control of nonlinear systems : method and applications to chemical processes. *Int. J. Robust Nonlinear Control*, 14:199–225, 2004.

O. Elizalde, G. Leal et J. Leiza : Particle size distribution measurements of polymeric dispersions : A comparative study. *Part. Part. Syst. Charact.*, 17:236–243, 2000.

R. Findeisen et F. Allgower : An introduction to nonlinear model predictive control. *In 21st Benelux Meeting on Systems and Control, Veldhove*, 2002.

R. Fletcher : *Pratical Methods of Optimization.* John Wiley and Sons, 1987.

J. Flores-Cerillo et J. F. MacGregor : Control of particle size distributions in emulsion semibatch polymerization using mid-course correction policies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41:1805–1814, 2002.

C. Garcia et A. Morshedi : Quadratic programming solution of dynamic matric control (QDMC). *Chemical Engineering Communications*, 46:73–87, 1986.

J. Geurts, M. Lammers et A. German : The effect of bimodality of the particle size distribution on film formation of latices. *Colloids and Surfaces A*, 108:295–303, 1996.

R. Gilbert : *Emulsion Polymerisation, A Mechanistic Approach.* San Diego, Academic Press, 1995.

R. Ginhoux : *Compensation des mouvements physiologiques en chirurgie robotisée par commande prédictive.* Thèse de doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier II, 2003.

P. Gloor et R. Warner : Developing feed policies to maximize productivity in polymerization process. *Thermochimica Acta*, 289(2):243–265, 1996.

B.-Z. Guo, J.-M. Wang et K.-Y. Yang : Dynamic stabilization of an euler-bernoulli beam under boundary control and non-collocated observation. *Systems and Control Letters*, 57(9):740–749, 2008.

H. Hammouri et G. Bornard : A high gain observer for a class of uniformly observable systems. *Proc of 30th IEEE Conference on Decision and Control*, 1991.

W. Harkins : A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 69:1428–1444, 1947.

M. F. Heredia : *Modélisation de procédés pour la synthèse de latex multipopulés*. Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2002.

C. D. Immanuel et F. J. Doyle III : Open-loop control of particle size distribution in semi-batch emulsion copolymerization using a genetic algorithm. *Chemical Engineering Science*, 57:4415–4427, 2002.

C. Immanuel, C. Cordeiro, S. Sundaram, T. C. E.S. Meadows et F. Doyle III : Modeling of particle size distribution in emulsion copolymerization : comparison with experimental data and parametric sensitivity studies. *Computers and Chemical Engineering*, 26:1133–1152, 2002.

C. Immanuel, Y. Wand et N. Bianco : Feedback controllability assessment and control of particle size distribution in emulsion polymerization. *Chemical Engineering Science*, 63:1205–1216, 2008.

C. D. Immanuel, , F. J. Doyle III, C. F. Cordeiro et S. S. Sundaram : Population balance PSD model for emulsion polymerization with steric stabilizers. *AIChE*, 49:1392–1404, 2003.

A. Isidori : *Nonlinear Control Systems : An introduction*. Springler-Verglad, 1989.

K. Ito et K. Kunish : Receding horizon optimal control for infinite dimensional systems. *Contol, Optimisation and Calculus of Variation*, 8:741–760, 2002.

R. Kalman : Contributions to the theory of optimal control. *Bulletin de la societe Mathematique de Mexicana*, 5:102–119, 1960a.

R. Kalman : A new approach to linear filtering and prediction problems. *Transactions of ASME, Journal of Basic Engineering*, 87:35–45, 1960b.

C. Kiparissides : Polymerization reactor modeling : A review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*, 51:1637–1659, 1996.

D. Mayne, J. Rawlings, C. Rao et P. Scokaert : Constrained model predictive control : Stability and optimality. *Automatica*, 36:789–814, 2000.

E. Meadows, T. Crowley, C. Immanuel et F. Doyle III : Nonisothermal modeling and sensitivity studies for batch and semibatch polymerization of styrene. *Ing. Eng. Chem.*, 42(3):555 –567, 2003.

S. Melis, M. Kemmere, J. Meuldijk, G. Storti et M. Morbidelli : A model for the coagulation of polyvinyl acetate particles in emulsion. *Chemical Engineering Science*, 55:3101–3111, 2000.

M. Michelsen et J.Villadsen : A convenient computational procedure for collocation constants. *Chem. Eng. J.*, 4:64–68, 1972.

M. Minoux : *Programmation mathématique : Théorie et algorithmes*. Dunod, 1983.

B. Morrison et R. Gilbert : Conditions for secondary particle formation in emulsion polymerization systems. *Macromol Chem Phys, Macromol Symp*, 92:13–30, 1995.

G. Odian : *La polymerisation : principes et applications.* Polytechnica, 1994.

N. S. Othman, G. Févotte et T. McKenna : Biobjective control of emulsion polymerizations : control of the polymer composition and the concentration of monomer in the polymer particles. *Chemical Engineering Journal*, 98:69–79, 2004.

A. L. Pourhiet : *Résolution Numérique des Equations aux Dérivées Partielles. Une première approche.* Cepadues, 1988.

A. Propoï : Use of linear programming methods for synthesizing sample-data automatic systems nonlinear predictive controller. *Automation and Remote Control*, 24:837 :844, 1963.

S. Qin et T. Badgwell : An overview of nonlinear model predictive control technology. *In Fifth International Conference on Chemical Process Control*, p. 232–256, 1997.

S. Qin et T. Badgwell : A survey of industrial model predictive control technology. *Control Engineering Practice*, 11:733–764, 2003.

J. Richalet, A. Rault, J. Testud et J. Papon : Algorithmic control of industrial processes. *In 4th IFAC symposium on indentification and systeme parameter estimation*, p. 119–1167, 1976.

J. Richalet, A. Rault, J. Testud et J. Papon : Model predictive heuristic control : Applications to industrial processes. *Automatica*, 14:413–428, 1978.

E. Salvidar, P. Dafniotis et W. Ray : Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. i. model formulation and application to reactors operating with micellar nucleation. *Journal of Macromolecular Sciences*, 38(2):207–325, 1998.

G. Santos Jr., C. Martins, M. Fortuny, A. Santos, M. Turmine, C. Graillat et T. McKenna : In-line and in situ monitoring of ionic surfactant dynamics in latex reactors using conductivity measurements and ion-selective electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:1465–1474, 2007.

M. Schneider et T. McKenna : Comparative study of methods for the measurement of particle size and size distribution of polymeric emulsions. *Part. Part. Syst. Charact.*, 19:28–37, 2000.

D. Semino et W. H. Ray : Control of systems described by population balance equations-I. controllability analysis. *Chemical Engineering Science*, 50:1805–1824, 1995a.

D. Semino et W. H. Ray : Control of systems described by population balance equations-II. emulsion polymerization with constrained control action. *Chemical Engineering Science*, 50:1825–1839, 1995b.

N. Sheibat-Othman : *Advanced strategies for composition control in semi-continuous emulsion polymerization.* Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2000.

D. Shi, H. E. Farra, M. Li, P. MHaskar et P. Christofides : Predictive control of particle size distribution in particulate processes. *Chemical Engineering Science*, 61:268–281, 2006.

W. Smith et R. Erwart : Kinetics of emulsion polymerization. *The journal of chemical physics*, 16(6):592–599, 1948.

P. T. Tagne : *Séchage par atomisation de nanoparticules polymériques.* Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2007.

H. Vale et T. McKenna : Modeling particle size distribution in emulsion polymerization reactors. *Prog. Polym. Sci.*, 30(10):1019–1048, 2005.

E. Verwey et J. Overbeek : *Theory of the stability of lyophobic colloids.* Elsevier, Amsterdam, 1948.

M. Vicente, J. Leiza et J. Asua : Maximizing production and polymer quality (MWD and composition) in emulsion polymerization reactors with limited capacity of heat removal. *Chemical Engineering Science*, 58:215–222, 2003.

J. Villadsen et M. Michelsen : *Solution of differential equation models by polynomial approximation.* Prentice Hall, 1978.

J. Villadsen et W. Stewart : Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chem. Engng Sci.*, 22:1483–1501, 1967.

Y. Wang et F. J. Doyle III : Reachibility of particle size distribution in semibatch emulsion polymerization. *AIChE Journal*, 50:1153–1163, 2004.

J. Zeaiter, J. Romagnoli et V. Gomes : Operation of semi-batch emulsion polymerization reactors : Modelling, validation and effect of operating conditions. *Chemical Engineering Science*, 57:2955–2969, 2002.

J. Zeaiter, J. Romagnoli et V. Gomes : Online control of molar mass and particle-size distributions in emulsion polymerization. *AIChE*, 52:1770–1779, 2006.

J. Ziegler et N. Nichols : Optimum settings for automatic controllers. *Transactions of ASME*, 64:759–768, 1942.

X. Zong : Optimal control of a nonlinear parabolic-elliptic system. *Nonlinear analysis*, 2008.

Résumé

L'objectif principal de ce travail a été de développer des solutions pour le contrôle de la distribution de la taille des particules (DTP) lors d'un procédé de polymérisation en émulsion. La DTP affecte les propriétés rhéologiques, et optiques du polymère ou encore sa stabilité. Pour ces raisons la DTP apparaît comme une caractéristique importante à contrôler. Le modèle décrivant l'évolution de la DTP est régi par des équations aux dérivées partielles (EDP) non linéaires. L'étude numérique du modèle a permis de dresser un modèle de commande. Deux types de stratégie de commande prédictive par modèle interne ont été définis, l'une basée sur un modèle de commande non linéaire et l'autre basée sur un modèle linéaire temps variant. La DTP étant difficilement mesurable en ligne, notre choix s'est porté vers d'autres mesures, les concentrations de tensioactif libre et de monomère. Il a été possible de définir des profils de concentration afin d'obtenir un produit final avec une DTP spécifique. Les résultats de simulations ont montré la faisabilité de cette approche.

About the control of the particle size distribution in emulsion polymerization

Abstract

The main objective of this study was to develop methods to control the particle size distribution (PSD) in emulsion polymerization processes. Controlling the PSD is an important task which determines the major end-use properties of the emulsion. The PSD affects the polymer rheology, adhesion, optical properties and the stability of the latex. The models describing the emulsion polymerization processes involves nonlinear partial differential equations (PDE). First of all, a model for predictive control was developed based on numerical investigation of the dynamical model. Then, two kinds of strategies for model predictive control (MPC) with internal model control (IMC) structure were considered. The first one is based on a nonlinear model and the second on a time varying linearized model. The PSD measurement requires sampling, dilution and analysis which is difficult to obtain on-line. Monitoring the free surfactant and the monomer concentrations gives alternative measurements to control the PSD. The design of trajectories of these concentrations allows an inferential control of the final PSD. The PSD could therefore be controlled indirectly by manipulating these concentrations. Simulation results have shown the feasibility of this approach.

Discipline : Automatique

Mots-clés : commande prédictive, commande par modèle interne, systèmes non linéaires à paramètres distribués, procédé de polymérisation en émulsion, résolution numérique, optimisation sous contraintes.