

E.N.S.S.I.B.
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES
SCIENCES DE L'INFORMATION
ET DES BIBLIOTHEQUES

0975
**UNIVERSITE
CLAUDE BERNARD
LYON I**

DESS en INFORMATIQUE DOCUMENTAIRE

Rapport de recherche bibliographique

**CONTROLE EN LIGNE DES REACTIONS DE
COPOLYMERISATION EN EMULSION**

Laurence RODRIGUES

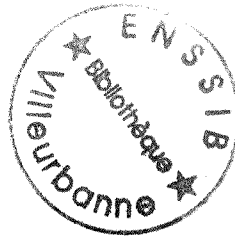
sous la direction de
Isabelle BARUDIO
LAGEP, Villeurbanne La Doua
LCPP-CNRS, Solaize Vernaison

12
1995

E.N.S.S.I.B.
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES
SCIENCES DE L'INFORMATION
ET DES BIBLIOTHEQUES

**UNIVERSITE
CLAUDE BERNARD
LYON I**

DESS en INFORMATIQUE DOCUMENTAIRE



Rapport de recherche bibliographique

**CONTROLE EN LIGNE DES REACTIONS DE
COPOLYMERISATION EN EMULSION**

Laurence RODRIGUES

sous la direction de
Isabelle BARUDIO
LAGEP, Villeurbanne La Doua
LCPP-CNRS, Solaize Vernaison

1995

ID

12

1995

CONTROLE EN LIGNE DES REACTIONS DE COPOLYMERISATION EN EMULSION

Laurence RODRIGUES

RESUME :

Le contrôle en ligne des réactions de copolymérisation en émulsion pose toujours de nombreux problèmes. Plusieurs aspects dans ce contrôle sont à prendre en considération : le choix de l'estimateur (filtre de Kalman, le plus souvent) qui permet de déduire les propriétés importantes des polymères à partir des mesures en ligne et d'effectuer les actions nécessaires au contrôle, le type de contrôleur et enfin, les mesures réalisées (calorimétrie, densimétrie, chromatographies).

DESCRIPTEURS :

Contrôle / En ligne / Copolymérisation / Emulsion / Densimétrie / Calorimétrie / Chromatographie.

ABSTRACT :

On line control of emulsion copolymerization reactions sets numerous problems. Different aspects in this control have to be considered : the choice of the estimation (more often, Kalman filtering) which allows to deduce important polymers properties from on line measurements and to execute required actions for control, the sort of controller and, endly the realised measurements (calorimetry, densimetry, chromatographies).

KEYWORDS :

Control / On line / Copolymerization / Emulsion / Densimetry / Calorimetry / Chromatography.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE DOCUMENTAIRE	
1. Recherche sur les serveurs commerciaux	6
1.1. Recherche sur Dialog	6
1.1.1. Choix des bases de données à interroger	6
1.1.2. Caractéristiques des 7 bases de données interrogées	7
1.1.3. Stratégie utilisée	10
1.1.4. Interrogation	10
1.1.4.1. Choix des concepts :	10
1.1.4.2. Interrogation générale	11
1.1.4.3. Interrogation sur le contrôle en ligne par densimétrie	13
1.1.4.4. Interrogation sur le contrôle en ligne par mesure de transfert de chaleur	14
1.1.5. Résultats - conclusions	15
1.2. Autres bases de données intéressantes	19
2. Interrogation de CD Thèses	21
2.1. Présentation de la base de données CD Thèses	21
2.2. Interrogation	21
3. Recherche sur Internet	22
3.1. Ressources en chimie sur Internet	22
3.2. Interrogation d'Uncover	22
4. Recherche manuelle	23
5. Conclusions des diverses recherches	24
5.1. Résultats obtenus	24
5.2. Analyse des références obtenues	25
5.3. Estimation du temps nécessaire	26

SYNTHESE

1. Choix d'un estimateur d'état	27
1.1. Le filtre de Kalman généralisé	28
1.2. Utilisations du filtre de Kalman généralisé	28
1.3. Comparaison du filtre de Kalman avec d'autres estimations	29
1.4. Autres modèles	29
2. Les contrôleurs	30
3. Mesures en ligne	31
3.1. Mesures par calorimétrie	31
3.2. Mesures par densimétrie	31
3.3. Mesures par chromatographie	32

BIBLIOGRAPHIE

1. Choix d'un estimateur d'état	33
1.1. Le filtre de Kalman généralisé	33
1.2. Utilisations du filtre de Kalman généralisé	33
1.3. Comparaison du filtre de Kalman généralisé avec d'autres estimations	34
1.4. Autres modèles	34
2. Les contrôleurs	36
3. Mesures en ligne	37
3.1. Mesures par calorimétrie	37
3.2. Mesures par densimétrie	37
3.3. Mesures par chromatographie	38

INTRODUCTION

Le contrôle des réactions de polymérisation pose des problèmes importants : manque de mesures en ligne, difficulté à les obtenir, viscosité du mélange de polymères, faible robustesse des instruments de mesure, temps des mesures, performance du contrôleur... Toutefois, ce contrôle est indispensable car de faibles variations des conditions de réaction entraînent des changements des propriétés et donc de la qualité des polymères. Aussi, de nombreuses équipes de chercheurs étudient-elles ce contrôle.

Le but de ce travail est de recenser et de faire la synthèse des dernières études réalisées sur ce sujet. La recherche documentaire sera plus précisément orientée vers le contrôle en ligne des réactions de copolymérisation en émulsion dont le procédé est discontinu ou semi-continu.

Tout d'abord, les différentes étapes de la recherche documentaire sont décrites et analysées. La seconde partie est consacrée à la synthèse des documents obtenus. Enfin, les références correspondant aux documents sont ordonnées et rassemblées dans une troisième partie.

METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE DOCUMENTAIRE

1. Recherche sur les serveurs commerciaux

Les bases de données interrogées sont celles du serveur Dialog car, dans le cadre du DESS d'Informatique Documentaire à l'ENSSIB, l'accès en était gratuit.

1.1. Recherche sur Dialog

1.1.1. Choix des bases de données à interroger

Sur le serveur Dialog, il existe plusieurs bases de données en génie chimique ou dans le domaine des polymères. L'option *Dialindex* (File 411) permet d'identifier les bases de données ayant le plus d'informations sur un sujet donné. Une première recherche très générale a été effectuée sur des bases de génie chimique (liste Chemeng), de littérature chimique (liste Chemlit) et de science des matériaux (liste Material), soit un total de 33 bases de données, avec la question :

S (CONTROL? OR MONITORING) AND (POLYMER? OR COPOLYMER?) AND REACTOR?

A partir des résultats obtenus sur ces 33 bases de données, une première sélection de 10 bases a été faite en ne retenant que celles comportant plus de 100 références sur le sujet :

LISTE	NUMERO DE LA BASE	NOM DE LA BASE	REFERENCES OBTENUES
GC, C, M	2	INSPEC	191
GC, M	6	NTIS	125
GC, C, M	8	Ei COMPENDEX PLUS	416
C, M	144	PASCAL	165
M	293	ENGINEERED MATERIALS ABSTRACTS	111
GC, C	315	CHEMICAL ENGINEERING AND BIOTECHNOLOGY ABSTRACTS	572
C, M	322	POLYMER ONLINE	158
GC, M	323	RAPRA ABSTRACT	260
GC, C	399	CHEMICAL ABSTRACTS	555
C	434	SCISEARCH	242

GC : bases de données en génie chimique (liste Chemeng)

C : bases de données en littérature chimique (liste Chemeng)

M : bases de données sur la science des matériaux (liste Material) ✕

Un examen plus précis des données et du domaine couvert par ces bases a permis d'en éliminer trois :

- NTIS (n° 6) : ce sont des rapports scientifiques et techniques américains donc difficiles à obtenir et coûteux.

- Polymer online (n° 322) : elle contient des références bibliographiques de l'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, donc des données encyclopédiques et non les dernières recherches en cours.

- Rapra abstract (n° 323) : elle porte sur les industries des plastiques et des caoutchoucs et ne recense donc pas les dernières recherches expérimentales.

1.1.2. Caractéristiques des 7 bases de données interrogées

INSPEC	EI COMPENDEX PLUS	PASCAL	ENGINEERED MATERIALS ABSTRACTS	CHEMICAL ENGINEERING & BIOTECHNOLOGY ABSTRACTS	CHEMICAL ABSTRACTS	SCISEARCH
N° 2	N° 8	N° 144	N° 293	N° 315		N° 434

PRODUCTEUR:	Institution of Electrical Engineers (IEE)	Engineering Informations	INIST - CNRS	American Society for Metals (ASM)	Royal Society of Chemistry (RSC)	Chemical Abstracts Service (CAS)	Institute for Scientific Information (ISI)
DOMAINES : DONT :	ELECTRONIQUE, INFORMATIQUE ET PHYSIQUE : contrôles, applications informatiques, propriétés thermiques.	INGENIERIE, SCIENCES ET TECHNIQUES : informatique, contrôle matériaux, chimie.	SCIENCES EXACTES ET APPLIQUEES : physique, informatique matériaux, polymères.	MATERIAUX, CERAMIQUES, POLYMERES : science des matériaux, propriétés, procédés, produits, formes.	CHIMIE INDUSTRIELLE INGENIERIE, BIOTECHNOLOGIE : génie chimique.	TOUS LES ASPECTS DE LA CHIMIE : chimie organique, génie chimique et ses applications industrielles.	SCIENCES ET TECHNIQUES : chimie, ingénierie, physique...
NATURE DU CONTENU :	Références bibliographiques	Références bibliographiques	Références bibliographiques	Références bibliographiques	Références bibliographiques	Références bibliographiques	Références bibliographiques
DONNEES :	Littérature mondiale 80% périodiques 15% actes congrès 5% rapports 2 000 périodiques	Littérature mondiale 61% périodiques 21% actes congrès 9% rapports 2 500 périodiques	1 930 périodiques rapports, thèses, actes de congrès, ouvrages	41% périodiques 21% brevets 38% actes congrès, rapports, thèses	900 périodiques du monde entier + brevets	14 000 périodiques 72% articles brevets de 26 pays livres, actes de congrès, thèses...	4 500 périodiques depuis 1976, toutes les citations de Current Contents
LANGUE :	Anglais	Anglais	Français, anglais	Anglais	Anglais	Anglais	Anglais
VOLUME :	3,8 millions de réf. + 240 000 / an	2,6 millions de réf. + 160 000 / an	3,4 millions de réf. + 222 000 / an	78 000 références + 15 000 / an	250 000 références + 10 000 / an	10,5 millions de réf. + 500 000 / an	10 millions de réf. + 676 000 / an
PERIODE COUVERTE :	Depuis 1969	Depuis 1970	Depuis 1973	Depuis 1986	Depuis 1970	Depuis 1967	Depuis 1974
MISE A JOUR :	Hebdomadaire	Hebdomadaire	Mensuelle	Mensuelle	Mensuelle	Bimensuelle	Hebdomadaire

INSPEC N° 2	EI COMPENDEX PLUS N° 8	PASCAL N° 144	ENGINEERED MATERIALS ABSTRACTS N° 293	CHEMICAL ENGINEERING & BIOTECHNOLOGY ABSTRACTS N° 315	CHEMICAL ABSTRACTS	SCISEARCH N° 434
----------------	---------------------------	------------------	------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------	-----------------------	---------------------

SERVEURS :	BRS CAN/OLE Cedocar Datastar Dialog ESA-IRS FIZ-Technik Orbit STN	BRS CAN/OLE Cedocar Datastar Dialog ESA-IRS FIZ-Technik Orbit STN	Dialog ESA-IRS Questel	Dialog ESA-IRS Orbit STN	Datastar Dialog ESA-IRS FIZ-Technik Orbit STN	BRS CAN/OLE Datastar Dialog ESA-IRS Orbit Questel STN	Datastar Dialog Dimdi Orbit
	INTERROGEABLE PAR :	- vocabulaire libre - descripteurs en anglais (Thesaurus)	- vocabulaire libre - descripteurs en anglais (Thesaurus)	- vocabulaire libre - descripteurs en français et en anglais (Lexiques)	- vocabulaire libre - descripteurs en anglais (Thesaurus)	- vocabulaire libre - descripteurs en anglais (Thesaurus) - RN CAS - structure	- vocabulaire libre - descripteurs en anglais (Lexique)

Données extraites du Répertoire des banques de données professionnelles de l'ADBS, 1993, 14^e édition.

1.1.3. Stratégie utilisée

Une interrogation multibase (option *Onesearch* de Dialog) a été préférée à une interrogation base par base dont la stratégie évolue suivant la structure de chaque base. Cela permet de gagner du temps et d'éviter les doublons certainement très nombreux. L'ordre des bases est le suivant :

- Ei COMPENDEX PLUS (n° 8)
- CHEMICAL ENGINEERING BIOTECHNOLOGY ABSTRACTS (n° 315)
- INSPEC (n° 2)
- PASCAL (n° 144)
- ENGINEERED MATERIALS ABSTRACTS (n° 293)
- SCISEARCH (n° 434)
- CHEMICAL ABSTRACTS (n° 399)

Les bases 8, 315 et 2 sont celles où le nombre de références est le plus élevé; la base Pascal est intéressante car l'indexation est faite en français et en anglais. Enfin, bien qu'ayant un grand nombre de références, Chemical Abstracts est interrogée en dernier puisqu'il n'y a pas de résumé dans l'accès de l'ENSSIB.

Une recherche par RN CAS ou par structure (système DARC sur Questel ...) comme le propose la base Chemical Abstracts, n'était pas possible puisque nous nous intéressons au contrôle d'un type de réactions (copolymérisation en émulsion) et non à des molécules précises.

Enfin, comme l'interrogation est multibase, elle a été faite sur l'index de base (*Basic Index* : index des mots du titre et du résumé ainsi que des descripteurs) afin d'obtenir le plus de documents possibles, ceux-ci étant apparemment peu nombreux. De plus, les documents obtenus devaient être postérieurs à 1983 et en anglais, en français ou en allemand.

1.1.4. Interrogation

1.1.4.1. Choix des concepts :

L'interrogation a porté d'une manière générale sur le contrôle en ligne des réactions de copolymérisation en émulsion utilisant un procédé semi-continu ou discontinu, et plus précisément sur le contrôle par densimétrie et par des méthodes mesurant les transferts de chaleur (calorimétrie, bilan thermique...).

Les concepts ont été choisis à l'aide du "General Subject Index" de la revue Chemical Abstracts et de l'article suivant :

Kozub D.J., MacGregor J.F. **Feed-back control of polymer quality in semi-batch copolymerization reactors** *Chemical Engineering Science* 1992, vol 47 n° 4, pp. 929-942.

Les termes suivants ont été retenus :

- control(s), monitoring
- (co)polymer(s), (co)polymerization
- on line
- emulsion
- batch / semi-batch reactor(s)
- density, densimeter(s)
- heat transfer(s), calorimetry, calorimeter(s).

1.1.4.2. Interrogation générale

Les équations de recherche correspondant au sujet général "contrôle en ligne de réactions de copolymérisation en émulsion" sont :

S1	2 120 751	CONTROL? OR MONITORING
S2	1 709 105	POLYMER? OR COPOLYMER?
S3	52 238	ONLINE OR ON LINE OR ON-LINE
S4	85 526	EMULSION
S5	9 029	(BATCH OR SEMIBATCH OR SEMI BATCH OR SEMI-BATCH) (S) REACTOR? ?
S6	7	S1 AND S2 AND S3 AND S4 AND S5 AND PY>=1984 NOT LA = JAPAN? NOT LA=RUS?
S7	4	RD S6 (unique items)
S8	31	S1 AND S2 AND S3 AND S4 AND PY>=1984 NOT LA = JAPAN? NOT LA=RUS?
S9	24	RD S8 (unique items)
S10	28	S1 AND S2 AND S3 AND S5 AND PY>=1984 NOT LA = JAPAN? NOT LA=RUS?
S11	22	RD S10 (unique items)

Question 1 : Le concept de "contrôle" peut être traduit en anglais par "control" ou par "monitoring", d'où l'interrogation sur ces 2 termes avec un "OU".

Question 2 : La troncature illimitée et le "OU" ont été utilisés pour tenir compte des termes "polymer(s)", "polymerization", "copolymer(s)" et "copolymerization".

Question 3 : Le concept correspondant à "en ligne" est "on line" et il peut être orthographié différemment selon la base : la question a donc été posée sous cette forme afin de prendre en compte les diverses orthographes possibles : on line, on-line, online.

Question 5 : Seuls les procédés semi-continus ou discontinus nous intéressent : comme pour la question 3, le concept équivalent à "semi-continu" peut s'orthographier de plusieurs façons : semibatch, semi-batch et semi batch. De plus, l'article dont nous disposons montre que le terme "reactor" peut être au pluriel et qu'il peut y avoir d'autres mots entre "batch" ou "semi-batch" et "reactor"; d'où l'utilisation d'une troncature limitée à 1 à droite et de l'opérateur de proximité S qui indique que les termes doivent être dans le même sous-champ.

Question 6 : Elle permet d'obtenir l'intersection des 5 ensembles de réponses précédentes, en limitant l'année de publication (postérieure à 1983) et la langue (ni en japonais, ni en russe). Cette intersection contient les références relatives au contrôle en ligne de réactions de (co)polymérisation en émulsion dont le procédé est discontinu ou semi-continu.

Question 7 : Les doublons entre les bases ont été éliminés. Comme le nombre de références obtenues est trop faible, il est alors décidé de séparer cette question en deux : questions 8, 9 et questions 10, 11.

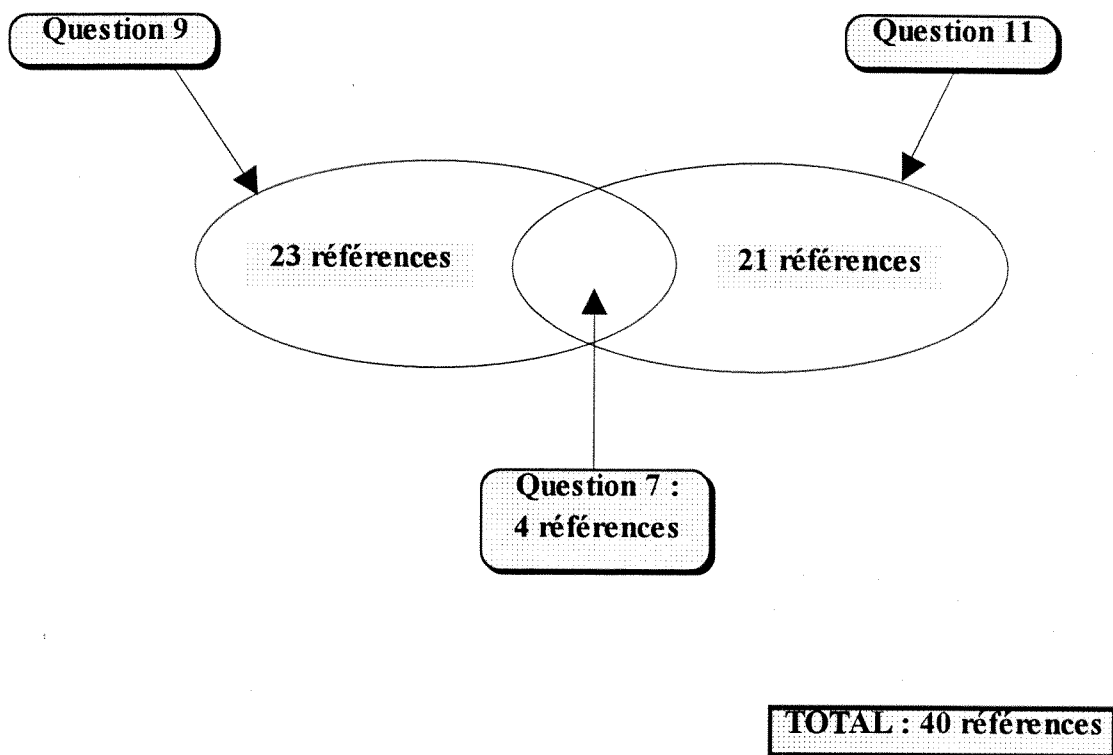
Question 8 : Elle porte sur le contrôle en ligne des réactions de (co)polymérisation en émulsion : intersection des ensembles de réponses aux questions 1, 2, 3 et 4.

Question 9 : Elle sert à éliminer les références doublons entre les différentes bases. Cependant, un doublon entre la base Ei Compendex Plus (n° 8) et la base Scisearch (n° 434) n'a pas été détecté, le titre de l'article n'ayant pas été saisi de la même façon. En réalité, il y a donc 23 références uniques.

Question 10 : Seconde question qui porte sur le contrôle en ligne des réactions de (co)polymérisation dont le procédé est discontinu ou semi-continu.

Question 11 : Comme la question 9, elle sert à éliminer les références doublons entre les différentes bases et le même doublon entre les bases Ei Compendex Plus et Scisearch n'a pas été détecté. En réalité, il y a 21 références uniques.

Les résultats aux questions 7, 9 et 11 sont les suivants :



QUESTION N°	REFERENCES SANS DOUBLON	REFERENCES PERTINENTES	PERTINENCE (%)	BRUIT (%)
8	23	13	56,5 %	43,5 %
10	21	16	76,2 %	23,8 %
Total	40	25	62,5 %	37,5 %

1.1.4.3. Interrogation sur le contrôle en ligne par densimétrie

Les équations de recherche correspondantes sont :

S1 2 120 751 CONTROL? OR MONITORING
 S2 1 709 105 POLYMER? OR COPOLYMER?
 S3 52 238 ONLINE OR ON LINE OR ON-LINE
 S4 1 026 239 DENSI?
 S5 24 S1 AND S2 AND S3 AND S4 AND PY>=1984
 NOT LA = JAPAN? NOT LA=RUS?
 S6 19 RD S5 (unique items)

Les trois premières questions sont les mêmes que précédemment. Le critère "émulsion" n'est pas utilisé car trop restrictif.

Question 4 : La troncature illimitée "densi?" a été utilisée pour atteindre les concepts "density", "densimetry" et "densimeter(s)".

Question 5 : Elle regroupe l'ensemble des références traitant du contrôle en ligne des réactions de (co)polymérisation et de densité.

Question 6 : 5 références doublons ont été éliminées. Toutefois, un doublon (toujours le même) entre les bases Ei Compendex Plus et Scisearch n'a pas été détecté. En réalité, il y a 18 références uniques.

7 références sur les 18 sont pertinentes, soit un taux de pertinence de 38,9 % et un taux de bruit de 61,1 %.

1.1.4.4. Interrogation sur le contrôle en ligne par mesure de transfert de chaleur

Les équations de recherche sont :

S1	2 120 751	CONTROL? OR MONITORING
S2	1 709 105	POLYMER? OR COPOLYMER?
S3	52 238	ONLINE OR ON LINE OR ON-LINE
S4	99 007	CALORIMET?
S5	1 421 342	HEAT? ? OR THERMIC BALANCE? ? OR HEAT TRANSFER? ?
S6	18	S1 AND S2 AND S3 AND (S4 OR S5) AND PY>=1984 NOT LA = JAPAN? NOT LA=RUS?
S7	17	RD S6 (unique items)

Les trois premières questions sont les mêmes que précédemment. Le critère "émulsion" n'est pas utilisé car trop restrictif.

Question 4 : Un des concepts correspondant aux méthodes de mesure de la chaleur est la calorimétrie, le calorimètre, ce qui se dit "calorimetry" ou "calorimeter", d'où l'utilisation de la troncature illimitée "calorimet?".

Question 5 : Un autre concept est "transfert de chaleur", "bilan thermique" traduit par "heat(s)", "heat transfer(s)" et "thermic balance(s)", d'où l'utilisation de la troncature limitée à une lettre et de l'opérateur booléen OU.

Question 6 : Ce sont les références traitant du contrôle en ligne et du transfert de chaleur.

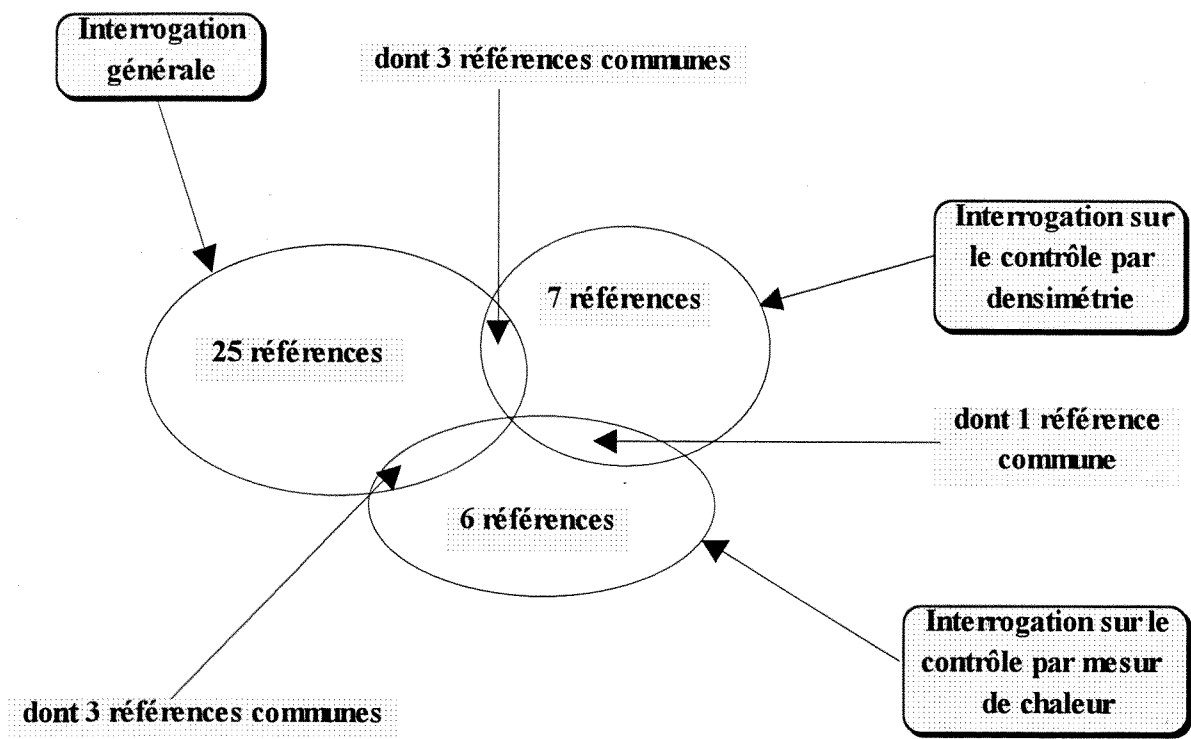
Question 7 : 1 référence doublon a été enlevée.

Sur ces 17 références uniques, 6 sont pertinentes, soit un taux de pertinence de 35,3 % et un taux de bruit de 64,7 %.

1.1.5. Résultats - conclusions

Sur l'ensemble des 3 interrogations, les résultats suivants ont été obtenus :

- le nombre total de références est de 101
- 68 références sont uniques soit 33 doublons entre les différentes bases et les 3 questions.
- il y a 31 références pertinentes , soit 45,6% de pertinence et 54,4 % de bruit, réparties ainsi :



Les performances de chaque base de données ont été analysées. Pour cela, à partir du nombre de références avant la recherche de doublons (RD), de celui après cette recherche et du nombre de références pertinentes, ont été calculés :

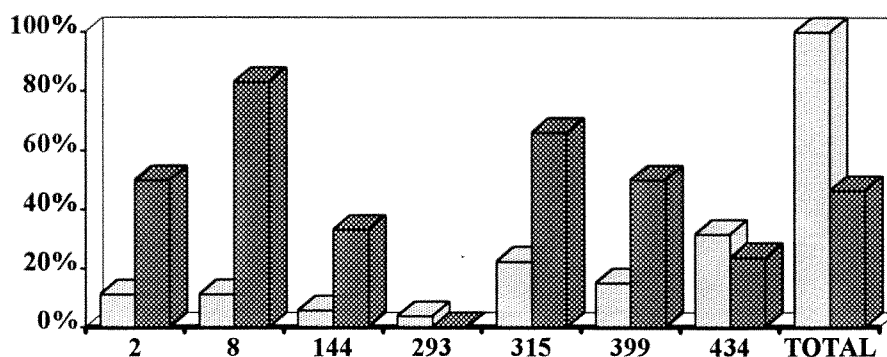
- le pourcentage de références sorties : c'est le nombre de références obtenues pour cette base avant RD divisé par le nombre total de références avant RD.

- le taux de pertinence minimum : c'est le nombre de références pertinentes pour cette base divisé par le nombre de références avant RD pour cette base.

- un encadrement du taux de pertinence réel : le taux minimum ayant déjà été calculé, le taux maximum est calculé en divisant la somme du nombre de références pertinentes et du nombre de doublons par le nombre de références avant RD. Cet encadrement essaie de tenir compte des références doublons qui ont été éliminées lors de la recherche multibase et dont la pertinence est inconnue.

Résultats obtenus lors de l'interrogation générale :

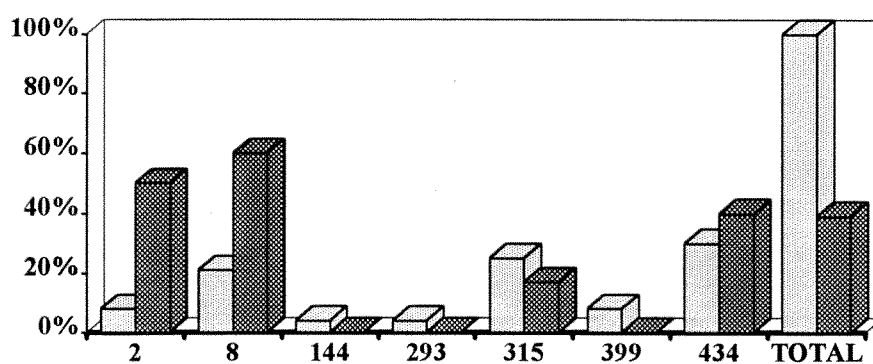
BASE N°	2	8	144	293	315	399	434	TOTAL
REFERENCES AVANT RD	6	6	3	2	12	8	17	54
REFERENCES APRES RD	3	6	1	2	10	5	13	40
REFERENCES PERTINENTES	3	5	1	0	8	4	4	25
TAUX DE REFERENCES SORTIES	11%	11%	6%	4%	22%	15%	32%	100%
TAUX DE PERTINENCE MINIMUM	50%	83%	33%	0%	66%	50%	24%	46%
ENCADREMENT DU TAUX DE PERTINENCE REEL	50 - 100 %	83%	33 - 100%	0%	66 - 83%	50 - 87,5%	23,5 - 47%	



% DE REFERENCES SORTIES
 % DE PERTINENCE MINIMUM

Résultats obtenus lors de l'interrogation sur la densimétrie :

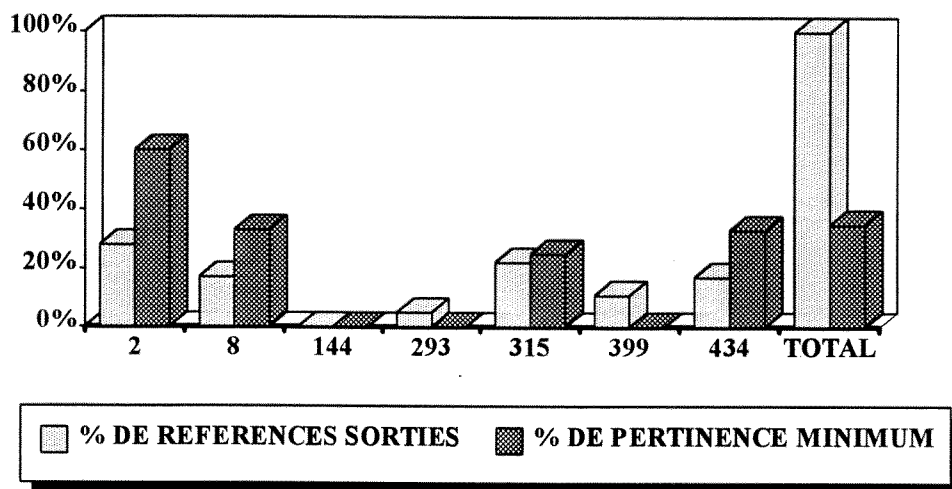
BASE N°	2	8	144	293	315	399	434	TOTAL
REFERENCES AVANT RD	2	5	1	1	6	2	7	24
REFERENCES APRES RD	1	5	0	1	5	1	5	18
REFERENCES PERTINENTES	1	3	0	0	1	0	2	7
TAUX DE REFERENCES SORTIES	8%	21%	4%	4%	25%	8%	30%	100%
TAUX DE PERTINENCE MINIMUM	50%	60%	0%	0%	17%	0%	40%	39%
ENCADREMENT DU TAUX DE PERTINENCE REEL	50 - 100 %	60%	0 - 100%	0%	17 - 33%	0 - 50%	40 - 57%	



% DE REFERENCES SORTIES
 % DE PERTINENCE MINIMUM

Résultats obtenus lors de l'interrogation sur la mesure de chaleur :

BASE N°	2	8	144	293	315	399	434	TOTAL
REFERENCES AVANT RD	5	3	0	1	4	2	3	18
REFERENCES APRES RD	5	3	0	1	3	2	3	17
REFERENCES PERTINENTES	3	1	0	0	1	0	1	6
TAUX DE REFERENCES SORTIES	28%	17%	0%	5%	22%	11%	17%	100%
TAUX DE PERTINENCE MINIMUM	60%	33%	0%	0%	25%	0%	33%	35%
ENCADREMENT DU TAUX DE PERTINENCE REEL	60%	33%	0%	0%	25 - 50%	0%	33%	



Les bases de données ont été comparées entre elles en tenant compte, à la fois des pourcentages de références sorties et des taux de pertinence minimum. Ainsi, il apparaît que les bases Pascal (n° 144) et Engineered Materials Abstracts (n° 293) ne sont pas intéressantes car leur pourcentage de références sorties et leur taux de pertinence minimum sont très faibles. De plus, les références sont souvent déjà présentes dans les autres bases.

L'interrogation de la base Chemical Abstracts, la référence en chimie, a donné des résultats mitigés; aussi, cette base n'est pas retenue pour une interrogation future.

Par conséquent, 4 bases sont intéressantes, pour une interrogation future sur ce sujet puisqu'elles présentent un taux de pertinence et un pourcentage de références fournies, élevés : Scisearch (n° 434), Chemical Engineering & Biotechnology Abstracts (n° 315), Ei Compendex Plus (n° 8) et Inspec (n° 2).

1.2. Autres bases de données intéressantes

L'interrogation effectuée sur Dialog a porté sur 7 bases différentes; c'est pourquoi les bases de données disponibles sur d'autres serveurs n'ont pas été interrogées. Toutefois, les bases de données suivantes dont les caractéristiques ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous, pourraient être intéressantes :

- Chemical Journal of the American Chemical Society, base en texte intégral couvrant 17 périodiques publiés par l'ASC.
- Chemical Journal of John Wiley and Sons Inc., base de données sur les polymères en texte intégral.
- Newsletter, base en texte intégral d'articles émanant de lettres d'informations donc très à la pointe de la recherche.
- System for Information on Grey Literature in Europe (SIGLE), base de littérature grise européenne soit les documents les plus récents en recherche.

CHEMICAL JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY	CHEMICAL JOURNAL OF JOHN WILEY AND SONS INC.	NEWSLETTER	SYSTEM FOR INFORMATION ON GREY LITERATURE IN EUROPE (SIGLE)
--------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------	-------------------	------------------------------------------------------------------------------------

PRODUCTEUR:	American Chemical Society (ACS)	John Wiley and Sons	Predicasts	INIST - CNRS et European Association for Grey Literature Exploitation (EAGLE)
DOMAINES :	CHIMIE : dont chimie analytique, génie chimique, chimie physique...	POLYMERES	INFORMATIQUE, ELECTRONIQUE, CHIMIE ...	SCIENCES ET TECHNIQUES, ECONOMIE, SCIENCES HUMAINES ET SOCIALES
NATURE DU CONTENU :	Texte intégral	Texte intégral	Texte intégral	Références bibliographiques
DONNEES :	Texte intégral de 17 périodiques publiés par l'ACS	Texte intégral de 5 publications éditées par John Wiley and Sons, sans les graphiques	Articles émanant de lettres d'information très spécialisées dont tableaux de données factuelles	Références de documents de littérature grise publiée dans les pays de la CEE, dont 60% de rapports
LANGUE :	Anglais	Anglais	Anglais	Anglais
VOLUME :	60 000 références +10 000 / an	5 000 références + 1 200 / an	280 000 références	290 000 références + 41 000 en 91
PERIODE COUVERTE :	Depuis 1982	Depuis 1987		Depuis 1980
MISE A JOUR :	Hebdomadaire	Bimensuelle	Bimensuelle	Mensuelle
SERVEURS :	STN	STN	Cedocar	Blaise STN Sunist

Données extraites du Répertoire des banques de données professionnelles de l'ADBS, 1993, 14^e édition.

2. Interrogation de CD Thèses

2.1. Présentation de la base de données CD Thèses

<u>Producteur :</u>	Editeur : Laser Media / Ministère de l'Education Nationale, de la Jeunesse et des Sports. Diffuseur : Chadwick-Healey France / Euro CD Logiciel : Jouve SA
<u>Domaines :</u>	toutes les disciplines : littérature, droit, sciences humaines et sociales, sciences exactes, médecine, odontologie et pharmacie.
<u>Nature du contenu :</u>	Références bibliographiques
<u>Données :</u>	Thèses universitaires soutenues en France
<u>Langue :</u>	Français
<u>Volume :</u>	175 000 thèses
<u>Période couverte :</u>	Depuis 1983 pour les sciences médicales Depuis 1972 pour toutes les autres disciplines
<u>Mise à jour :</u>	Annuelle
<u>Support d'interrogation :</u>	CD Rom version PC

2.2. Interrogation

Elle a été effectuée en mode expert avec la requête suivante :

(SUJT=POLYMER* OU SUJT=COPOLYMER*) ET SUJT=EMULSION ET
(SUJT=CONTROL* OU SUJT = OPTIM* OU SUJT = MODEL*)

Elle porte sur les (co)polymères ou (co)polymérisations; le concept de "suivi" peut être traduit par contrôle(s), contrôleur(s) mais aussi par optimisation, optimiser ou par modélisation, modéliser, modèle(s), d'où l'utilisation de la troncature illimitée à droite et du "OU".

Parmi les 10 thèses obtenues, 3 sont pertinentes d'où un taux de pertinence de 30% soit 70% de bruit.

3. Recherche sur Internet

3.1. Ressources en chimie sur Internet

La consultation de la note de synthèse de Gilbert Diligent, **Les sources d'information en chimie sur le réseau Internet**, 1994 a permis d'écarter les bases de données factuelles et bibliographiques recensées ainsi que les services d'information en ligne et la liste de diffusion en Génie Chimique (Chemed-1) qui ne sont pas utiles à notre sujet.

Notre recherche s'est orientée vers les News en Génie Chimique (Sci.Engr.Chem), les revues de sommaires et journaux électroniques (notamment l'American Chemical Society Division of Computers in Chemistry Newsletter et le Computational Chemistry Newsletter) et la base de données Uncover. Pour les 2 premières orientations, la recherche s'est révélée infructueuse. Par conséquent, la recherche sur Internet s'est limitée à l'interrogation d'Uncover.

3.2. Interrogation d'Uncover

Uncover est une base de données bibliographique dont la consultation est gratuite. Les documents référencés peuvent être fournis contre paiement. 14 000 journaux dans les domaines des sciences et techniques et des sciences biomédicales sont dépouillés quotidiennement, mais sans indexation ni résumé. Par conséquent, l'interrogation peut porter sur le nom de l'auteur, celui du périodique, les mots du titre ...

Dans notre cas, la recherche s'est effectuée sur les mots du titre et a été assez générale. Seuls les concepts "copolymerization" et "emulsion" ont été utilisés car, dès que les concepts "control" et "on line" étaient rajoutés, plus aucune référence n'était obtenue ! Les résultats suivants ont été obtenus :

COPOLYMERIZATION
1 COPOLYMERIZATION
2 COPOLYMERISATIONS
1+2 898 ITEMS
+ EMULSION
63 ITEMS

Sur ces 63 références, 12 étaient pertinentes soit un taux de pertinence de 19% et un taux de bruit de 81%.

4. Recherche manuelle

La recherche manuelle aurait pour objet de compléter le nombre de références obtenues lors de l'interrogation des bases de données. Une recherche manuelle systématique consisterait à rechercher les références pertinentes dans la bibliographie des documents obtenus au cours des diverses recherches.

Une telle recherche n'a pas été faite, étant donné le nombre satisfaisant de références déjà obtenues et le manque de temps. Néanmoins, un examen attentif des références obtenues a permis de constater que beaucoup d'auteurs se sont cités mutuellement. Ainsi, un grand nombre de références qui auraient nécessité une recherche manuelle ont été obtenues lors des recherches sur les bases de données. Par exemple :

La référence [2] est citée dans les articles [1], [7], [11], [15], [23] et [44]

La référence [5] est citée dans les articles [7] et [8]

La référence [8] est citée dans les articles [1], [3], [7], [10] et [23]

La référence [11] est citée dans les articles [7] et [26]

La référence [25] est citée dans les articles [7], [26] et [39]

La référence [26] est citée dans les articles [7] et [11]

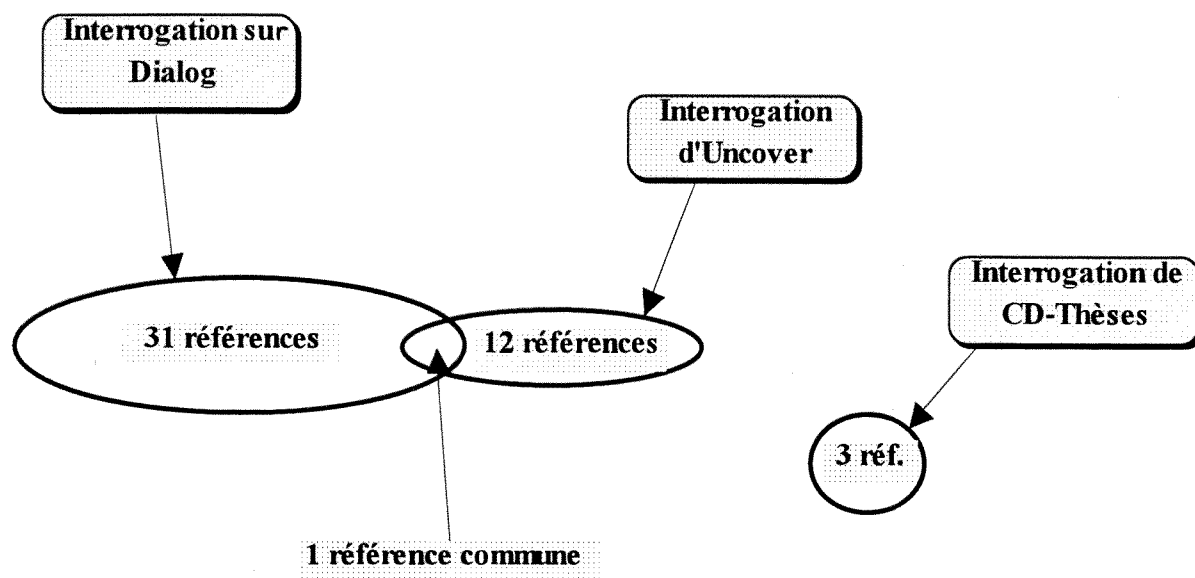
La référence [37] est citée dans les articles [8], [26], [39] et [41]

Etc.

5. Conclusions des diverses recherches

5.1. Résultats obtenus

45 références pertinentes différentes ont été obtenues; elles sont réparties ainsi :

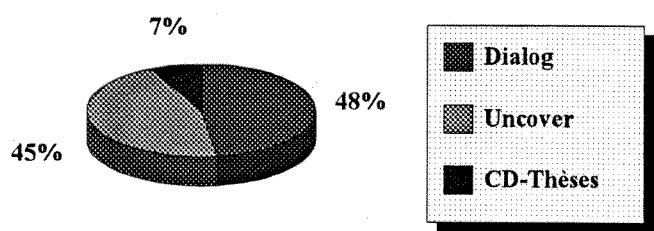


Il était intéressant d'interroger les bases de données Uncover et CD-Thèses en plus des bases de données de Dialog puisqu'elles se complètent : il n'y a qu'une référence doublon sur les 46 références pertinentes.

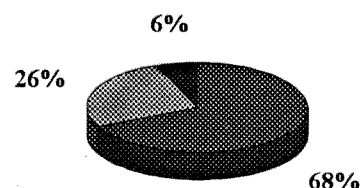
Les résultats obtenus pour les différentes interrogations ont été analysés ci-dessous :

	Dialog	Uncover	CD-Thèses	Total
Références obtenues	68	63	10	141
% de références sorties	48%	45%	7%	100%
Références pertinentes	31	12	3	46
% de références sorties pertinentes	68%	26%	6%	100%

% de références sorties



% de références sorties pertinentes



L'analyse des pourcentages montre que l'interrogation des bases de Dialog est indispensable (68% des références pertinentes). L'interrogation d'Uncover est également intéressante car elle fournit des documents très récents (début 1995); toutefois, les références pertinentes sont moins nombreuses : la recherche a été plus "vague", moins précise, du fait de l'absence d'indexation.

5.2. Analyse des références obtenues

Les références se répartissent ainsi :

	Nombre de références obtenues	Pourcentage correspondant (%)
Aiche Journal	3	6,7
Canadian Journal of Chemical Engineering	2	2,2
Chemical Engineering Science	5	11,1
Chemical Engineering & Technology	1	2,2
Chemie Ingenieur Technik	2	4,4
Computer & Chemical Engineering	2	4,4
Industrial Engineering & Chemistry Research	1	2,2
Journal of Applied Polymer Science	6	13,3
Journal of Liquid Chromatography	1	2,2
Journal of Polymer Science	5	11,1
Process Control & Quality	1	2,2
Polymer Engineering Science	1	2,2
Polymer Process Engineering	1	2,2
Polymer Reaction Engineering	1	2,2
Termochimica Acta	1	2,2
Actes de congrès	9	20
Thèses	4	8,9

D'après les résultats obtenus, les informations sur ce sujet se trouvent essentiellement dans les comptes rendus de congrès et les journaux suivants :

- Journal of Applied Polymer Science
- Chemical Engineering Science
- Journal of Polymer Science
- Aiche Journal.

5.3. Estimation du temps nécessaire

Environ 150 heures de travail, en dehors des cours et des T.P., ont été nécessaires pour réaliser cette note de synthèse. En voici la répartition approximative :

Interrogation des bases de données sur Dialog (cette durée prend en compte le temps de téléchargement, fonction des conditions de trafic sur le réseau)	10 h
Dépouillement de ces références	5 h
Interrogation de la base Uncover et dépouillement des références	3 h
Interrogation de CD-Thèses et dépouillement des références	1 h
Recherche et obtention des documents à partir des références pertinentes	15 h
Dépouillement et synthèse des documents	50 h
Rédaction de la recherche	50 h
Mise en forme	20 h

SYNTHESE

Le contrôle des propriétés des polymères au cours des réactions de copolymérisation pose de nombreux problèmes complexes et loin d'être résolus. Un obstacle majeur est le manque de mesures en ligne et la difficulté à les obtenir : en effet, seules certaines propriétés fondamentales simples comme la température, la pression ou la composition gazeuse peuvent être mesurées en ligne. Des variables clés comme le poids moléculaire, la composition du polymère, la distribution des poids moléculaires... doivent être mesurées hors processus dans des laboratoires de contrôle pour 3 raisons : le mélange des polymères est visqueux, les instruments de mesure ne sont pas assez robustes pour le contrôle en ligne et l'analyse nécessite souvent une préparation de l'échantillon. Le temps d'analyse ainsi que les performances du contrôleur face à des déviations sont également des points importants.

Ainsi, pour effectuer un contrôle en ligne, plusieurs aspects entrent en compte : le choix d'un estimateur d'état qui, au cours de la réaction, permet de déduire des mesures, les propriétés importantes et d'effectuer les actions nécessaires au contrôle; le type de contrôle qu'il faut choisir et enfin, les mesures en ligne à réaliser.

1. Choix d'un estimateur d'état

Les processus de polymérisation sont sujets à des distorsions erratiques dues à des impuretés, à des variations dans l'alimentation et à d'autres erreurs non modélisées. Par conséquent, les modélisations, notamment dans le cas des polymérisations hétérogènes comme les polymérisations en émulsion, sont limitées : la nature multiphase du système nécessite des modèles élaborés utilisant un grand nombre de paramètres qui sont, le plus souvent, inconnus. De plus, les particularités de chaque système obligent habituellement à développer des modèles qui sont spécifiques à un système et qui, par conséquent, n'ont pas d'autres applications.

Des techniques d'estimation d'états ont été développées pour fournir des estimations acceptables des variables d'état, bien que beaucoup de ces états ne soient pas directement mesurables et/ou soient sujets à des erreurs aléatoires de mesure. Les estimations séquentielles sont plus particulièrement intéressantes car elles peuvent être utilisées pour le suivi en ligne ainsi que pour le contrôle en retour.

Enfin, dans n'importe quelle procédure d'estimation d'état pour des réacteurs semi-continus ou discontinus, il faut tenir compte des non-linéarités du procédé ainsi que des conditions continuellement changeantes de la réaction. L'estimateur doit donc être formulé de telle façon que des estimations d'état sans distorsion puissent être obtenues même en cas de déviations inconnues et/ou non modélisées.

Une des plus populaires et des plus puissantes techniques d'estimation est le filtre de Kalman généralisé.

1.1. Le filtre de Kalman généralisé

Divers aspects du filtre de Kalman généralisé pour le repérage des états des réacteurs de polymérisation en émulsion ont été étudiés. J. Dimitratos *et al* [1], [2] ont développé et testé expérimentalement plusieurs algorithmes basés sur le filtre de Kalman afin d'obtenir des estimations optimales lors de perturbations non modélisées et/ou non mesurées. L. Gagnon et J.F. MacGregor [3] ont montré l'importance de la prise en compte de ces perturbations et ont évalué la robustesse des différents algorithmes face à de telles perturbations.

Lors de ces études, les erreurs de mesures, les perturbations, l'inadéquation du modèle... ont été traités comme des processus stochastiques non stationnaires. Toutefois, il n'est pas possible d'introduire plus d'états stochastiques non stationnaires qu'il n'y a de mesures indépendantes. Par conséquent, tous les types de perturbations ou d'erreurs de modélisation ne peuvent pas être pris en compte : une analyse de sensibilité peut alors être un moyen pratique de sélectionner un lot correct de ces états.

Les divers algorithmes utilisés se sont montrés très pratiques pour suivre les paramètres du modèle, variant dans le temps et incertains. Ils sont également très robustes dans le cas de perturbations.

1.2. Utilisations du filtre de Kalman généralisé

Le filtre de Kalman généralisé est très étudié dans le cas des polymérisations. Il est utilisé pour estimer :

- la distribution des poids moléculaires (MWD) [4], [5], propriété fondamentale des polymères qui influence directement les caractéristiques du polymère (point d'ébullition, viscosité...) et par conséquent, le procédé.
- le taux de conversion de la réaction [6] qui, une fois l'estimation corrigée permet de calculer la chaleur de polymérisation.

- la distribution des poids moléculaires, la température, la conversion du monomère et celle de l'initiateur [7], [8], [9] : il est montré que le modèle donne de bonnes prédictions pour la conversion du monomère et pour la MWD.

- la densité et l'indice de mélange [10], à partir des mesures en ligne de la température et de la composition du gaz.

1.3. Comparaison du filtre de Kalman avec d'autres estimations

D.J. Kozub et J.F. MacGregor [11] ont évalué 3 approches pour l'estimation d'états non linéaires, dans le cas de réacteurs semi-continus de polymérisation en émulsion :

- le filtre de Kalman généralisé, facile et simple à utiliser mais qui est lent à converger en cas d'erreurs d'initialisation.

- le filtre de Kalman généralisé augmenté par un second filtre de Kalman généralisé : la convergence est améliorée mais cette méthode nécessite un petit effort de programmation.

- la procédure en ligne non-linéaire d'optimisation de Jang, qui utilise toutes les données disponibles en même temps. Cette méthode pose quelques problèmes : l'effort informatique est important et il faut qu'il n'y ait pas de perturbations et que les paramètres d'états inconnus soient invariants dans le temps.

Par conséquent, l'approche conseillée pour l'estimation d'états non linéaires rencontrés dans les problèmes de copolymérisation en émulsion est l'utilisation du filtre de Kalman généralisé itératif, avec un nombre suffisant d'états stochastiques non stationnaires.

1.4. Autres modèles

Les méthodes traditionnelles pour estimer les ratios de réactivité à partir des données de conversion et de composition des comonomères, sont fondées sur l'hypothèse que les configurations des monomères dans les différentes phases ne changent pas au cours de la réaction.

C'est pourquoi J.C. de la Cal, J.R. Leiza et J.M. Asua [12] et L.F.J. Noek *et al.* [13], [14] ont développé de nouveaux algorithmes : ceux-ci prennent en compte la répartition des comonomères entre les différentes phases du système et permettent d'estimer les concentrations absolues des monomères ainsi que leurs ratios dans chaque phase. De même, P. Canu *et al.* [15] ont développé une procédure de contrôle basée sur la connaissance des ratios des monomères et des lois de répartition entre phases.

D'autre part, W.E. Houston [16] a utilisé un algorithme de contrôle prédictif pour estimer la conversion du monomère et le poids moléculaire moyen. Plusieurs chercheurs ont étudié d'autres politiques : [17], [18], [19], [20], [21] et [22].

Enfin, H. Schuler et C.U. Schmidt [23] se sont plus particulièrement intéressés aux applications des modèles : assistance à l'opérateur, diagnostic du procédé, contrôle du réacteur...

2. Les contrôleurs

Un contrôle de procédé ajusté est nécessaire pour produire une famille de polymères de haute qualité, avec les propriétés désirées. Cet objectif peut être réalisé en installant des systèmes informatiques de contrôle du procédé et en développant des logiciels d'application. D.B. Leach [24] présente les conditions auxquelles doit répondre l'architecture de l'équipement informatique et des logiciels.

Le type de contrôle est important. C'est pourquoi S.R. Ponnuswamy, S.L. Shah et C.A. Kiparissides [25] ont analysé théoriquement et expérimentalement le contrôle en boucle ouverte ou fermé. D.J. Kozub et J.F. MacGregor [26] se sont, eux, intéressés à une stratégie de contrôle en ligne non linéaire inférentiel en retour. Quant à Z.L. Wang *et al.* [27], ils ont travaillé sur un contrôle adaptatif des systèmes d'entrée-sortie.

Cependant, pour choisir entre plusieurs contrôleurs, il est nécessaire de les confronter dans les mêmes conditions : G.E. Rotstein et D.R. Lewin [28] ont étudié les contrôles adaptatifs alternatifs par rapport au contrôleur PID à gain fixe; V.K. Tzouanas et S.L. Shah [29] ont comparé les performances d'un contrôleur adaptatif avancé à attribution de pôle, celles d'un contrôleur généralisé à variance minimum (GMV) et celles d'un contrôleur PID à gain fixe.

Ainsi, il apparaît que les contrôleurs adaptatifs fournissent un contrôle robuste et satisfaisant, comparable à celui d'un contrôleur GMV. Les contrôleurs PID, quant à eux, ont des performances similaires; toutefois, si l'ordre du procédé réel est plus élevé que prévu dans le modèle, les risques d'erreur sont très grands.

D'autre part, ces études ont montré que le choix des paramètres initiaux, des limites de contrôle, des ordres du modèle et des paramètres fixés peut affecter significativement les performances des algorithmes adaptatifs. Elles mettent aussi clairement en évidence le besoin de mesures en ligne rapides.

3. Mesures en ligne

3.1. Mesures par calorimétrie

La calorimétrie offre la possibilité d'un suivi en ligne continu et précis des réactions de polymérisation : dans le cas des homopolymérisations en émulsion discontinues et semi-continues, les taux de polymérisation et de conversion du monomère peuvent ainsi être déterminés en ligne.

Cependant, l'utilisation de la calorimétrie pour estimer voire contrôler des systèmes de copolymérisation en émulsion n'est ni aisée ni nettement définie : en effet, l'estimation des conversions individuelles des monomères à partir du taux de chaleur générée n'est pas directe. A. Urretabizkaia *et al.* [30] ont développé une approche permettant, à partir des mesures calorimétriques en ligne, d'estimer l'évolution de la composition des copolymères dans les systèmes de copolymérisation en émulsion discontinue. Cette méthode nécessite une connaissance des ratios de réactivité. M. Barandiaran *et al.* [31] ont calculé ces ratios en estimant, à partir des mesures calorimétriques, les paramètres cinétiques nécessaires à ce calcul.

Par ailleurs D.L. Kavanagh et C. Pawlish [32] ont observé les progrès d'une polymérisation en mesurant l'effet de chaleur dû à la réaction : en essence, le système de contrôle fournit des séries de bilans de chaleur instantanés et calcule le taux de conversion à partir des flux de chaleur et des accumulations.

Enfin, les mesures de chaleur peuvent être effectuées par calorimétrie mais aussi par d'autres moyens. Ainsi, W. Regenass [33] a passé en revue les différentes méthodes enthalpimétriques en ligne utilisées en production chimique et en développement de procédé : elles sont utilisées pour l'analyse de la concentration, le suivi de la sécurité ou le contrôle de l'avancement de la réaction.

3.2. Mesures par densimétrie

Dans le contrôle des réacteurs de polymérisation en émulsion, l'évolution de la réaction est difficile à estimer en ligne. En environnement industriel, cette estimation nécessite la mesure de la conversion de la réaction, ce qui peut être fait en mesurant soit la concentration du monomère résiduel (par chromatographie), soit le polymère obtenu. Dans ce cas, une approche prometteuse est basée sur la mesure de la densité.

En effet, de nombreux chercheurs comme U. Budde et K.H. Reichert [34], M.F. Ellis *et al.* [35], A. Penlidis *et al.* [36], S. Ponnuswamy *et al.* [37] ainsi que M. Soroush et C. Kravis [38]... ont utilisé la densimétrie pour contrôler la conversion de la polymérisation. S. Canegallo *et al.* [39] ont par ailleurs, étudié les conditions d'utilisation de la densimétrie (caractéristiques du circuit de prise d'échantillon, problème de la température...) et ont envisagé ses applications pour des valeurs très basses de conversion. Ils l'ont testée pour 2 systèmes binaires et un système ternaire [40].

Ainsi, même avec des mesures compliquées par la nature dispersée des phases organiques et par l'hétérogénéité du système, la densimétrie est une technique appropriée pour le suivi en ligne de la conversion des réactions d'homo- et de copolymérisation en émulsion. Toutefois, dans le cas des copolymérisations, bien que la densité du polymère dépende de sa composition, il n'y a pas de relation proportionnelle (1 pour 1) entre la densité et la conversion, comme c'est le cas des homopolymérisations. Les mesures de densité nécessitent alors d'être couplées avec les valeurs de la composition du système, ce qui peut être fait convenablement avec un modèle prédictif de composition/conversion.

Enfin, ces travaux sur la densimétrie ont montré qu'il est difficile d'obtenir cette sorte d'informations expérimentales avec une technique classique de mesures discrètes de la conversion comme la gravimétrie ou la chromatographie gazeuse. Les performances de la densimétrie en ligne semblent comparables à celles de la calorimétrie en ligne.

3.3. Mesures par chromatographie

Un autre moyen de mesurer l'homogénéité de la polymérisation (c'est-à-dire la distribution des poids moléculaires) ainsi qu'éventuellement la conversion de la réaction est la chromatographie.

Ainsi, J.R. Leiza *et al.* [42] et M. Alonso *et al.* [43] ont utilisé la chromatographie gazeuse, qui peut être facilement automatisée. G.H.J Van Doremale *et al.* [44], S. Ponnuswamy *et al.* [37], [45] se sont intéressés à la chromatographie liquide : HPLC et SEC (chromatographie par exclusion de taille). U. Budde et K.H. Reichert [34], M.F. Ellis *et al.* [35] ont préféré la chromatographie haute performance sur gel perméable.

BIBLIOGRAPHIE

1. Choix d'un estimateur d'état

1.1. Le filtre de Kalman généralisé

- [1] Dimitratos J., Georgakis C. et El-Aasser M.S. : **An Experimental Study of Adaptive Kalman Filtering in Emulsion Copolymerization**, *Chemical Engineering Science*, 1991, Vol. 46, n° 12, p. 3203.
ISSN : 0009 2509

- [2] Dimitratos J., Georgakis C. et El-Aasser M.S. : **Dynamic Modeling and State Estimation for an Emulsion Copolymerization Reactor**, *Computers and Chemical Engineering*, Jan. 1989, Vol. 13, n° 1/2, p. 21.
ISSN : 0098 1354

- [3] Gagnon L. et MacGregor J.F. : **State Estimation for Continuous Emulsion Polymerization**, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Juin 1991, Vol. 69, n° 3, pp. 648-656.
ISSN : 0008 4034

1.2. Utilisations du filtre de Kalman généralisé

- [4] Gonzalez V., Taylor T.W. et Jensen K.F. : **On-line Estimation of Molecular Weight Distributions in Methyl Methacrylate Polymerization**, *Proceedings of the American Control Conference 1986*, Seattle USA, 18-20 Juin 1986, Publ. IEEE (New York, USA), pp. 1768-1773.
ISSN : 0743 1619

- [5] Ellis M.F. : **Online Control and Estimation of the Molecular Weight Distribution in a Batch Polymerization Reactor**, Dissertation 1990, Université Minnesota Minneapolis, USA, 237 p.

- [6] Vester M.T. et Iedema P.D. : **On-line Conversion Estimation as an Example of Model Supported Process Control**, *Computer Applications in Chemical Engineering - Proceedings of the European Symposium ComChem '90*, La Hague Netherlands, 7-9 Mai 1990, Publ. Elsevier (Amsterdam, Netherlands), pp.183-187.
ISBN: 0 444 88679 6
- [7] Ellis M.F., Taylor T.W. et Jensen K.F. : **Online Molecular-Weight Distribution Estimation and Control in Batch Polymerization**, *Aiche Journal*, Mars 1994, Vol. 40, n° 3, pp. 445-462.
ISSN : 0001 1541
- [8] Ellis M.F., Taylor T.W. et Gonzalez V. : **Estimation of the Molecular Weight Distribution in Batch Polymerization**, *Aiche Journal*, Août 1988, Vol. 34, n° 8, pp. 1341-1353.
ISSN : 0001 1541
- [9] Kim K.J., Crowley T.J. et Choi K.Y. : **On-line Estimation and Control of Polymerization Reactors**, *Dynamics and Control of Chemical Reactors Distillation Columns and Batch Processes (DYCORD+'92), Selected Papers from the 3rd IFAC Symposium*, 1992, Publ. Pergamon Press (Oxford, UK), pp.161-166.
ISBN : 0 08 041711 6
- [10] McAuley K.B. et MacGregor J.F. : **Online Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor**, *Aiche Journal*, 1991, Vol. 37, n° 6, pp. 825-835.
ISSN : 0001 1541

1.3. Comparaison du filtre de Kalman généralisé avec d'autres estimations

- [11] Kozub D.J. et MacGregor J.F. : **State Estimation for Semi-batch Polymerization Reactors**, *Chemical Engineering Science*, Avr. 1992, Vol. 47, n° 5, pp. 1047-1062.
ISSN : 0009 2509

1.4. Autres modèles

- [12] de la Cal J.C., Leiza J.R. et Asua J.M. : **Estimation of Reactivity Ratios Using Emulsion Copolymerization Data**, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, Fév. 1991, Vol. 29, n° 2, p. 155.
ISSN : 0449 296X

- [13] Noel L.F.J., Van Zon J.M.A.M. et Maxwell I.A. : **Prediction of Polymer Composition in Batch Emulsion Copolymerization**, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, Avr. 1994, Vol. 32, n° 6, p. 1009.
ISSN : 0449 296X
- [14] Noel L.F.J., Maxwell I.A. et German A.L. : **Model Prediction of Batch Emulsion Copolymerization as a Function of Conversion : A Sensitivity Analysis**, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, Août 1994, Vol. 32, n° 11, p. 2161.
ISSN : 0449 296X
- [15] Storti G., Canu P. et Canegello S. : **Composition Control in Emulsion Copolymerization.I. Optimal Monomer Feed Policies**, *Journal of Applied Polymer Science*, Déc. 1994, Vol. 54, n° 12, pp. 1899-1919.
ISSN : 0021 8995
- [16] Houston W.E. et Schork F.J. : **Adaptive Predictive Control of a Semibatch Polymerization Batch**, *Polymer Process Engineering*, 1987, Vol. 5, n° 2, pp. 119-144.
ISSN : 0735 7931
- [17] Scott P.J., Penlidis A. et Rempel G.L. : **Ethylene-Vinyl Acetate Semi-Batch Emulsion Copolymerization: Use of Factorial Experiments for Process Optimization**, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, Fév. 1994, Vol. 32, n° 3, p. 539.
ISSN : 0449 296X
- [18] Brandolin A., Valles E.M. et Farber J.N. : **High-pressure Tubular Reactors for Ethylene Polymerization Optimization Aspects**, *Polymer Engineering & Science*, 1991, Vol. 31, n° 5, pp.381-390.
- [19] Vester M.T. : **On-line Conversion Estimation Improves Batch Process Control**, *Polytech. Tijdschr. Procestech.*, 1991, Vol. 46, n°1, pp. 30-34.
- [20] Zeghal S. : **Simulation Dynamique de la Polymérisation du Styène : Développement et Validation de Modèles**, thèse doctorale, ECP, 1992.
N° : 92 ECAP 0225
- [21] Deron M. : **Apport de l'Automatisation et de l'Optimisation aux Polymères en Emulsion**, thèse doctorale, Paris 6°, 1987.
N° : 87 PA06 6338

- [22] Chanay O. : **Modélisation d'un Procédé de Polymérisation en Emulsion**, doctorat de 3ème cycle, Compiègne, 1976.
- [23] Schuler H. et Schmidt C.U. : **Model-aided Measurement in Chemical Reactors**, *Chemie Ingenieur Technik*, 1991, Vol. 63, n° 3, pp. 189-203.
ISSN : 0009 296X

2. Les contrôleurs

- [24] Leach D.B. : **Emulsion Polymerization Batch Control**, *Proceedings of the Sixth Annual Control Engineering Conference*, Rosemount USA, 19-21 Mai 1987, Publ. Control Engineering (Barrington, USA), pp.67-72.
ISBN : 0 914331 56 6
- [25] Ponnuswamy S.R., Shah S.L. et Kiparissides C.A. : **Computer Optimal Control of Batch Polymerization Reactors**, *Industrial Engineering Chemical Research*, Nov. 1987, Vol. 26, n° 11, pp. 2229-2236.
ISSN : 0888 5885
- [26] Kozub D.J. et MacGregor J.F. : **Feedback Control of Polymer Quality in Semi-batch Copolymerization Reactors**, *Chemical Engineering Science*, Mars 1992, Vol. 47, n° 4, pp. 929-942.
ISSN : 0009 2509
- [27] Wang Z.L., Corriou J.P. et Pla F. : **Nonlinear Control of a Batch Polymerization Reactor with On-line Parameter and State Estimations**, *Proceedings of the 32nd IEEE Conference on Decision and Control*, San Antonio USA, 1993, Publ. IEEE (Piscataway, USA), Vol.4, pp. 3858-3863.
ISSN : 0191 2216
ISBN : 0 7803 1298 8
- [28] Rotstein G.E. et Lewin D.R. : **Control of an Unstable Batch Chemical Reactor**, *Computers & Chemical Engineering*, Jan. 1992, Vol.16, n° 1, pp. 27-49.
ISSN : 0098 1354
- [29] Tzouanas V.K. et Shah S.L. : **Adaptive pole-assignment control of a batch polymerization reactor**, *Chemical Engineering Science*, 1989, Vol. 44, n° 5, pp. 1183-1193.
ISSN : 0009 2509

3. Mesures en ligne

3.1. Mesures par calorimétrie

- [30] Urretabizkaia A., Sudol E.D. et El-Aaser M.S. : **Calorimetric Monitoring of Emulsion Copolymerization Reactions**, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, Nov. 1993, Vol. 31, n° 12, p. 2907.
ISSN : 0449 296X
- [31] Barandiaran M.J., De Arbina L. et Lopez Asua J.M. : **Parameter Estimation in Emulsion Copolymerization Using Reaction Calorimeter Data**, *Journal of Applied Polymer Science*, Fév. 1995, Vol. 55, n° 8, p. 1231.
ISSN : 0021 8995
- [32] Kavanagh D.L. et Pawlisch C. : **On Line Computer Monitoring of Heats of Reaction in a 50 Gallon Reactor**, *1984 Spring National Meeting - American Institute of Chemical Engineers*, Anaheim USA, 20-23 Mai 1984, Publ. AIChE (New York, USA), 52p.
- [33] Regenass W. : **Calorimetric Monitoring of Industrial Chemical Processes**, *Thermochimica Acta*, 1985, Vol. 95, n° 2, pp. 351-368.
ISSN : 0040 603

3.2. Mesures par densimétrie

- [34] Budde U. et Reichert K.H. : **An Automatic Laboratory Reactor for Homogeneous Polymerization of Methyl Methacrylate**, *Chemical Engineering & Technology*, Avr. 1991, Vol. 14, n° 2, pp 134-140.
ISSN : 0930 7516
- [35] Ellis M.F., Taylor T.W. et Jensen K.F. : **On-line Estimation of Conversion and the Molecular Weight Distribution in Batch Methyl Methacrylate Solution Polymerization**, *Proceedings of the 1988 American Control Conference*, Atlanta USA, Juin 1988, Publ. American Automatic Control Council (Green Valley, USA), pp. 684-688.

- [36] Penlidis A., MacGregor J.F. et Hamielec A.E. : **Continuous Emulsion Polymerization Reactor Control**, *Proceedings of the American Control Conference 1985*, Boston USA, 19-21 Juin 1985, Publ. IEEE (New York, USA), pp. 878-880.
- [37] Ponnuswamy S.R., Shah S.L. et Kiparissides C.A. : **Online Monitoring of Polymer Quality in a Batch Polymerization Reactor**, *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, Vol. 32, n° 1, pp. 3239-3253.
ISSN : 0021 8995
- [38] Soroush M. et Kravaris C. : **Multivariable Nonlinear Control of a Continuous Polymerization Reactor with Singular Characteristic Matrix : an Experimental Study**, *Proceedings of 1993 American Control Conference - ACC'93*, San Francisco USA, 2-4 Juin 1993, Publ. American Automatic Control Council (Evanston, USA), Vol. 3, pp. 2946-2950.
ISBN : 0 7803 0860 3
- [39] Canegallo S., Storti G. et Morbidelli M. : **Densimetry for On-line Conversion Monitoring in Emulsion Homo- and Copolymerization**, *Journal of Applied Polymer Science*, Fév. 1993, Vol. 47, n° 6, pp. 961-980.
ISSN : 0021 8995
- [40] Storti G., Canegallo, S. et Canu, P. : **Composition Control in Emulsion Copolymerization. II. Application to Binary and Ternary Systems**, *Journal of Applied Polymer Science*, Déc. 1994, Vol. 54, n° 12, pp. 1919-1935.
ISSN : 0021 8995

3.3. Mesures par chromatographie

- [41] Leiza J.R., de la Cal J.C. et Montes M. : **Online Monitoring of Conversion and Polymer Composition in Emulsion Polymerization Systems**, *Process Control & Quality*, 1993, Vol. 4, n° 3, pp. 197-210.
ISSN : 0924 3089
- [42] Leiza J.R., de la Cal J.C. et Meira G. R. : **Online Copolymer Composition Control in the Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate**, *Polymer Reaction Engineering*, 1993, Vol. 1, n° 4, pp. 461-498.
ISSN : 1054 3414

- [43] Alonso M., Recasens F. et Puigjaner L. : **Estimation of Copolymer Composition from Online Headspace Analysis in Batch Emulsion Polymerization**, *Chemical Engineering Science*, Avr. 1986, Vol. 41, n° 4, pp. 1039-1044.
ISSN : 0009 2509
- [44] Van Doremale G.H.J., Schoonbrood H.A.S. et Kurja J. : **Copolymer Composition Control by Means of Semicontinuous Emulsion Copolymerization**, *Journal of Applied Polymer Science*, Juin 1992, Vol. 45, n° 6, p. 957.
ISSN : 0021 8995
- [45] Ponnuswamy S.R., Shah S.L. et Kiparissides C.A. : **On-line Monitoring of MWD in a Batch Polymerization Reactor by Size Exclusion Chromatography**, *Journal of liquid chromatography*, 1986, Vol. 9, n° 11, pp. 2411-2423.
ISSN : 0148 3919

BIBLIOTHEQUE DE L'ENSSIB



966606