

Bruno Da Silva¹,
**« 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 Dufour¹, Nida Othman¹, Sami Othman¹

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 Génie 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>

Contribution au contrôle de la Distribution de la Taille des Particules lors d'un procédé de polymérisation en émulsion

Bruno DA SILVA

Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés

Soutenance de thèse, 5 décembre 2008

Encadrants : S. OTHMAN, N. OTHMAN, P. DUFOUR

Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Modèle de polymérisation
 - Différents bilans
 - Bilans de population
- 3 Contrôle de la DTP
 - Commande prédictive
 - Variables de commande
 - Variables de sortie
 - Résultats en SISO
 - Résultats en MIMO
- 4 Conclusion

- 1 Introduction
- 2 Modèle de polymérisation
 - Différents bilans
 - Bilans de population
- 3 Contrôle de la DTP
 - Commande prédictive
 - Variables de commande
 - Variables de sortie
 - Résultats en SISO
 - Résultats en MIMO
- 4 Conclusion

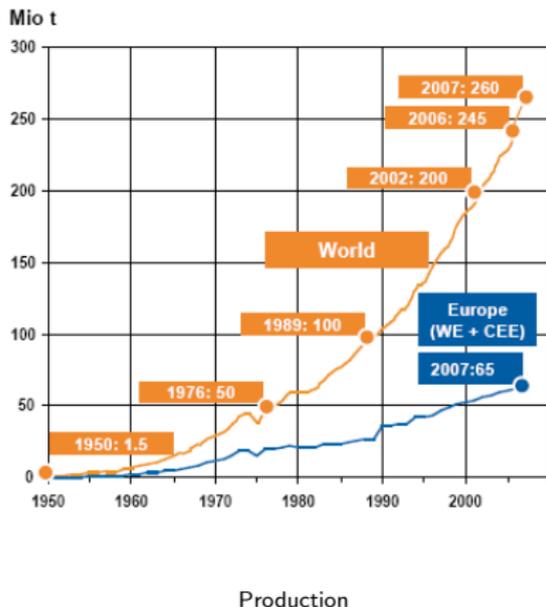
Les polymères

Un polymère de synthèse est une macromolécule formée :

- soit à partir de molécules possédant des groupements fonctionnels différents : polycondensation,
- soit par additions successives de molécules de monomère sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire : polyaddition,
 - polymérisation radicalaire : le centre actif est un radical.

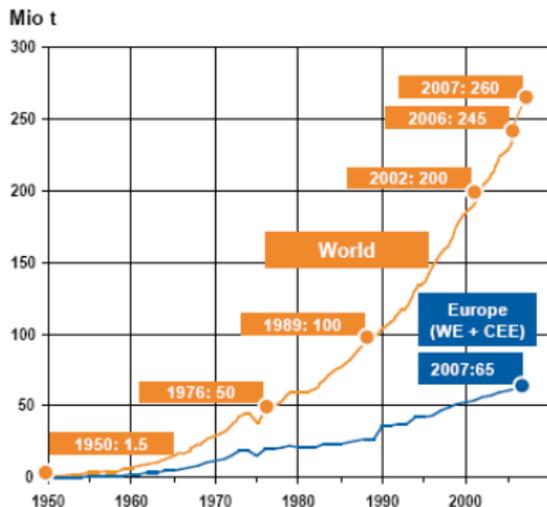
La polymérisation en émulsion est un procédé de polymérisation radicalaire.

Le marché des polymères¹

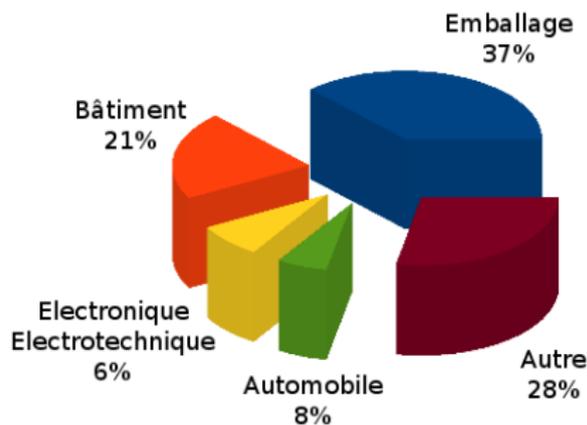


¹source : PlasticsEurope

Le marché des polymères¹



Production



Utilisation dans différents domaines

¹source : PlasticsEurope

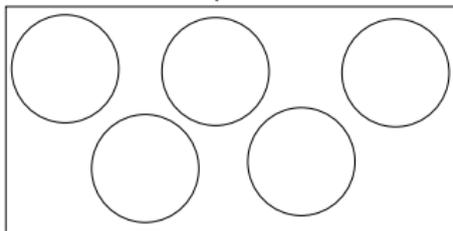
Contrôle des procédés de polymérisation en émulsion

Différents enjeux industriels :

- réduire les coûts de fonctionnement,
- augmenter la productivité,
- améliorer la qualité du produit final :
 - distribution de la masse molaire \Rightarrow propriétés mécaniques,
 - distribution de la taille des particules \Rightarrow propriétés optiques et rhéologiques.

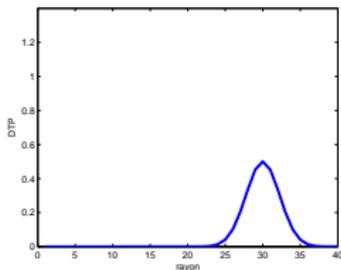
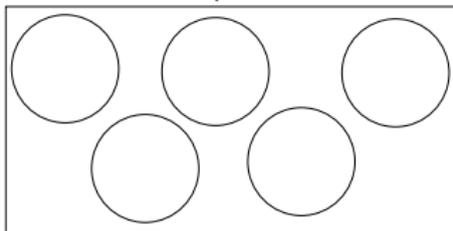
La distribution de la taille des particules

Particules monodisperses



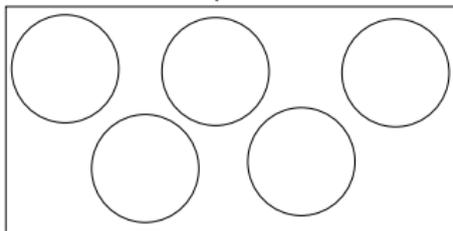
La distribution de la taille des particules

Particules monodisperses

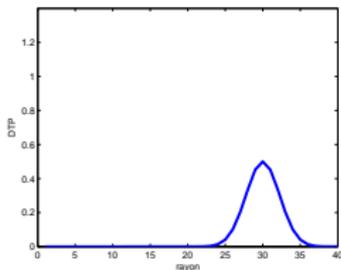
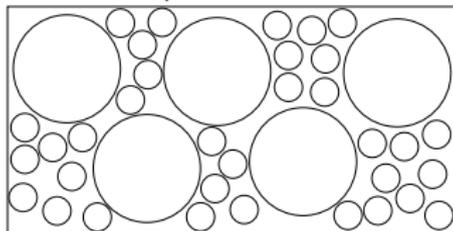


La distribution de la taille des particules

Particules monodisperses

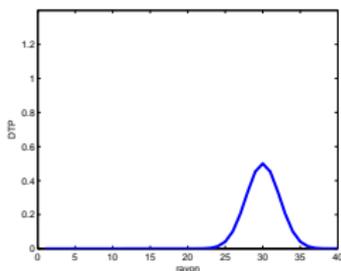
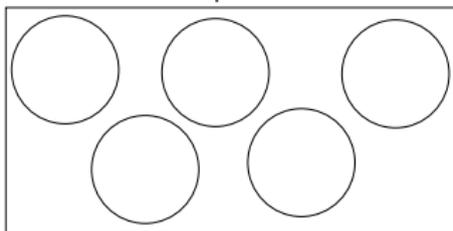


Particules bidisperses

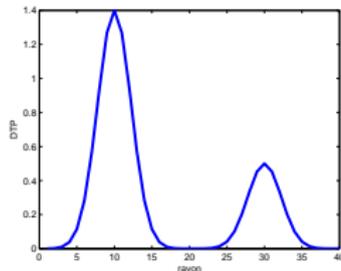
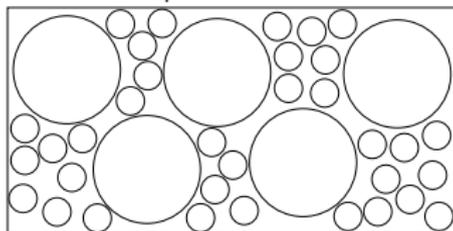


La distribution de la taille des particules

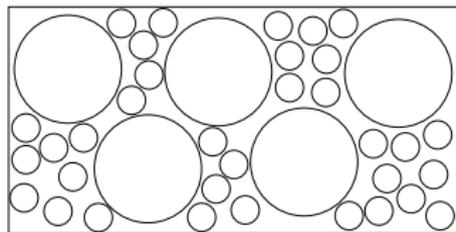
Particules monodisperses



Particules bidisperses



La distribution de la taille des particules



Particules bidisperses

- ⇒ Augmentation du taux de polymère
- ⇒ Propriétés finales spécifiques :
 - aspect final
 - rhéologie
- ⇒ Application : films plastiques, peintures, adhésifs, etc.

Objectifs de la thèse

Contribuer au contrôle de la distribution de la taille des particules

- ⇒ Dresser un modèle
- ⇒ Etablir une stratégie de commande

⇒⇒ Logiciel de simulation et de commande simple

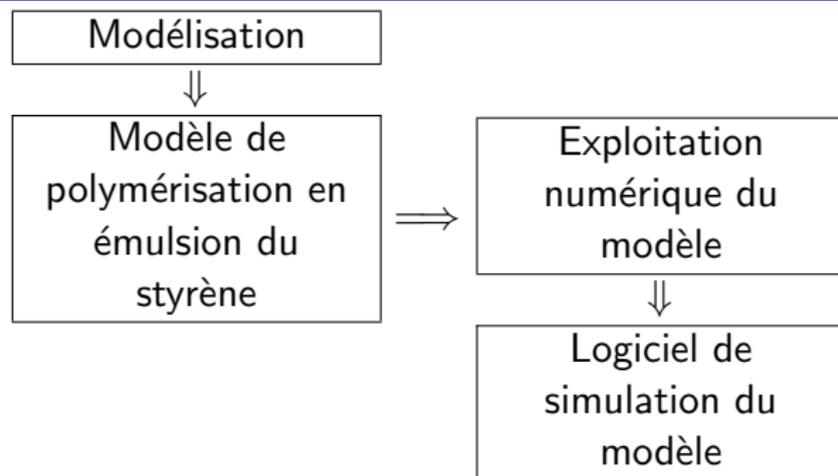
Structure de l'étude

Modélisation

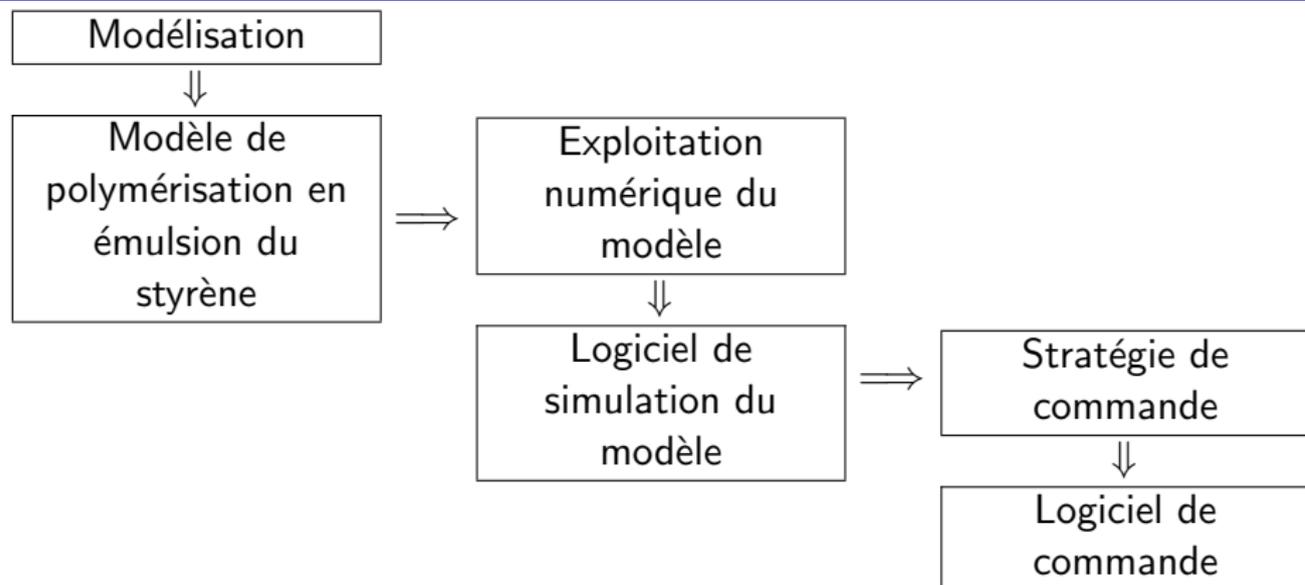


Modèle de
polymérisation en
émulsion du
styrène

Structure de l'étude



Structure de l'étude

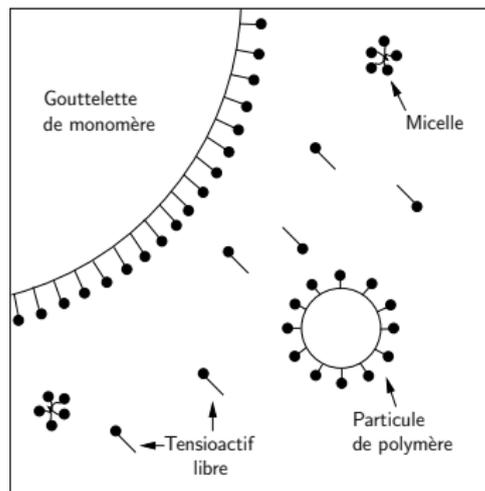


- 1 Introduction
- 2 **Modèle de polymérisation**
 - Différents bilans
 - Bilans de population
- 3 Contrôle de la DTP
 - Commande prédictive
 - Variables de commande
 - Variables de sortie
 - Résultats en SISO
 - Résultats en MIMO
- 4 Conclusion

La polymérisation en émulsion

Milieu hétérogène :

- gouttelettes de monomère,
- particules de polymère,
- présence de micelle si $[S]_{aq} > CMC$.



Les différents bilans

- Bilans de matière sur les espèces présentes en phase aqueuse :
 - initiateur,
 - monomère,
 - tensioactif.

Les différents bilans

- Bilans de matière sur les espèces présentes en phase aqueuse :
 - initiateur,
 - monomère,
 - tensioactif.
- Bilan de matière dans les particules :
 - monomère.

Les différents bilans

- Bilans de matière sur les espèces présentes en phase aqueuse :
 - initiateur,
 - monomère,
 - tensioactif.
 - Bilan de matière dans les particules :
 - monomère.
- 9 équations différentielles non linéaires aux dérivées ordinaires.

Les différents bilans

- Bilans de matière sur les espèces présentes en phase aqueuse :
 - initiateur,
 - monomère,
 - tensioactif.
 - Bilan de matière dans les particules :
 - monomère.
- 9 équations différentielles non linéaires aux dérivées ordinaires.
- 2 types possibles de bilan de population :
 - 1 soit une cinétique de type pseudo-bulk,
 - 2 soit une cinétique de type zéro-un.

Bilan de population : cinétique pseudo bulk (1)

- Hypothèse : la taille des particules est suffisamment grande pour que plusieurs radicaux puissent coexister dans la même particule sans que la terminaison se produise instantanément.
 - particules de grande taille,
 - plus d'un radical par particule.

Bilan de population : cinétique pseudo bulk (1)

- Hypothèse : la taille des particules est suffisamment grande pour que plusieurs radicaux puissent coexister dans la même particule sans que la terminaison se produise instantanément.
 - particules de grande taille,
 - plus d'un radical par particule.
- Bilan de population :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} n(r, t) + \frac{\partial}{\partial r} \left(G(r, t) \bar{n}(r, t) n(r, t) \right) = 0, \forall (r, t) \in [r_{nuc}, r_{max}] \times]0, t_f] \\ G(r, t) n(r, t) |_{r=r_{nuc}} = R_{nuc}(t), \forall t > 0 \\ n(r, 0) = 0, \forall r \in [r_{nuc}, r_{max}] \end{cases}$$

Bilan de population : cinétique pseudo bulk (1)

- Hypothèse : la taille des particules est suffisamment grande pour que plusieurs radicaux puissent coexister dans la même particule sans que la terminaison se produise instantanément.

- particules de grande taille,
- plus d'un radical par particule.

- Bilan de population :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} n(r, t) + \frac{\partial}{\partial r} \left(G(r, t) \bar{n}(r, t) n(r, t) \right) = 0, \forall (r, t) \in [r_{nuc}, r_{max}] \times]0, t_f] \\ G(r, t) n(r, t)|_{r=r_{nuc}} = R_{nuc}(t), \forall t > 0 \\ n(r, 0) = 0, \forall r \in [r_{nuc}, r_{max}] \end{cases}$$

- 1 équation bilan sur le nombre de radicaux par particule [Immanuel et al. 2003].

Bilan de population : cinétique zéro-un (2)

- Hypothèse : l'entrée d'un radical dans une particule qui contient un radical actif, provoque immédiatement la terminaison.
 - particules de petite taille,
 - 0 ou 1 radical par particule (compartimentalisation),
 - nucléation et croissance considérées uniquement pour les particules contenant un radical polymérique.

Bilan de population : cinétique zéro-un (2)

- Hypothèse : l'entrée d'un radical dans une particule qui contient un radical actif, provoque immédiatement la terminaison.
 - particules de petite taille,
 - 0 ou 1 radical par particule (compartimentalisation),
 - nucléation et croissance considérées uniquement pour les particules contenant un radical polymérique.
- 3 bilans : les populations de particules sont traitées distinctement ($n_{1p}(r, t)$, $n_{1m}(r, t)$, $n_0(r, t)$).

Bilan de population : cinétique zéro-un (2)

- Hypothèse : l'entrée d'un radical dans une particule qui contient un radical actif, provoque immédiatement la terminaison.
 - particules de petite taille,
 - 0 ou 1 radical par particule (compartimentalisation),
 - nucléation et croissance considérées uniquement pour les particules contenant un radical polymérique.
- 3 bilans : les populations de particules sont traitées distinctement ($n_{1p}(r, t)$, $n_{1m}(r, t)$, $n_0(r, t)$).
- Changement de variable modèle bulk-like ($n(r, t) = n_0(r, t) + n_{1m}(r, t) + n_{1p}(r, t)$) :
 - la grandeur fait partie des états mesurables [Edouard et al. 2005].

Exploitation numérique du modèle dynamique

Modèle :

- homopolymérisation du styrène : bulk-like,
- non linéaire de dimension infinie,
- ne possède pas de solution analytique,

Exploitation numérique du modèle dynamique

Modèle :

- homopolymérisation du styrène : bulk-like,
- non linéaire de dimension infinie,
- ne possède pas de solution analytique,
- approximation numérique :
 - semi-discrétisation des EDP (différences finies).

Exploitation numérique du modèle dynamique

Modèle :

- homopolymérisation du styrène : bulk-like,
- non linéaire de dimension infinie,
- ne possède pas de solution analytique,
- approximation numérique :
 - semi-discrétisation des EDP (différences finies).

⇒ Prédiction du comportement dynamique du procédé dans l'objectif de le contrôler.

- 1 Introduction
- 2 Modèle de polymérisation
 - Différents bilans
 - Bilans de population
- 3 Contrôle de la DTP
 - Commande prédictive
 - Variables de commande
 - Variables de sortie
 - Résultats en SISO
 - Résultats en MIMO
- 4 Conclusion

Objectif de la commande

Objectif : Montrer la faisabilité d'une stratégie de commande afin d'atteindre une DTP bimodale.

Objectif de la commande

Objectif : Montrer la faisabilité d'une stratégie de commande afin d'atteindre une DTP bimodale.

Solutions existantes ?

Objectif de la commande

Objectif : Montrer la faisabilité d'une stratégie de commande afin d'atteindre une DTP bimodale.

Solutions existantes ?

- Commande batch-to-batch [Doyle et al. 2003],
- Commande prédictive [Zeaiter et al 2006].

La commande prédictive

La commande prédictive s'articule autour de quatre points clés :

- 1 un critère d'optimisation traduisant l'objectif de fonctionnement souhaité,

La commande prédictive

La commande prédictive s'articule autour de quatre points clés :

- ① un critère d'optimisation traduisant l'objectif de fonctionnement souhaité,
- ② des caractéristiques de fonctionnement sur les actionneurs et les sorties,

La commande prédictive

La commande prédictive s'articule autour de quatre points clés :

- ① un critère d'optimisation traduisant l'objectif de fonctionnement souhaité,
- ② des caractéristiques de fonctionnement sur les actionneurs et les sorties,
- ③ un modèle mathématique du procédé à commander,

La commande prédictive

La commande prédictive s'articule autour de quatre points clés :

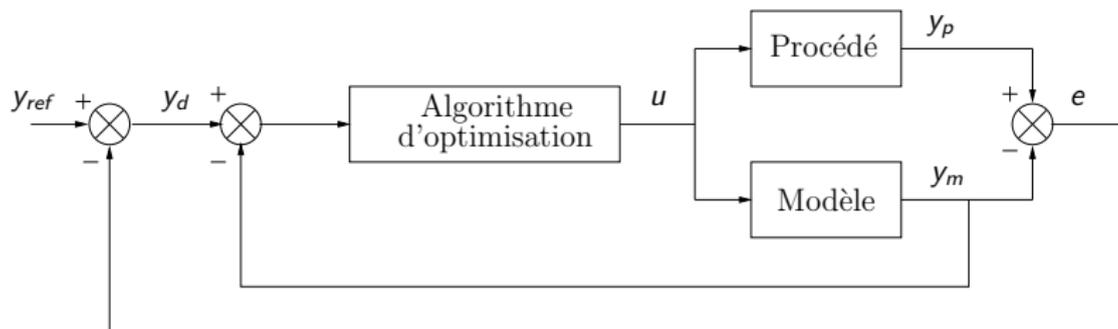
- ① un critère d'optimisation traduisant l'objectif de fonctionnement souhaité,
- ② des caractéristiques de fonctionnement sur les actionneurs et les sorties,
- ③ un modèle mathématique du procédé à commander,
- ④ une méthode de résolution du problème d'optimisation, qui à partir de l'écart entre les comportements mesurés et souhaités, va trouver la commande future à appliquer pour atteindre l'objectif établi.

La commande prédictive

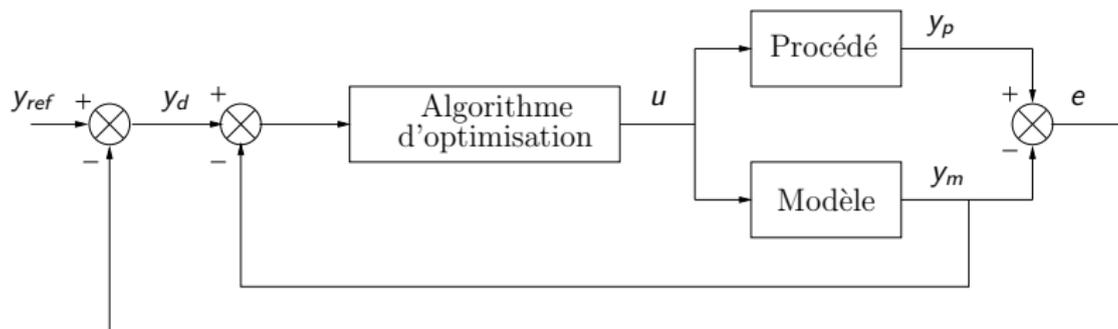
A chaque pas de temps les prédictions du modèle sont utilisées pour minimiser l'écart entre le comportement de référence et le comportement réel du procédé, tout en prenant en compte les contraintes physiques :

- prédiction réalisée sur N_p (horizon de prédiction),
- commande paramétrisée sur N_c (horizon de commande).

Structure de commande par modèle interne



Structure de commande par modèle interne



Dans notre étude, le modèle de commande est :

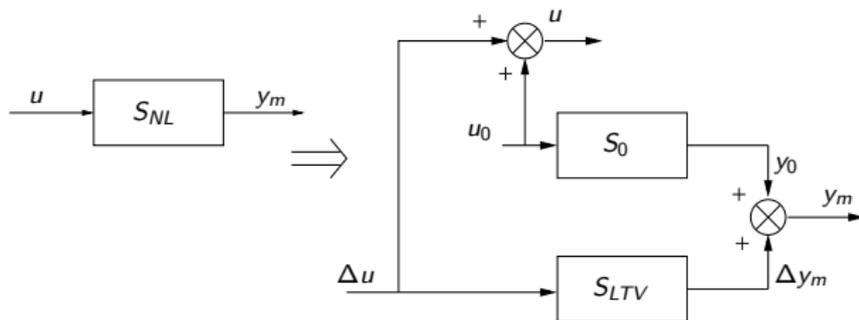
- 1 soit non linéaire,
- 2 soit linéaire temps variant.

Modèle de commande linéaire temps variant

Commande prédictive EDP [Dufour et al. 2003].

→ Diminuer le temps de calcul pour la résolution du problème d'optimisation basé sur le modèle EDP.

Linéarisation autour d'une trajectoire de fonctionnement nominale (S_0), défini par un triplet ($u_0(t)$, $x_0(t)$, $y_0(t)$) :



Modèle de commande linéaire temps variant

Approche :

- linéarisation + équations de sensibilité calculées hors ligne,
- utilisation en ligne d'un modèle linéaire temps variant,
- contraintes d'entrée : transformation hyperbolique,
- contraintes de sorties : pénalités externes,
- on cherche un échelon ($N_c = 1$),
- résolution par un algorithme d'optimisation non contraint.

Modèle de commande linéaire temps variant

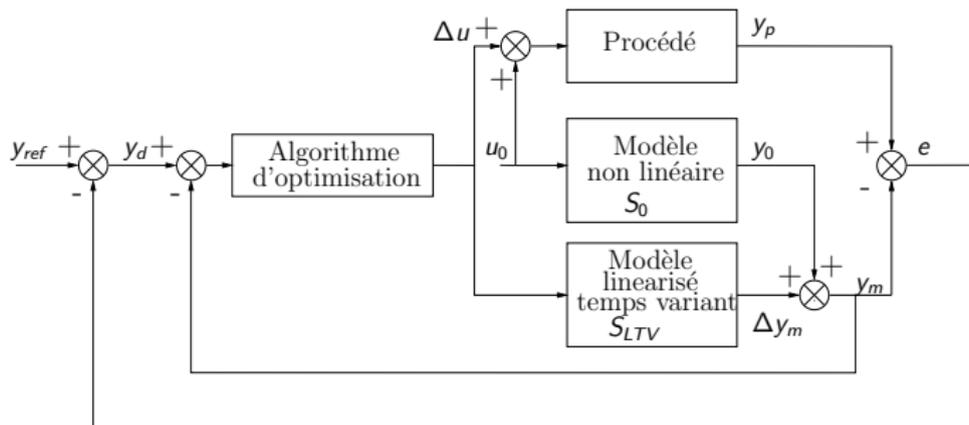
Approche :

- linéarisation + équations de sensibilité calculées hors ligne,
- utilisation en ligne d'un modèle linéaire temps variant,
- contraintes d'entrée : transformation hyperbolique,
- contraintes de sorties : pénalités externes,
- on cherche un échelon ($N_c = 1$),
- résolution par un algorithme d'optimisation non contraint.

→ Problème non contraint pénalisé basé sur un modèle EDP.

Modèle de commande linéaire temps variant

- le modèle non linéaire est résolu hors ligne,
- le modèle linéaire temps variant est résolu en ligne et utilisé par l'algorithme d'optimisation.



→ Δu est déterminé en ligne autour de u_0 .

Variables de commande

[Semino et Ray 1995] :

- débit d'initiateur \Rightarrow conversion,
- débit de tensioactif \Rightarrow nucléation et nombre de particules.

Variables de commande

[Semino et Ray 1995] :

- débit d'initiateur \Rightarrow conversion,
- débit de tensioactif \Rightarrow nucléation et nombre de particules.

Autres possibilités :

- température,
- débit de monomère
 - \Rightarrow croissance
 - \Rightarrow diminuer l'influence des gouttelettes (stabilité)

Variables de commande

[Semino et Ray 1995] :

- débit d'initiateur \Rightarrow conversion,
- débit de tensioactif \Rightarrow nucléation et nombre de particules.

Autres possibilités :

- température,
- débit de monomère
 - \Rightarrow croissance
 - \Rightarrow diminuer l'influence des gouttelettes (stabilité)

Variables retenues pour obtenir une DTP bimodale

Débits de tensioactif et de monomère



Variables de sortie

- Mesure de la distribution de taille (prélèvement, dilution de l'échantillon, analyse) :
 - difficile pour les tailles considérées,
 - coûteux en temps, mesure en ligne délicate,
 - peu de possibilités d'utiliser des capteurs logiciels.

Variables de sortie

- Mesure de la distribution de taille (prélèvement, dilution de l'échantillon, analyse) :
 - difficile pour les tailles considérées,
 - coûteux en temps, mesure en ligne délicate,
 - peu de possibilités d'utiliser des capteurs logiciels.
- Mesure en ligne par calorimétrie [Othman et al. 2004] :
 - concentration de monomère dans le réacteur.

Variables de sortie

- Mesure de la distribution de taille (prélèvement, dilution de l'échantillon, analyse) :
 - difficile pour les tailles considérées,
 - coûteux en temps, mesure en ligne délicate,
 - peu de possibilités d'utiliser des capteurs logiciels.
- Mesure en ligne par calorimétrie [Othman et al. 2004] :
 - concentration de monomère dans le réacteur.
- Mesure en ligne par conductimétrie [Santos et al. 2007].
 - concentration de tensioactif libre en phase aqueuse,
 - stabilité des particules,
 - nucléation (polydispersité).

Variables de sortie

- Mesure de la distribution de taille (prélèvement, dilution de l'échantillon, analyse) :
 - difficile pour les tailles considérées,
 - coûteux en temps, mesure en ligne délicate,
 - peu de possibilités d'utiliser des capteurs logiciels.
- Mesure en ligne par calorimétrie [Othman et al. 2004] :
 - concentration de monomère dans le réacteur.
- Mesure en ligne par conductimétrie [Santos et al. 2007].
 - concentration de tensioactif libre en phase aqueuse,
 - stabilité des particules,
 - nucléation (polydispersité).

Mesures retenues pour le contrôle en ligne

Concentrations de tensioactif et de monomère



Objectif de commande (SISO)

La dispersité de la DTP influence les propriétés du latex
→ objectif : obtenir une DTP bimodale

Objectif de commande (SISO)

La dispersité de la DTP influence les propriétés du latex
→ objectif : obtenir une DTP bimodale

Solution retenue

A partir de la mesure de la concentration de tensioactif libre en phase aqueuse et en manipulant le débit de tensioactif, il s'agit de contrôler la nucléation micellaire et donc la DTP.

Objectif de commande (SISO)

La dispersité de la DTP influence les propriétés du latex
→ objectif : obtenir une DTP bimodale

Solution retenue

A partir de la mesure de la concentration de tensioactif libre en phase aqueuse et en manipulant le débit de tensioactif, il s'agit de contrôler la nucléation micellaire et donc la DTP.

Choix de la trajectoire de référence de tensioactif à suivre ?

Choix de la trajectoire de référence

- En choisissant la trajectoire de référence de $[S]_{aq}$ en fonction de la distribution désirée, il est possible d'obtenir une distribution monomodale ou bimodale.

Choix de la trajectoire de référence

- En choisissant la trajectoire de référence de $[S]_{aq}$ en fonction de la distribution désirée, il est possible d'obtenir une distribution monomodale ou bimodale.
- Lorsque $[S]_{aq} > CMC$, nucléation micellaire, création de nouvelles particules.

Choix de la trajectoire de référence

- En choisissant la trajectoire de référence de $[S]_{aq}$ en fonction de la distribution désirée, il est possible d'obtenir une distribution monomodale ou bimodale.
- Lorsque $[S]_{aq} > CMC$, nucléation micellaire, création de nouvelles particules.
- $[S]_{aq} < CMC$, plus de nucléation micellaire, croissance des particules existantes.

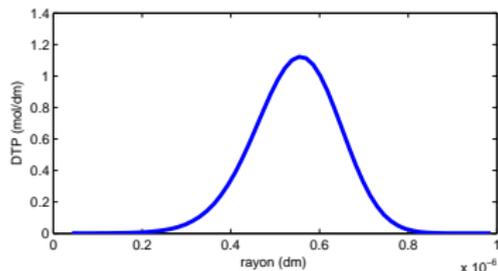
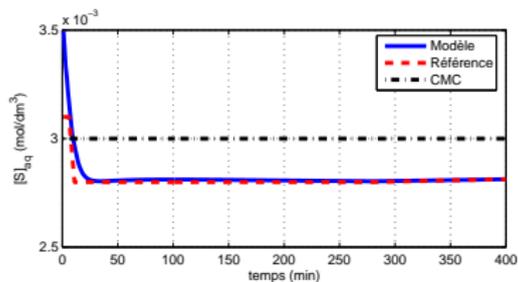
Choix de la trajectoire de référence

- En choisissant la trajectoire de référence de $[S]_{aq}$ en fonction de la distribution désirée, il est possible d'obtenir une distribution monomodale ou bimodale.
- Lorsque $[S]_{aq} > CMC$, nucléation micellaire, création de nouvelles particules.
- $[S]_{aq} < CMC$, plus de nucléation micellaire, croissance des particules existantes.

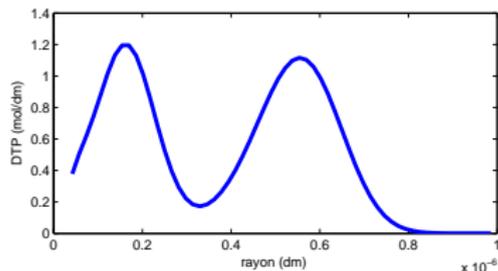
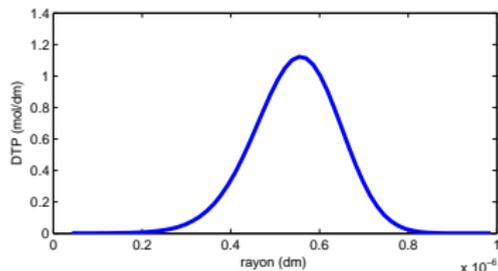
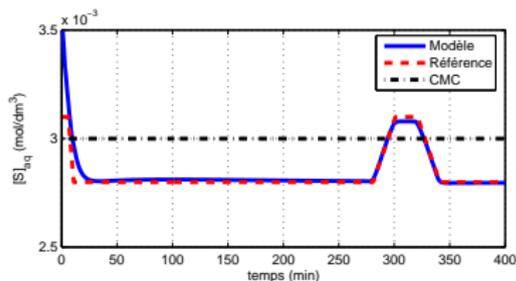
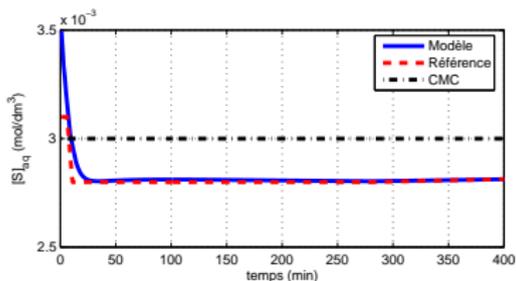
→ La référence de tensioactif libre en phase aqueuse affecte directement la DTP final. Deux choix possibles :

- 1 soit *a priori*,
- 2 soit par optimisation.

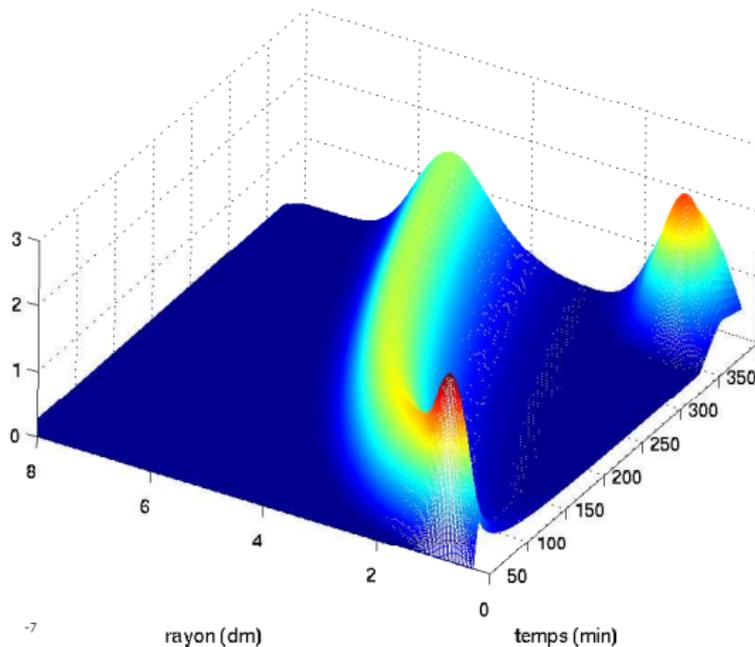
Choix de la référence *a priori* (SISO)



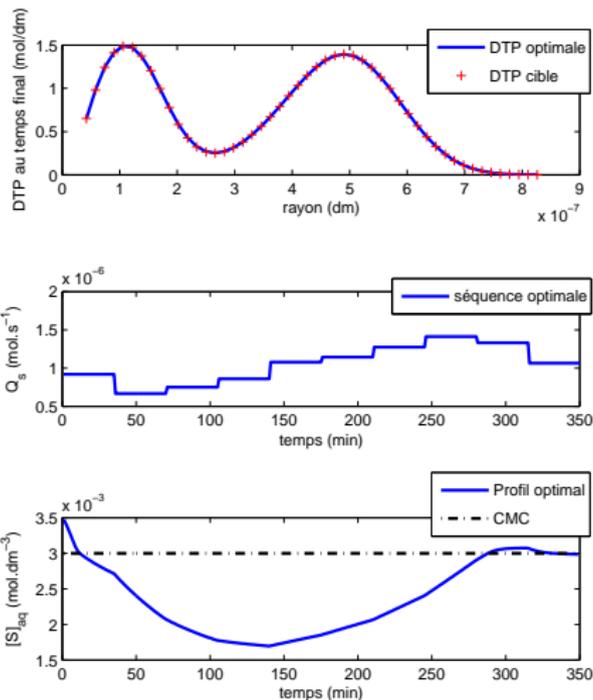
Choix de la référence *a priori* (SISO)



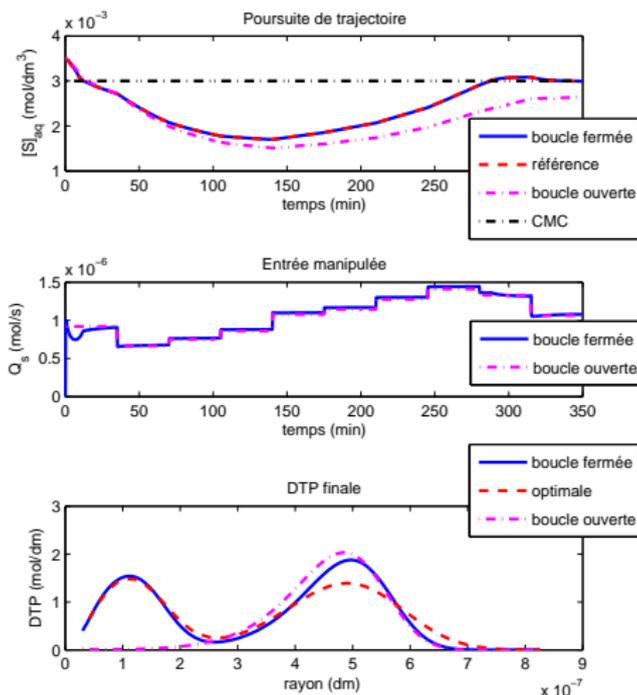
DTP bimodale obtenue (SISO)



Choix de la référence par optimisation (SISO)



Résultats avec modèle linéaire temps variant (SISO)



Objectif de commande (MIMO)

Objectif : obtenir une distribution bimodale en évitant la présence de gouttelettes qui adsorbent du tensioactif.

Objectif de commande (MIMO)

Objectif : obtenir une distribution bimodale en évitant la présence de gouttelettes qui adsorbent du tensioactif.

Solution retenue

A partir des mesures de concentration de tensioactif libre en phase aqueuse et de monomère dans les particules, manipuler conjointement les débit de tensioactif et de monomère afin d'obtenir une distribution bimodale.

Objectif de commande (MIMO)

Objectif : obtenir une distribution bimodale en évitant la présence de gouttelettes qui adsorbent du tensioactif.

Solution retenue

A partir des mesures de concentration de tensioactif libre en phase aqueuse et de monomère dans les particules, manipuler conjointement les débit de tensioactif et de monomère afin d'obtenir une distribution bimodale.

Choix de la trajectoire de référence $[M]_p$?

Objectif de commande (MIMO)

Objectif : obtenir une distribution bimodale en évitant la présence de gouttelettes qui adsorbent du tensioactif.

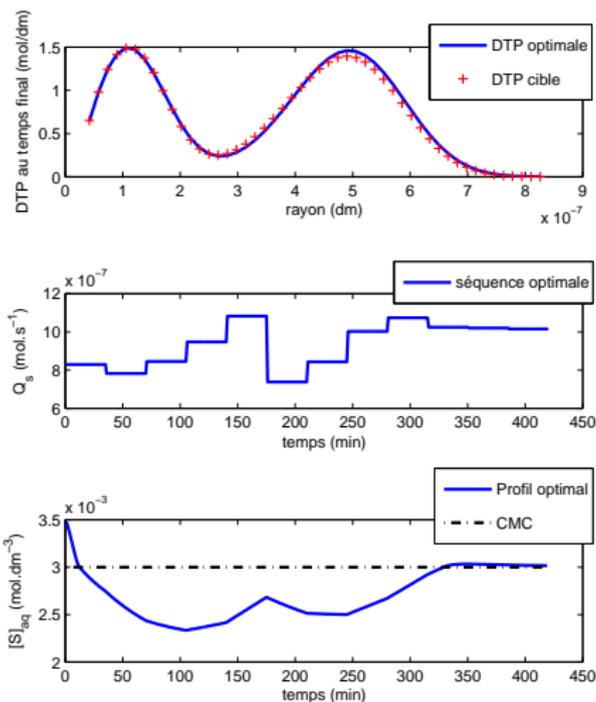
Solution retenue

A partir des mesures de concentration de tensioactif libre en phase aqueuse et de monomère dans les particules, manipuler conjointement les débit de tensioactif et de monomère afin d'obtenir une distribution bimodale.

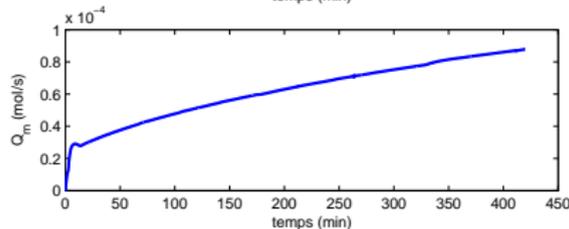
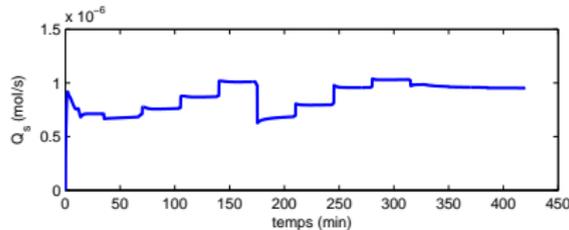
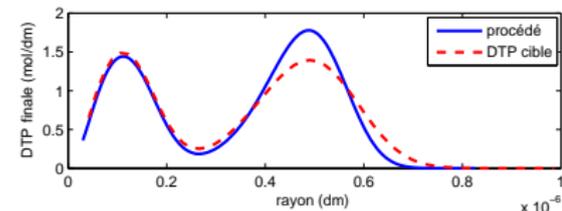
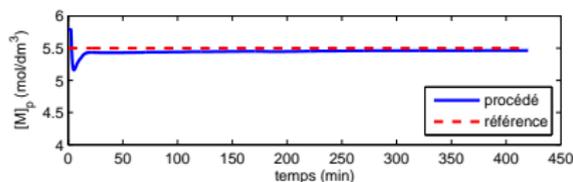
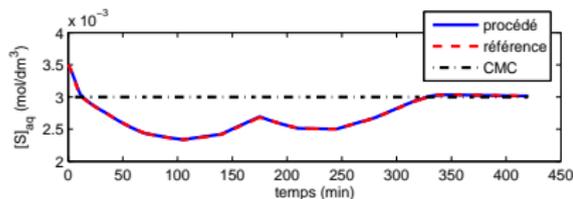
Choix de la trajectoire de référence $[M]_p$?

→ Référence $[M]_p$ proche de la saturation (croissance maximale)

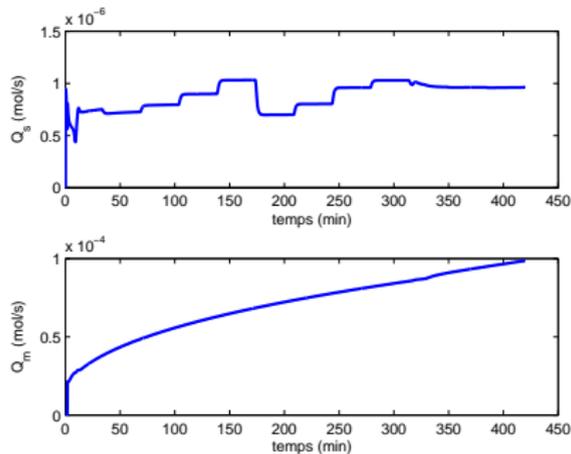
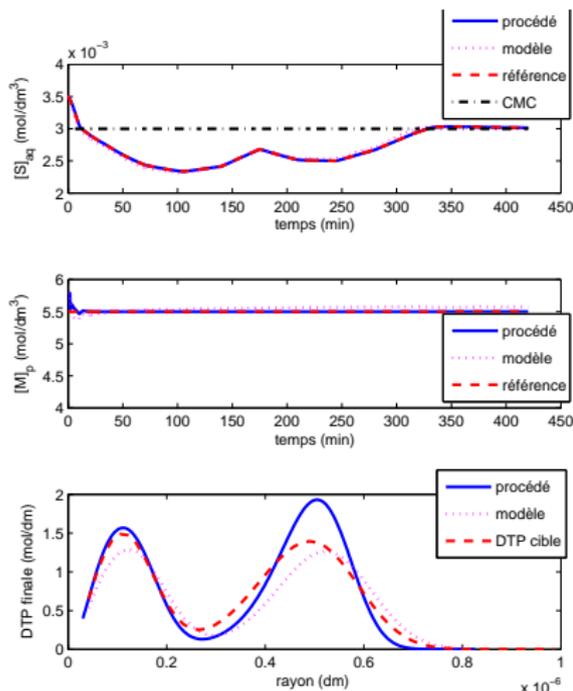
Choix de la référence par optimisation (MIMO)



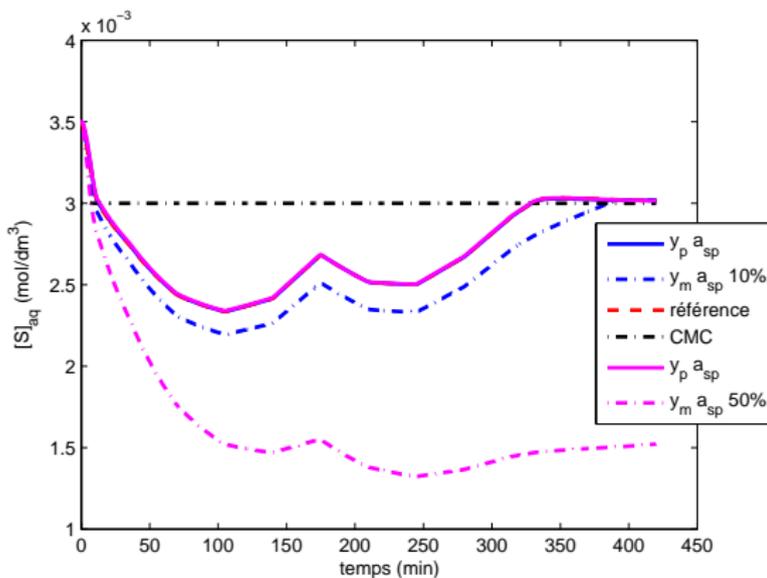
Résultats avec modèle linéaire temps variant (MIMO)



Résultats avec modèle non linéaire (MIMO)

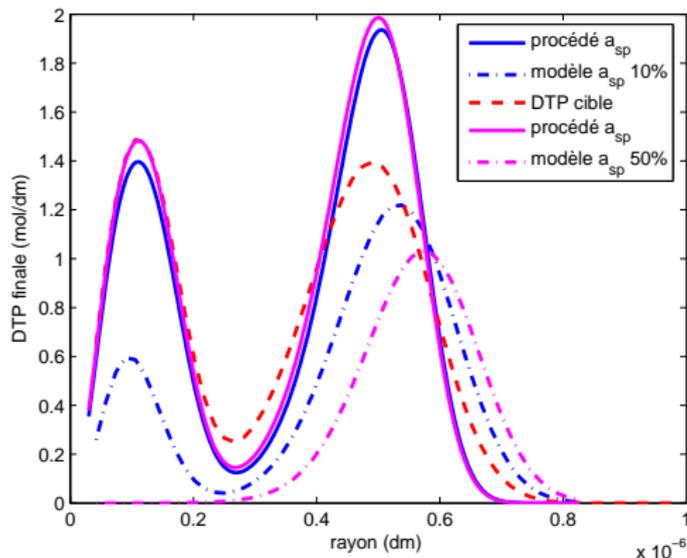


Influence des erreurs de modèle



a_{sp} : la surface de particules couverte par une molécule de tensioactif [dm^2]

Influence des erreurs de modèle



a_{sp} : la surface de particules couverte par une molécule de tensioactif [dm^2]

- 1 Introduction
- 2 Modèle de polymérisation
 - Différents bilans
 - Bilans de population
- 3 Contrôle de la DTP
 - Commande prédictive
 - Variables de commande
 - Variables de sortie
 - Résultats en SISO
 - Résultats en MIMO
- 4 Conclusion

Conclusion

- Modèle de type bulk-like pour la prédiction du comportement :
 - système non linéaire de dimension infinie,
 - discrétisation par les différences finies.→ Logiciel de simulation.
- Commande prédictive :
 - utilisation des mesures disponibles en ligne,
 - les trajectoires de référence définies hors ligne permettent d'obtenir une DTP bimodale associée,
 - résultats équivalents entre NL et LTV,
 - extension du logiciel MPC@CB au cas multi-entrées multi-sorties.→ Logiciel de commande.

Perspectives

- Validation expérimentale.
- Prise en compte d'une mesure discrète de la DTP,
⇒ réactualisation la référence poursuivie.
- Modèle de commande LTV,
⇒ utilisation d'un solveur de problèmes quadratiques sous contraintes.
- Utilisation d'un langage compilé.

