



HAL
open science

Estimation d'un procédé de cristallisation en batch

Toufik Bakir

► **To cite this version:**

Toufik Bakir. Estimation d'un procédé de cristallisation en batch. Automatique / Robotique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT: . tel-00525484

HAL Id: tel-00525484

<https://theses.hal.science/tel-00525484>

Submitted on 11 Oct 2010

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.

Toufik Bakir¹,
« Estimation d'un procédé de cristallisation en batch »,
Ph.D Thesis, UCBL1, LAGEP UMR CNRS 5007, Lyon, 2006
Advisors : Hassan Hammouri¹, Sami Othman¹

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

Résumé

L'objectif de ce travail est l'estimation de la distribution des tailles de cristaux (DTC) d'un procédé de cristallisation en batch ainsi qu'un procédé de cristallisation polymorphique. L'évolution de la DTC est décrite par une équation aux dérivées partielles (EDP) et nécessite l'utilisation de méthodes de discrétisation pour l'exploiter. Une identification en ligne a été réalisée en vue d'une correction en temps réel des paramètres du modèle. Une alternative aux différents capteurs pour la DTC est l'utilisation d'observateurs. Tout d'abord, nous avons appliqué deux types d'observateurs dans le cas d'une croissance identique pour toutes les tailles de cristaux. Ensuite, un observateur de type Kalman a été testé dans le cas d'une croissance dépendante de la taille des cristaux. La validation de l'identification et de l'estimation de la DTC a été effectuée par simulation. Ces résultats ont été très intéressants compte tenu du manque de mesures et du grand nombre d'états à estimer

Abstract

The aim of this work is the estimation of crystal size distribution (CSD) of batch and polymorphic crystallization processes. The CSD evolution is described by partial differential equation (PDE) which requires the use of discretization methods. On line identification was realized in order to perform a real time correction of model parameters. An interesting alternative to CSD's sensors is the use of observers. First, we applied tow observers in the case of growth size independent. After that, a Kalman-like observer was tested in the case of growth size dependent. The validation of identification and estimation of the CSD was done by simulation. The results were very interesting with regard to the luck of measurements and the huge number of variables to estimate

All open archive documents of the research group SNLEP at the LAGEP are available at:

<http://hal.archives-ouvertes.fr/SNLEP>

The professional web page (Fr/En) of Hassan Hammouri is:

<http://www.lagep.univ-lyon1.fr/signatures/hammouri.hassan>

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>

Table des matières

Introduction générale	5
1 Notions d'observabilité	9
1.1 Introduction	9
1.2 Observabilité et synthèse d'observateurs	10
1.2.1 Observabilité, notions et définitions	10
1.3 Observateurs pour les systèmes lineaires	12
1.3.1 Observateur de Luenberger	12
1.3.2 Filtre de Kalman	13
1.4 Observateurs pour les systèmes non-lineaires	14
1.5 Observabilité des systèmes affines en l'état	17
1.6 Observateurs pour des systèmes affines en l'état	18
1.7 Observateur continu-discret	19
1.7.1 observateur continu-discret pour un système linéaire	19
1.7.2 Observateur continu-discret pour un système affine en l'état	20
1.8 Observateur à grand gain pour une classe de systèmes non linéaires	22
1.9 conclusion	25

2 Modélisation d'un procédé de cristallisation en batch	27
2.1 Introduction	27
2.2 Notions fondamentales	27
2.2.1 Solubilité	27
2.2.2 Sursaturation	28
2.3 Cristallisation en batch	29
2.3.1 Bilan de population	29
2.3.2 Bilan de matière	30
2.3.3 Bilan d'énergie	31

2.3.4	Cinétiques de nucléations, de croissance et de dissolution	32
2.4	Polymorphisme	38
2.4.1	Stabilité	38
2.4.2	Monotropie et énantiotropie	39
2.5	Modèle d'un polymorphisme de deux formes cristallines	40
2.6	conclusion	42
3	Méthodes d'exploitation du modèle	43
3.1	Introduction	43
3.2	Méthode des moments	43
3.3	Methode des différences finies	45
3.4	Methode des collocations orthogonales	49
3.5	Conclusion	53
4	Synthèse d'observateurs	55
4.1	Introduction	55
4.2	Identification du paramètre de la nucléation primaire a_{n1}	56
4.3	Observateur à grand gain continu	58
4.3.1	Cas d'une cristallisation en batch	58
4.3.2	Cas d'un polymorphisme de deux formes cristallines	61
4.4	Résultats de simulations	63
4.4.1	Simulation d'une cristallisation en batch par refroidissement sans semence	63
4.4.2	Simulation d'un polymorphisme de deux formes cristallines	72
4.5	Observateur à grand gain continu-discret	75
4.5.1	Simulation d'un observateur continu discret pour un procédé de cristallisation en batch	76
4.6	Observateur dans la cas d'une croissance dépendante de la taille	77
4.7	simulation d'un observateur continu pour un procédé de cristallisation en batch dont la croissance dépend de la taille des cristaux	78
4.8	conclusion	80
	Conclusion générale	83
A	Résumé	91
A.1	Introduction	91

A.2	Model development	92
A.3	Discretization of the PBE "Population Balance Equation"	94
A.4	Estimation of crystal size distribution	95
A.4.1	continuous high gain observer	95
A.4.2	continuous-discrete high gain observer for batch crystallization process	97
A.5	Observer in the case of size dependent growth	98
A.6	simulation results	98

Introduction générale

La cristallisation en solution est un procédé utilisé dans l'élaboration de plusieurs produits tant organiques que minéraux. Il est très présent aussi dans l'industrie pharmaceutique sous l'aspect polymorphique des formes cristallines. Néanmoins, ce procédé reste sujet à beaucoup d'incertitudes, et par conséquent délicat en terme de supervision et de contrôle. L'objectif de ce travail est de trouver des solutions concernant l'estimation de la distribution des tailles de cristaux (DTC) en tenant compte des erreurs de modélisation, et l'élaboration de capteurs logiciels en vue d'un contrôle qualité du produit final.

Jusqu'à présent, les techniques d'automatique avancées sont très peu utilisées dans le domaine de la cristallisation en industrie. Tout contrôle de ce type de procédé est basé principalement sur le savoir faire des opérateurs. Ce choix est corroboré sans doute à cause du fait que ce procédé soit sujet à beaucoup d'incertitudes de modélisation, et que le facteur humain doit être constamment présent pour évaluer les risques et pour remédier aux différents problèmes. Ces actions ont pour principales ressources l'expérience antérieure enrichie par les différents cas de figures qui se présentent.

Dans le modèle que nous allons étudier, seules les cinétiques de nucléation et de croissance sont prises en compte. L'élaboration du modèle nécessite la mesure de la sursaturation, elle représente la force motrice de la cristallisation. Cette grandeur est égale à la différence entre la concentration du soluté et la solubilité. Cette dernière est représentée par une courbe qui délimite les zones sous et sursaturée. Dans [17] et [64], les auteurs montrent qu'il est possible de mesurer la concentration du soluté en ligne. Par exemple, des mesures de concentrations ont été accompli avec succès avec ATR FTIR pour différents modèles de cristallisation. Dans le cas d'une cristallisation de produits organiques, d'autres types de capteurs ont été expérimenté par [17], [37] et [51].

La cinétique de croissance a fait l'objet de différents travaux. Pour en cité certains, des modèles assez représentatifs ont été élaborés par [48] et [19]. En ce qui concerne la

nucléation, elle est composée de nucléation primaire et secondaire. Les travaux effectués par [11] démontrent l'existence d'au moins deux types de nucléation secondaire. Comparés à la nucléation primaire, les modèles de nucléation secondaire réalisés sont assez précis.

En effet, les modèles de nucléation primaire sont très incertains. Ceci est dû à la non reproductibilité de la cristallisation. Ce problème est dû essentiellement à l'agitation, et aux impuretés présentes dans le cristalliseur. Ces imperfections affectent directement la nucléation primaire à travers des incertitudes sur la solubilité.

Les outils de l'automatique se proposent de remédier à ces problèmes en mettant en oeuvre les trois tâches suivantes :

- 1 - Une correction en ligne des erreurs du modèle : Un modèle assez complexe a été réalisé par [44] représentant les différents paramètres de la nucléation primaire homogène. Chaque modèle relatif à un paramètre prend en compte toutes les conditions opératoires. Malgré la justesse du point de vue physique de ces modèles, il est très rare de retrouver les mêmes paramètres à chaque expérience. Dans ce travail, nous proposons une identification en ligne de ces paramètres. Cette identification apporte une correction en ligne du modèle et permet d'éviter une divergence des paramètres du modèle.
- 2 - Une estimation en ligne de la distribution de tailles de cristaux (DTC) : La mesure de la DTC constitue à la fois un but à atteindre, et une étape intermédiaire afin de contrôler ce procédé. Différentes techniques telle que l'analyse d'image hors ligne ont été utilisés par [53] et [50] pour la mesure de la TDC. Une autre technique est utilisée en ligne pour la mesure de la DTC, elle est appelée FBRM (Focussed Beam Reflected Measurement). Cependant, aucun capteur à l'heure actuelle ne peut donner une mesure assez précise de cette distribution, l'information obtenue reste donc plus qualitative que quantitative.

Le deuxième objectif de notre travail consiste en l'estimation de la DTC en utilisant des capteurs logiciels (observateurs). Ces capteurs sont basés en partie sur des mesures de germes (nuclei) obtenues en ligne. Ces estimateurs rendent possible le suivi de l'évolution du produit et sa supervision en vue d'un contrôle qualité. D'un autre coté, cette estimation peut être utilisée comme une mesure afin de contrôler ce procédé jusqu'à l'obtention d'un produit avec des caractéristiques prédéfinies.

Dans ce qui suit, nous allons commencer par un rappel des notions d'observabilité et de la synthèse d'observateurs. Le deuxième chapitre sera consacré à la modélisation d'un procédé de cristallisation en batch, et un procédé de cristallisation polymorphique à deux formes cristallines. Le troisième chapitre sera dédié à l'exploitation du modèle de cristallisation par différentes méthodes. Dans le quatrième chapitre, nous allons nous placer tout d'abord dans le cas particulier d'une cinétique de croissance indépendante de la taille des cristaux. Cette simplification sera utilisée dans le cas d'un procédé de cristallisation en batch ainsi que celui d'un polymorphisme à deux formes cristallines. Les modèles correspondants à ces deux procédés seront utilisés pour la synthèse de différents types d'observateurs de type grand gain pour l'estimation de la DTC. Par la suite, nous allons prendre en considération la variation du taux de croissance en fonction des tailles des différents cristaux. Ce dernier modèle plus général sera utilisé pour la synthèse d'un observateur en vue d'estimer la DTC.

Chapitre 1

Notions d'observabilité

1.1 Introduction

Le contrôle d'un système dynamique quelconque nécessite de connaître à chaque instant les variables qui y interviennent. Une partie de ces variables est mesurée à l'aide de capteurs matériels. Pour le reste des variables, et dans la mesure du possible, il est nécessaire de construire un capteur logiciel pour remonter à ces grandeurs. Une des solutions qui peut être utilisée pour remédier à ce problème est l'utilisation des observateurs.

Un observateur est un système dynamique constitué d'une copie du modèle et d'un terme de correction permettant de faire converger l'estimation vers l'état réel du système (figure 1.1).

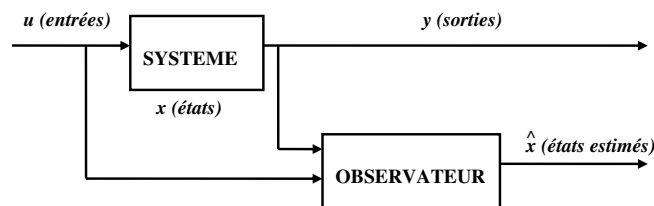


FIG. 1.1 – Schéma de principe d'un observateur

Dans le cas d'un système linéaire, l'étude de l'observabilité est indépendante des entrées appliquées au système [30]. Luenberger [41] et Kalman [31] sont des pionniers dans le domaine de la synthèse d'observateurs pour ce type de systèmes. Une extension du filtre de Kalman peut être utilisée dans le cas d'un système non linéaire, elle nécessite des linéarisations successives autour des points de fonctionnement, ce qui ramène à travailler sur une approximation du système original. Les domaines d'utilisation du filtre de Kal-

man sont très variés, une des applications de ce filtre peut être l'estimation de différents paramètres inconnus en réalisant un système d'équations augmenté [39].

Dans le cas des systèmes non linéaires, l'observabilité des différentes variables est dans la plupart des cas directement liée aux entrées du système. Un changement de coordonnées modulo une injection de sortie peut transformer le système en question sous la forme canonique [34]. En utilisant cette transformation et sous certaines conditions, une caractérisation de l'observabilité de certaines classes de systèmes non linéaires est proposée dans [20] et [22]. L'un des premiers exemples traités dans le cas des systèmes non linéaires a été un système autonome, un observateur est proposé pour ce système sous l'hypothèse que les singularités dues aux variables d'états soient isolées [21].

Ce chapitre est dédié à l'introduction des différentes notions d'observabilité et de contrôlabilité, ainsi que les principaux types d'observateurs utilisés pour une grande classe de systèmes non linéaires.

1.2 Observabilité et synthèse d'observateurs

1.2.1 Observabilité, notions et définitions

Considérons le système non linéaire suivant :

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x, u) \\ y = h(x) \end{cases} \quad (1.1)$$

où $x \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$, $y \in \mathbb{R}^p$, x représente le vecteur des variables d'état, u est l'ensemble des entrées (commandes) et y est l'ensemble des sorties (mesures).

Définition 1 *Observabilité.*

Le système 1.1 est observable si, pour tout $x_1(0) \neq x_2(0)$ (conditions initiales), il existe une entrée $u : [0, T] \rightarrow U$, $\exists t \in [0, T]$ tel que $h(x_1(t)) \neq h(x_2(t))$ où $x_i(t)$ est la trajectoire issue de $x_i(0)$ ($i = 1, 2$) associée à u .

Définition 2 *Entrée universelle ou admissible.*

Une entrée est dite universelle si elle distingue tout couple de points distincts (x_1, x_2) sur $[0, T]$ (c.à.d $\exists t \in [t_0, t_0 + T] : y(t, x_1, t_0, u) \neq y(t, x_2, t_0, u)$). De ce fait, l'entrée rend le

système observable, sinon, on dit que l'entrée rend le système inobservable, elle est appelée entrée singulière.

Définition 3 *Condition du rang.*

On dit que le système non linéaire 1.1 est observable au sens du rang si la dérivée de l'espace d'observation est égale à la dimension du système en question. L'espace d'observation est le plus petit espace formé de l'ensemble des sorties $h(x)$ et des dérivées de Lie successives par rapport au champ de vecteur $f(x, u)$. Dans le cas du système 1.1, cette condition est équivalente à l'expression suivante :

$$\text{rang} \begin{pmatrix} L_f h(x) \\ L_f^2 h(x) \\ \vdots \\ L_f^n h(x) \end{pmatrix} = n$$

Avec :

$$L_f h(x) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial h}{\partial x_i} f_i \quad (1.2)$$

$$L_f^j h(x) = L_f(L_f^{j-1} h) \quad (1.3)$$

Et :

$$L_f^0 h(x) = h(x) \quad (1.4)$$

Dans le cas du système linéaire suivant :

$$\begin{cases} \dot{x} = Ax + Bu \\ y = Cx \end{cases} \quad (1.5)$$

où $x \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$, $y \in \mathbb{R}^p$, soient $x_1(t_0) = x_2(t_0)$ deux conditions initiales et $y_1(\cdot)$, $y_2(\cdot)$ les sorties associées au couple (x_1, x_2) et à l'entrée u . On a alors :

$$y_1(t) - y_2(t) = C e^{tA} (x_1(t_0) - x_2(t_0)) \quad (1.6)$$

Théorème 1 *l'observabilité du système 1.5 est équivalente à :*

$$\text{rang} \begin{pmatrix} C \\ CA \\ \vdots \\ CA^{n-1} \end{pmatrix} = n$$

n est la dimension du système.

Cette condition constitue un cas particulier de la condition énoncée précédemment pour les systèmes non linéaires. Pour la classe des systèmes linéaires, l'observabilité est indépendante de l'entrée appliquée au système.

Dans [40], l'auteur utilise les formes canoniques commandable (paire (A, B)) et observable (paire (A, C)) du système 1.5 dans le cas Mono-entrée ou mono-sortie pour introduire des extensions dans le cas multivariable avec entrées ou sorties multiples. Il démontre que ces extensions offrent différentes formes canoniques, ainsi qu'il est possible de transformer un système multi-entrées en un ensemble de sous-systèmes mono-entrée qui sont couplés.

1.3 Observateurs pour les systèmes linéaires

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'analyse de l'observabilité pour un système linéaire 1.5 ne dépend pas de l'entrée. Deux estimateurs de type Luenberger et de type Kalman sont proposés ici pour ce type de systèmes.

1.3.1 Observateur de Luenberger

Ce type d'observateur est basé sur la technique de placement de pôles utilisée pour la stabilisation de système linéaire à temps invariant. Un observateur de Luenberger est basé sur les équations du modèle et a la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}} = A\hat{x} + Bu + K(y - C\hat{x}) \\ y = Cx \end{cases} \quad (1.7)$$

\hat{x} désigne la variable estimée correspondante à la variable réelle x , K est le gain de l'observateur.

Si on considère l'erreur $e = \hat{x} - x$, alors sa dynamique est de la forme :

$$\frac{de}{dt} = (A - KC)e \quad (1.8)$$

Par analogie au cas de stabilisation par placement de pôles, la vitesse de convergence de l'état estimé vers l'état réel, ainsi que le dépassement dépendent directement du choix du gain K .

Dans le cadre stochastique, et dans le cas d'une dynamique et des mesures affectées par des bruits gaussiens centrés, le filtre de Kalman a pour fonction de minimiser la variance de l'erreur entre variables observables et leurs estimées.

1.3.2 Filtre de Kalman

Pour illustrer le principe du filtre de Kalman, nous allons nous limiter au cas d'un système continu mono sortie de la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = A(t)x(t) + B(t)u(t) + G(t)w(t) \\ y(t) = C(t)x(t) + v(t) \end{cases} \quad (1.9)$$

Où $w(t)$ et $v(t)$ sont respectivement les bruits d'état et de mesure, ils sont blancs gaussiens décorrélés, de covariances respectives $Q(t)$ et $R(t)$. La mise en oeuvre du filtre de Kalman nécessite les calculs suivants :

– Initialisation :

$$E[x(0)] = \hat{x}_0, \quad E[(x(0) - \hat{x}_0)(x(0) - \hat{x}_0)^T] = P^0 \quad (1.10)$$

Où E est l'espérance mathématique.

– Estimation des états :

$$\dot{\hat{x}}(t) = A(t)\hat{x}(t) + B(t)u(t) + K(t)(y(t) - C(t)\hat{x}(t)), \quad \hat{x}(0) = \hat{x}_0 \quad (1.11)$$

– Calcul de la propagation de la covariance de l'erreur P par l'équation de Ricatti :

$$\dot{P}(t) = A(t)P(t) + P(t)A^T(t) + G(t)Q(t)G^T(t) - K(t)R(t)K^T(t) \quad (1.12)$$

– Calcul du gain $K(t)$:

$$K(t) = P(t)C^T(t)R^{-1}(t) \quad (1.13)$$

Dans le cas où les caractéristiques stochastiques des bruits de mesure et de sortie sont connues, il est plus adéquat d'utiliser le filtre de Kalman que l'estimateur de Luenberger. Cette incertitude est traduite par les matrices $Q(t)$ et $R(t)$ dont il est souvent très difficile de régler.

1.4 Observateurs pour les systèmes non-linéaires

L'étude de l'observabilité ainsi que la synthèse d'observateurs est spécifique pour chaque classe de système non linéaire. Nous allons nous intéresser à une classe de systèmes non-linéaires qui représente une large partie des systèmes physiques. Dans la cas mono sortie, la classe de systèmes en question est de la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x, u) = f_0(x) + \sum_{i=1}^m u_i f_i(x) \\ y = h(x) \end{cases} \quad (1.14)$$

Avec $x \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$, $y \in \mathbb{R}$. Dans [20], la transformation du système 1.14 sous la forme canonique par un changement de variable nécessite la supposition qu'il soit uniformément observable, ce qui signifie qu'il l'est aussi pour une entrée nulle. Alors la transformation suivante :

$$\begin{aligned} \phi : \mathbb{R}^n &\longrightarrow \mathbb{R}^n \\ x &\longrightarrow \left[h(x) \quad L_{f_0} h(x) \quad \dots \quad L_{f_0}^{n-1} h(x) \right]^T \end{aligned} \quad (1.15)$$

est un difféomorphisme de ω dans $\phi(\omega)$, où ω représente le domaine physique qui correspond à l'évolution de x . En d'autres mots, le jacobien $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ est de rang complet.

Avec :

$$L_{f_0} h(x) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial h(x)}{\partial x_i} f_{0i} \quad (1.16)$$

$$L_{f_0}^j h(x) = L_{f_0}(L_{f_0}^{j-1} h(x)) \quad (1.17)$$

Et :

$$L_{f_0}^0 h(x) = h(x) \quad (1.18)$$

En posant $z = \phi(x)$, le changement de variable précédent transforme le système 1.14 sous la forme triangulaire suivante :

$$\begin{cases} \dot{z} = Az + \psi(z) + \sum_{i=1}^m u_i \Phi_i(z) \\ y = Cz \end{cases} \quad (1.19)$$

Avec :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, \psi(z) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \psi_n(z) \end{pmatrix},$$

$$\text{Et : } \Phi(z) = \begin{pmatrix} \Phi_1(z_1) \\ \Phi_2(z_1, z_2) \\ \vdots \\ \Phi_{n-1}(z_1, z_2, \dots, z_{n-1}) \end{pmatrix},$$

La démonstration de ce résultat a été donnée dans [21]. Ce résultat a été généralisé dans [23] pour les systèmes qui ne sont pas forcément affines par rapport à l'entrée. Ce changement de variables permet de construire un observateur de type grand gain [22] et dont la forme est la suivante :

$$\dot{\hat{z}} = A\hat{z} + \psi(\hat{z}) + \sum_{i=1}^m u_i \Phi_i(\hat{z}) - S_\theta^{-1} C^T (C\hat{z} - y) \quad (1.20)$$

Où S_θ est la matrice solution de l'équation de Lyapunov :

$$\theta S_\theta + A^T S_\theta + S_\theta A = C^T C \quad (1.21)$$

$$S_\theta(i, j) = \frac{(-1)^{i+j} D_{i+j-2}^{k-l}}{\theta^{i+j-1}} \quad (1.22)$$

Avec :

$$D_n^m = \frac{n!}{(n-m)!m!} \quad (1.23)$$

Dans le cas d'un système d'ordre trois, la matrice S_θ est égale à :

$$S_\theta = \begin{pmatrix} \frac{1}{\theta} & -\frac{1}{\theta^2} & \frac{1}{\theta^3} \\ -\frac{1}{\theta^2} & \frac{2}{\theta^3} & -\frac{3}{\theta^4} \\ \frac{1}{\theta^3} & -\frac{3}{\theta^4} & \frac{6}{\theta^5} \end{pmatrix},$$

Il est possible de revenir aux coordonnées initiales en utilisant la transformation inverse, d'où la nécessité d'un jacobien $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ de rang n :

$$\dot{\hat{x}} = f_0(x) + \sum_{i=1}^m u_i f_i(x) - \left[\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \Big|_{\hat{x}} \right]^{-1} S_\theta^{-1} C^T (C \hat{x} - y) \quad (1.24)$$

La convergence de cet observateur dépend du choix du paramètre θ . Pour des valeurs assez grandes de ce paramètre, l'erreur d'estimation converge exponentiellement vers zéro. Cet observateur est connu sous le nom d'observateur à grand gain.

Dans [28], les auteurs donnent un observateur à grand gain pour une autre classe de systèmes. Nous allons donner la forme de cet observateur dans le cas MIMO (Multi Input Multi Output), le cas SISO (Single Input Single Output) en représente un cas particulier. Considérons le système non linéaire MIMO suivant :

$$\begin{cases} \dot{z} = F(u, z) \\ y = Cz \end{cases} \quad (1.25)$$

Avec : $F(u, z) = \begin{pmatrix} F^1(u, z) \\ \vdots \\ F^q(u, z) \end{pmatrix}$, $z = \begin{pmatrix} z^1 \\ \vdots \\ z^q \end{pmatrix}$; $u \in U$ est un compact de \mathbb{R}^m , $z^i \in \mathbb{R}^{n_i}$; $n_1 \geq n_2 \geq \dots \geq n_q$. Chaque fonction $F^i(u, z)$, $i = 1, \dots, (q-1)$ satisfait la structure suivante :

$$F^i(u, z) = F^i(u, z^1, \dots, z^{i+1}), z^i \in \mathbb{R}^{n_i} \quad (1.26)$$

Avec la condition de rang suivante :

$$\text{Rang}\left(\frac{\partial F^i}{\partial z^{i+1}}(u, z)\right) = n_{i+1} \quad \forall z \in \mathbb{R}^n; \forall u \in U \quad (1.27)$$

Nous savons que pour chaque (u, z^1, \dots, z^k) et pour $1 \leq k \leq (q-1)$, la fonction $z^{k+1} \mapsto F^k(u, z^1, \dots, z^k, z^{k+1})$ est un difféomorphisme local.

Considérons aussi :

$$\phi^1(u, z) = z^1 \quad (1.28)$$

$$\phi^k(u, z^1, \dots, z^k) = \frac{\partial \phi^{k-1}}{\partial z^{k-1}}(u, z^1, \dots, z^{k-1}) F^{k-1}(u, z^1, \dots, z^k) \quad (1.29)$$

L'observateur proposé pour le système 1.25 est de la forme suivante :

$$\dot{\hat{z}} = F(u, \hat{z}) - \Lambda(u, \hat{z}) \Delta_\theta \tilde{K} (C \hat{z} - y) \quad (1.30)$$

Avec :

$$\Lambda(u, \hat{z}) = \left[\left(\frac{\partial \phi^k}{\partial z^k} \right)^T \frac{\partial \phi^k}{\partial z^k} \right]^{-1} \left(\frac{\partial \phi^k}{\partial z^k} \right)^T \quad (1.31)$$

Et :

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi^1 \\ \phi^2 \\ \vdots \\ \phi^q \end{pmatrix}, \Delta_\theta = \begin{pmatrix} \theta I_{n_1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \theta^2 I_{n_2} & 0 & \vdots \\ \vdots & \cdots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \theta^q I_{n_q} \end{pmatrix},$$

I_{n_q} est la matrice identité de dimensions $n_q \times n_q$.

On pose $n = n_1 + n_2 + \dots + n_q$. \tilde{K} est une matrice constante de dimensions $n \times n_1$ tel que $\tilde{A} - \tilde{K} \tilde{C}$ est Hurwitz, et où \tilde{A} et \tilde{C} sont respectivement de dimensions $n \times n$ et $n_1 \times n$ et sont définies par :

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} 0 & I_{n_1} & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & I_{n_2} & 0 & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \cdots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & I_{n_q} \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \end{pmatrix}, \tilde{C} = \begin{pmatrix} I_{n_1} & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}$$

1.5 Observabilité des systèmes affines en l'état

C'est une classe de système dont la matrice d'état peut dépendre de l'entrée. Dans [26], les auteurs traitent la synthèse d'observateur pour cette classe de systèmes. Les systèmes

affines en l'état sont de la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{x} = A(u)x + B(u) \\ y = C(t)x \end{cases} \quad (1.32)$$

où $x \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$, $y \in \mathbb{R}^p$, $A(u) \in \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n$ et $B(u) \in \mathbb{R}^n$ peuvent dépendre non linéairement de l'entrée $u(t)$, $C(t) \in \mathbb{R}^p \times \mathbb{R}^n$.

L'étude de l'observabilité de ce type de systèmes nécessite l'introduction du grammien d'observabilité $G(u, t_0, t_0 + T)$:

Définition 4 *Grammien d'observabilité.*

$$G(u, t_0, t_0 + T) = \int_{t_0}^{t_0+T} \Phi_u^T(t, t_0) C^T(t) C(t) \Phi_u(t, t_0) dt \quad (1.33)$$

l'observabilité du système 1.32 sur l'intervalle $[t_0, t_0 + T]$ signifie que le grammien d'observabilité est une matrice définie positive, c'est-à-dire :

$$G(u, t_0, t_0 + T) > \alpha I_n \quad (1.34)$$

L'expression du grammien 1.33 fait intervenir la matrice de transition $\Phi_u(t, t_0)$ dont la définition est la suivante :

$$\begin{cases} \frac{d\Phi_u(t, t_0)}{dt} = A(u)\Phi_u(t, t_0) \\ \Phi_u^T(t_0, t_0) = I_n \end{cases} \quad (1.35)$$

Cette matrice de transition a les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} \Phi_u(t, t_0) = \Phi_u^{-1}(t_0, t) \\ \Phi_u(t_1, t_2)\Phi_u(t_2, t_3) = \Phi_u(t_1, t_3) \end{cases} \quad (1.36)$$

1.6 Observateurs pour des systèmes affines en l'état

L'observabilité de la classe de systèmes 1.32 dépend directement des entrées appliquées. Certaines entrées peuvent rendre le système inobservable. Ce problème a été traité par [27] en vue de construire un observateur pour cette classe de systèmes.

Un des observateurs candidats pour cette classe de système est basé sur la minimisation d'un critère quadratique avec facteur d'oubli exponentiel, et dont les équations sont les suivantes :

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}} = A(u)\hat{x} + B(u) - S_\theta^{-1}C^T(C\hat{x} - y) \\ \dot{S}_\theta = -\theta S_\theta - A^T(u)S_\theta - S_\theta A(u) + C^T C \end{cases} \quad (1.37)$$

La résolution de l'équation de Lyapunov dépend directement de la dynamique du système. Dans la section suivante, un observateur à grand gain est construit par [14] pour remédier à ce problème. La classe de systèmes traitée est plus générale que celle des systèmes affines en l'état. Le terme dépendant de l'entrée est traité comme un coefficient variable dans le temps et mesuré, l'observabilité des différentes variables est évidemment conservée dans le domaine physique considéré.

1.7 Observateur continu-discret

Nous avons vu jusqu'à maintenant les observateurs pour des systèmes aux mesures continues. Dans le domaine du génie des procédés, ces mesures sont souvent le résultat d'un prélèvement ainsi que d'une analyse d'un échantillon du procédé en question, ce qui nécessite un temps de traitement. Pendant ce temps, l'observateur tourne en boucle ouverte car il n'y a pas de mesure en ligne. Certains auteurs [10] et [25] proposent des observateurs continus discrets pour certaines classes de systèmes.

Un observateur continu discret est synthétisé pour chaque classe de systèmes. Nous allons nous limiter au cas d'un système linéaire et d'un système affine en l'état.

1.7.1 observateur continu-discret pour un système linéaire

Dans le cas d'un système continu avec des mesures discrètes, le système s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{x} = Ax + Bu \\ y_k = Cx_k \end{cases} \quad (1.38)$$

Où $x \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$, $y \in \mathbb{R}^p$, et $y_k = y(t_k)$, $x_k = x(t_k)$.

Un observateur correspondant au système ci-dessus est du type Luenberger continu discret :

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}} = A\hat{x} + Bu \\ \hat{x}_{k+1} = \hat{x}_{k+1}^- - K(C\hat{x}_{k+1}^- - y_{k+1}) \end{cases} \quad (1.39)$$

K représente le gain de l'observateur et $\hat{x}_{k+1}^- = \lim_{t \rightarrow t_{k+1}} \hat{x}_{k+1}$, $t < t_{k+1}$

Si la paire (A, C) est détectable, c'est-à-dire que si les pôles non observables de la paire (A, C) sont stables, alors on peut trouver un gain K tel que :

$\forall \hat{x}(t_0), \forall x(t_0), \|\hat{x}(t) - x(t)\|$ tend exponentiellement vers 0.

1.7.2 Observateur continu-discret pour un système affine en l'état

Considérons la classe de systèmes suivante :

$$\begin{cases} \dot{x} = A(u)x + B(u) \\ y_k = Cx_k \end{cases} \quad (1.40)$$

Où $x \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$, $y \in \mathbb{R}^p$.

Dans [46] et [47], les auteurs proposent un observateur continu discret de la forme suivante :

– Etape de prédiction : $t \in [t_k, t_{k+1}[$

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}}(t) = A(u)\hat{x} + B(u) \\ \dot{S}_\theta = -\theta S_\theta - A^T(u)S_\theta - S_\theta A(u) \end{cases} \quad (1.41)$$

Dans cette étape, il n'y a pas de terme de correction. L'observateur est une copie du modèle.

– Etape de correction : $t = t_{k+1}$

$$\begin{cases} S_{k+1} = S_{k+1}^- + T_e C^T C \\ \hat{x}_{k+1} = \hat{x}_{k+1}^- - k_1 \alpha(t) S_{k+1}^{-1} C^T (C\hat{x}_{k+1}^- - Y_{k+1}) \end{cases} \quad (1.42)$$

Avec T_e qui représente la période d'échantillonnage et S est une matrice Symétrique Définie Positive (S.D.P).

Théorème 2 *Si l'entrée u du système 1.40 est régulièrement persistante alors :*

$\exists \tilde{\theta} > 0 ; \exists \tilde{\delta} > 0 ; \forall \theta > \tilde{\theta}, \forall \delta \in]0, \tilde{\delta}] ; \forall S(0)$ une matrice S.D.P ; $\exists \mu_1 > 0 ; \exists \mu_2 > 0$ tel que :
 $\forall t > 0, \|\hat{x}(t) - x(t)\|^2 \leq \mu_1 e^{-\mu_2 t} \|\hat{x}(0) - x(0)\|^2$

La démonstration du théorème 2 nécessite l'introduction de la proposition suivante :

Proposition 1 *Si u est régulièrement persistante, alors $\exists \tilde{\theta} > 0 ; \exists \tilde{\delta} > 0 ; \forall \theta \leq \tilde{\theta}, \forall \delta \in]0, \tilde{\delta}] ; \forall S(0)$ une matrice S.D.P ; $\exists \beta_1 > 0 ; \exists \beta_2 > 0$ tel que :*

$\forall t > 0, \beta_1 I \leq S(t) \leq \beta_2 I$

La démonstration du théorème 2 est alors la suivante :

Démonstration 1 *Si on pose : $e(t) = \hat{x}(t) - x(t)$,*

$$\begin{cases} e^-(t_k) = \lim_{t \rightarrow t_k} e(t) \\ S^-(t_k) = \lim_{t \rightarrow t_k} S(t) \end{cases} \quad t < t_k \quad (1.43)$$

Nous obtenons :

$$\begin{cases} \dot{e}(t) = A(u)e(t) & t_k \leq t < t_{k+1} \\ e(t_{k+1}) = e^-(t_{k+1}) - \rho \delta_k S^{-1}(t_{k+1}) C^T C e^-(t_{k+1}) \end{cases} \quad (1.44)$$

Considerons la fonction de Lyapunov suivante : $V(t) = e^T(t)S(t)e(t)$ avec $V^-(t_k) = \lim_{t \rightarrow t_k} V(t)$, $t < t_k$.

- Pour $t \in]t_k, t_{k+1}[$, nous avons :

$$\begin{aligned} \dot{V}(t) &= \dot{e}^T e + e^T \dot{S} e + e^T \dot{S} e \\ &= e^T [A^T(u)S + SA(u)]e - e^T [\theta S + A^T(u)S + SA(u)]e \\ &= -\theta V(t) \end{aligned} \quad (1.45)$$

Donc :

$$V(t) = e^{-\theta(t_0-t)} V(t_k) \quad (1.46)$$

Et en particulier :

$$V^-(t_{k+1}) = e^{-\theta\delta_k}V(t_k) \quad (1.47)$$

– Pour $t = t_{k+1}$, nous avons les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} V(t_{k+1}) &= e^T(t_{k+1})S(t_{k+1})e(t_{k+1}) \\ &= (e^-(t_{k+1}) - \delta S^{-1}(t_{k+1})C^T C e^-(t_{k+1}))^T (S^-(t_{k+1}) + \delta_k C^T C) \\ &\quad \times (e^-(t_{k+1}) - \delta S^{-1}(t_{k+1})C^T C e^-(t_{k+1})) \\ &= V^-(t_{k+1}) + (\rho\delta_k)^2 e^-(t_{k+1})^T C^T C S^{-1}(t_{k+1}) C^T C e^-(t_{k+1}) \\ &\quad - (2\rho - 1)\delta_k \|C e^-(t_{k+1})\|^2 \end{aligned} \quad (1.48)$$

D'après la proposition 1, nous avons :

$$V(t_{k+1}) \leq V^-(t_{k+1}) - \delta_k \left((2\rho - 1) - \frac{\rho^2 \delta_k \|C\|^2}{\beta_1} \right) \|C e^-(t_{k+1})\| \quad (1.49)$$

Nous choisissons :

$$\tilde{\delta} \leq \frac{(2\rho - 1)\beta_1}{\rho^2 \|C\|^2} \quad (1.50)$$

Alors, $\forall \delta = \sup_{k \leq 0} \delta_k \in]0, \delta_k]$, $V(t_{k+1}) \leq V^-(t_{k+1})$

Et à partir de 1.47, nous obtenons :

$$V(t_{k+1}) \leq e^{-\theta\delta_k}V(t_k) \quad (1.51)$$

En combinant 1.46 et 1.51, il résulte que : $\forall t \geq 0$, $V(t) \leq e - \theta t V(0)$.

Finalement, en utilisant la proposition 1, on trouve :

$$\|e(t)\|^2 \leq \mu_1 e^{-\mu_2 t} \|e(0)\|^2, \quad \mu_2 = \theta \quad (1.52)$$

Ce qui termine la démonstration du théorème 2.

1.8 Observateur à grand gain pour une classe de systèmes non linéaires

Cet observateur à été synthétisé dans [13] et [14]. L'auteur à traité plus tard un cas plus générale (MIMO) dans [15].

Considérons le système suivant :

$$\begin{cases} \dot{z}_1(t) = f(z_1(t), s(t))F_1(z_1(t), s(t))z_2(t) + b_1(u(t), z_1(t), s(t)) \\ \dot{z}_2(t) = b_2(u(t), z_1(t), s(t)) + \epsilon(t) \\ y(t) = z_1(t) \end{cases} \quad (1.53)$$

Avec :

$$z = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{2n}, \quad z_1, z_2 \in \mathbb{R}^n,$$

l'entrée $u(t) \in \mathbb{R}^m$, la sortie (mesure) $y(t) \in \mathbb{R}^n$, et le signal $s(t) \in \mathbb{R}^p$, $F_1(z_1(t), s(t))$ est une matrice $n \times n$ qui est de classe \mathcal{C}^1 , $f(z_1(t), s(t))$ est une fonction scalaire à valeurs réelles, $\epsilon(t)$ est une fonction qui peut dépendre de z , s , u , du bruit, etc. On suppose qu'on connaît y , u et s , et que ϵ est une fonction inconnue mais bornée.

Le système 1.53 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{z}(t) = f(z_1(t), s(t))F(z_1(t), s(t))z(t) + B(u(t), z_1(t), s(t)) + \bar{\epsilon}(t) \\ y(t) = Cz(t) \end{cases} \quad (1.54)$$

Avec :

$$F(z_1(t), s(t)) = \begin{pmatrix} 0 & F_1(z_1(t), s(t)) \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B(u(t), z_1(t), s(t)) = \begin{pmatrix} b_1(u(t), z_1(t), s(t)) \\ b_2(u(t), z_1(t), s(t)) \end{pmatrix},$$

$$\bar{\epsilon}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ \epsilon(t) \end{pmatrix} \text{ et } C = \begin{pmatrix} I_n & 0 \end{pmatrix}, \text{ avec } I_n \text{ est une matrice identité } n \times n.$$

La synthèse de l'observateur en question nécessite quelques hypothèses :

$$(A1) \quad \exists \alpha, \beta : 0 < \alpha \leq \beta, \forall \zeta \in \mathbb{R}^n, \forall t \geq 0 :$$

$$\alpha^2 I_n \leq F_1^T(\zeta, s(t))F_1(\zeta, s(t)) \leq \beta^2 I_n$$

$$(A2) \quad \exists \alpha_f, \beta_f : 0 < \alpha_f \leq \beta_f, \forall \zeta \in \mathbb{R}^n, \forall t \geq 0 : \alpha_f \leq f(\zeta, s(t)) \leq \beta_f$$

$$(A3) \quad \epsilon(t) \text{ est bornée.}$$

$$(A4) \quad z(t) \text{ est bornée sur } \mathbb{R}^{2n}$$

$$(A5) \quad \|s(t)\| \text{ et } \left\| \frac{ds(t)}{dt} \right\| \text{ sont uniformément bornés.}$$

$$(A6) \quad \text{La fonction } B(u(t), z_1(t), s(t)) \text{ est globale Lipchitz suivant } z_1, \text{ localement uniformément suivant } u(t) \text{ et } s(t).$$

$$\forall \sigma_1 > 0, \sigma_2 > 0 : \sup_{\|u(t)\| \leq \sigma_1, \|s(t)\| \leq \sigma_2} \left\| \frac{\partial B(u(t), z_1(t), s(t))}{\partial z_1} \right\| = \sigma_3 < +\infty$$

(A7) $F_1(z_1, t)$ est global Lipchitz suivant z_1 , localement uniformément suivant $s(t)$.

$$\forall \alpha_1 > 0, \sup_{\|s(t)\| \leq \alpha_1} \left\| \frac{\partial F_1(u(t), z_1(t), s(t))}{\partial z_1} \right\| < +\infty$$

Considérons maintenant le système suivant :

$$\dot{\hat{z}} = f(\hat{z}_1(t), s(t))F(\hat{z}_1, s)z + B(u, \hat{z}_1, s) - f(\hat{z}_1(t), s(t))\Lambda^{-1}S_\theta^{-1}C^T C(\hat{z} - z) \quad (1.55)$$

Avec :

$$\hat{z} = \begin{pmatrix} \hat{z}_1 \\ \hat{z}_2 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{2n}, \hat{z}_1, \hat{z}_2 \in \mathbb{R}^n,$$

Dans le système 1.55, les grandeurs u, s qui représentent des entrées du système 1.54 sont conservées, nous avons aussi :

$$\Lambda(\hat{z}_1, s) = \begin{pmatrix} I_n & 0 \\ 0 & F_1(\hat{z}_1, s) \end{pmatrix}$$

Et S_θ est une matrice symétrique définie positive qui satisfait l'équation algébrique de Lyapunov :

$$\theta S_\theta + A^T S_\theta + S_\theta A - C^T C = 0 \quad (1.56)$$

Avec :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & I_n \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Et θ est un paramètre positif ([22],[7]).

Théorème 3 *Si le système 1.54 satisfait les hypothèses (A1) à (A7), l'équation de l'erreur d'observation est majorée par :*

$$\| \hat{z}(t) - z(t) \| \leq \lambda_\theta e^{-\mu_\theta t} \| \hat{z}(0) - z(0) \| + M_\theta \delta \quad (1.57)$$

$z(t)$ et $\hat{z}(t)$ représentent respectivement les trajectoires des systèmes 1.54 et 1.55. On remarque que si $\epsilon(t) = 0$, la convergence de l'observateur est exponentielle. Dans le cas $\epsilon(t) \neq 0$, l'erreur asymptotique due au terme $M_\theta \delta$ peut être réduite en choisissant un θ assez grand, ce que ce traduit par :

$$\begin{cases} \lim_{\theta \rightarrow \infty} \mu_\theta = +\infty \\ \lim_{\theta \rightarrow \infty} M_\theta = 0 \end{cases} \quad (1.58)$$

1.9 conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un bref historique de l'évolution des observateurs. Nous avons explicité aussi les expressions des différents types d'observateur suivant la classe de systèmes considérée. Dans le cas de mesures discontinues, des observateurs continus discrets sont synthétisés par certains auteurs pour remédier à ce problème. Dans le cas des systèmes non linéaires, nous avons insisté sur une classe de systèmes dont l'observateur à été synthétisé par [14]. Nous avons aussi donné à titre d'exemple la démonstration relative à la convergence de cet observateur. Cet intérêt vient du fait que le modèle du procédé de cristallisation en batch prend la forme en question.

Chapitre 2

Modélisation d'un procédé de cristallisation en batch

2.1 Introduction

La cristallisation en solution est une technique utilisée dans différents domaines industriels. Pour donner une définition simple de ce procédé, on peut dire qu'il s'agit de la formation de cristaux à partir d'un soluté. Un grand intérêt est porté de plus en plus à l'étude de ce procédé afin de le maîtriser, et donc améliorer le produit final en termes de pureté et de morphologie. Néanmoins, il reste mal connu à cause des différents phénomènes qui y interviennent. Un modèle dynamique qui décrit ce procédé est nécessaire pour l'étudier, et appliquer des stratégies de contrôle afin d'en sortir des produits conformes aux cahiers des charges et aux exigences industrielles. Dans ce chapitre, nous allons détailler le modèle qui décrit le procédé d'une cristallisation en batch ainsi que le cas d'une cristallisation polymorphique à deux formes cristallines. Le principe et les notions fondamentales, les différents bilans nécessaires à la modélisation et les cinétiques de ce procédé seront développés.

2.2 Notions fondamentales

2.2.1 Solubilité

Lors de la dissolution d'un composé dans un solvant, ce dernier présente une limite de concentration pour laquelle il ne peut plus être dissous, cette limitation dépend de la température et de la pression. Elle est appelée solubilité. Cette grandeur dépend aussi

considérablement des impuretés dans le cristalliseur [32]. A pression constante, une expression de $C_{sat}(t)$ (concentration de saturation) en fonction de la température représente ce phénomène, cette expression sera énoncée plus loin lors de l'écriture du modèle.

2.2.2 Sursaturation

Dans un procédé de cristallisation par refroidissement en vue de l'obtention de cristaux, le composé dans le solvant reste toujours dissous même en dépassant de peu la limite de solubilité. L'écart entre la concentration du soluté $C(t)$ et la concentration de saturation $C_{sat}(t)$, est appelé sursaturation. Dans un tel procédé, la saturation représente la force motrice, elle permet de former des petits cristaux et de les faire croître ou de faire croître de la semence (distribution initiale de cristaux). La sursaturation peut être définie de plusieurs manières [33] :

- La sursaturation absolue : $\Delta C(t) = C(t) - C_{sat}(t)$
- La sursaturation relative : $\sigma = \frac{C(t) - C_{sat}(t)}{C_{sat}(t)}$
- Le rapport de saturation : $\beta = \frac{C(t)}{C_{sat}(t)} = \sigma + 1$

La figure 2.1 illustre les notions présentées précédemment. On peut distinguer 3 régions : Zone stable (1) : c'est une zone où la solution est sous saturée. A l'équilibre, tout les cristaux sont dissous et il n'y plus de phase solide dans le cristalliseur.

Zone métastable (2) : dans cette zone, la solution est sursaturée. Les cristaux se forment à partir de la nucléation primaire ou de la nucléation secondaire si elle existe. Ces deux types de nucléation seront détaillés par la suite. Les cristaux formés ou ajoutés sous forme de semence peuvent croître dans cette zone.

Zone labile (3) : c'est la zone qui permet d'obtenir le maximum de germes à cause de la nucléation primaire, et donc une précipitation de cristaux. La zone labile est délimitée par la courbe de limite de saturation, cette dernière est fonction des conditions hydrodynamiques, de la température, et surtout des impuretés, ce qui constitue un problème sérieux pour la modélisation de ce procédé, et donc causer des incertitudes pour le modèle.

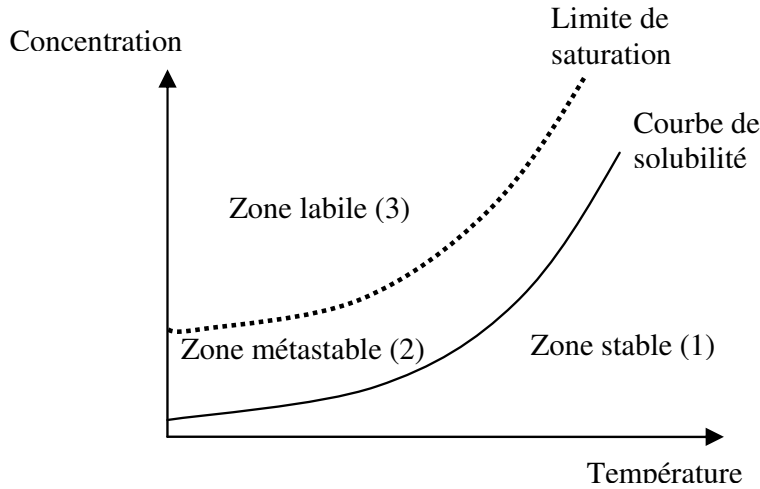


FIG. 2.1 – courbe de solubilité

2.3 Cristallisation en batch

Dans cette section, nous allons aborder l'aspect modélisation de manière succincte. Pour avoir une vision plus détaillée, nous renvoyons le lecteur aux travaux [42], [52], [36], [50] qui sont des ouvrages de modélisation exclusivement. Nous nous sommes limité dans notre choix de modélisation aux phénomènes de nucléation et de croissance, évitant ainsi les phénomènes physiques telles que l'agglomération et l'attrition. Ces phénomènes sont très difficiles à modéliser, et présentent beaucoup d'incertitudes.

2.3.1 Bilan de population

Le bilan de population est un formalisme qui peut être utilisé dans divers domaines pour décrire l'évolution d'une population d'individus au cours du temps et de l'espace (d'une ou de plusieurs variables spatiales) [55]. L'utilisation de cette technique de modélisation en cristallisation a commencé avec [56]. Elle a permis de décrire l'évolution d'une population de cristaux de mêmes propriétés au cours du temps et dans l'espace selon une ou deux tailles caractéristiques. Dans notre cas, nous avons une seule taille caractéristique :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial G(x, t)n(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (2.1)$$

$n(x, t)$ représente la distribution des tailles de cristaux (DTC). Elle définit le nombre de cristaux ayant une taille de particule x par unité de taille avec $x \in [x_1, x_{max}]$, où x_1 représente la taille du plus petit cristal stable ou germe (qui ne se dissout pas et ne peut que croître), x_{max} est la taille maximale du cristal. Pour des raisons de modélisation, elle

est choisie assez élevée de façon à ne jamais être atteinte par le procédé. $G(x, t)$ est la cinétique de croissance. Dans le cas général, cette cinétique est calculée pour chaque taille du cristal, elle est plus forte pour les tailles les plus petites et décroît au fur et à mesure que le cristal grossit. L'utilisation de l'hypothèse de Mc Cabe simplifie la modélisation de cette cinétique, l'expression résultante est indépendante de la taille du cristal :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (2.2)$$

Les expressions de $G(t)$ et $G(x, t)$ seront données plus loin. Les équations 2.1 et 2.2 sont des équations aux dérivées partielles (EDP), une manipulation adéquate sera nécessaire pour les exploiter.

2.3.2 Bilan de matière

L'équation du bilan de matière décrit le transfert de la phase liquide à la phase solide :

$$\frac{dV_t(t)C(t)}{dt} + \frac{dV_T C_s(t)}{dt} = 0 \quad (2.3)$$

Où :

$C(t)$: La concentration du soluté $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$.

$C_s(t)$: La concentration de la phase solide $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$.

V_T : Volume de la suspension (volume total) (m^3), sa variation due au transfert de masse est négligée.

$V_t(t)$: Volume de la solution ou de la phase liquide (m^3), l'expression de $V_t(t)$ représente la différence entre le volume total de la solution et le volume occupé par la phase solide (cristaux) :

$$V_t(t) = V_T \left(1 - \frac{M_s}{\rho_s} C_s(t)\right) \quad (2.4)$$

Avec :

M_s : La masse molaire $\left(\frac{kg}{mol}\right)$

ρ_s : La masse volumique $\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$

La concentration de la phase solide est déduite de la distribution de taille de cristaux, et plus précisément du moment d'ordre 3 qui représente le volume total des cristaux :

$$C_s(t) = \frac{K_v \rho_s}{M_s} \int_{x_l}^{x_{max}} x^3 n(x, t) dL \quad (2.5)$$

K_v est le facteur de forme (sans dimension).

2.3.3 Bilan d'énergie

En cristallisation, Il existe différentes manières de générer la sursaturation. Dans le cas de produit dont la solubilité dépend fortement de la température, le refroidissement est le moyen le plus évident pour générer cette force motrice. L'évaporation et la précipitation constituent deux autres moyens pour générer la sursaturation, selon le type de produit à cristalliser. Dans notre étude, nous nous plaçons dans le premier cas. On suppose que le cristalliseur ne présente pas de pertes de chaleur, et que la variation ou le contrôle de la température se fait via une double enveloppe. La température du cristalliseur est alors exprimée par un bilan d'énergie dans le cristalliseur et dans la double enveloppe :

$$\sum_{i=1}^3 C p_i n_i \frac{dT_{cr}(t)}{dt} = -\Delta H_c V_T \frac{dC_s(t)}{dt} + UA(T_{cr}(t) - T_{de}(t)) \quad (2.6)$$

$$C p_{ref} n_{ref} \frac{dT_{de}(t)}{dt} = C p_{ref} \frac{dn_{ref}(t)}{dt} (T_{ref}(t) - T_{de}(t)) + UA(T_{cr}(t) - T_j(t)) \quad (2.7)$$

Avec :

$C p_i$, $i = 1, 2, 3$, $C p_{ref}$: Capacités molaires thermiques respectivement du solide, soluté, solvant et du liquide de refroidissement $\left(\frac{J}{K.mol} \right)$.

n_i , $i = 1, 2, 3$, n_{ref} : Nombre de moles respectivement du solide, soluté, solvant et du liquide de refroidissement (mol)

T_{cr} : Température dans le cristalliseur (K).

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation $\left(\frac{J}{mol} \right)$.

U : Coefficient global de transfert de chaleur $\left(\frac{J}{m^2.K.s} \right)$.

A : Surface de transfert de chaleur (m^2).

T_{de} : Température de la double enveloppe (K).

T_{ref} : Température du liquide de refroidissement à l'entrée de la double enveloppe (K).

2.3.4 Cinétiques de nucléations, de croissance et de dissolution

Avant de détailler les équations des différentes cinétiques, il est nécessaire de donner l'équation qui représente la concentration de saturation. L'expression de $C_{sat}(t)$ est fonction de la température du cristalliseur et détermine la courbe de solubilité (figure 2.1) :

$$C_{sat}(T_{cr}(t)) = a_{sat} \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{RT_{cr}(t)}\right) \quad (2.8)$$

Avec :

a_{sat} : Constante de sursaturation $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$.

R : Constante de Boltzman.

ΔH_f : Enthalpie de fusion $\left(\frac{J}{mol}\right)$.

Nucléation

La nucléation $R_n(t)$ représente le processus d'apparition de cristaux (germes ou nucléi). Elle provient d'une sursaturation suffisamment élevée et peut être causée également par l'agitation, les chocs mécaniques, la friction et la pression. Ces germes se manifestent suivant deux types de nucléation : La nucléation primaire $r_{n1}(t)$ et la nucléation secondaire $r_{n2}(t)$.

La nucléation primaire est l'apparition de germes à partir d'une solution dépourvue de cristaux et à sursaturation relativement élevée. Si les germes sont formés au sein même de la solution dépourvue d'impuretés, le phénomène est qualifié de nucléation primaire homogène. Par contre, si les germes sont formés à la surface d'un solide différent du cristal (tel que la paroi du cristalliseur ou les impuretés), la nucléation est de type primaire hétérogène. Nous allons nous intéresser à la nucléation primaire homogène [43] :

$$r_{n1}(t) = a_{n1} \exp\left(\frac{-b_{n1}}{\ln^2\left(\frac{C(t)}{C_{sat}(t)}\right)}\right) \quad (2.9)$$

Dans beaucoup de travaux, les paramètres a_{n1} $\left(\frac{[nb]}{m^3s}\right)$ et b_{n1} (sans dimension) sont considérés constants. Cependant, une modélisation plus précise tient compte des variations de la température, de la concentration du soluté et du solide dans le calcul de ces deux grandeurs [44]. Cette modélisation donne lieu à des grandeurs variables dans le temps, et dont l'identification fera partie des objectifs de notre travail.

Concernant la nucléation secondaire, elle peut se manifester sous différentes manières :

- La nucléation secondaire surfacique qui résulte de la turbulence due à l'agitation ou aux chocs entre les cristaux, ce qui favorise le détachement de débris de la surface des cristaux dont l'évolution a été trop imparfaite. Ces débris de très petites tailles sont considérés comme des germes.
- La nucléation secondaire de contact ou plus communément connue sous le nom d'attrition qui résulte des chocs lorsque la suspension est dense. Contrairement au phénomène de brisure, le volume cristallin perdu par le cristal d'origine est très petit.
- La nucléation secondaire apparente concerne les cristallisationsensemencées. La semence n'ayant pas été traitée avant d'être introduite dans le cristallisateur peut libérer en suspension des débris cristallins qui peuvent être apparentés à les nucléi.

Nous allons par la suite nous limiter à la nucléation secondaire de contact parce qu'elle est la plus dominante. De plus, l'expression la décrivant 2.10 dépend des phases liquide et solide dans le cristallisateur, ce qui rend son étude plus intéressante.

$$r_{n2}(t) = K_{n2}(C(t) - C_{sat}(t))^{I_{n2}} C_s(t)^{J_{n2}} \quad (2.10)$$

Avec :

$$K_{n2} : \text{Constante de nucléation secondaire} \left(\frac{[nb] m^{3(I_{n2}+J_{n2}-1)} mol^{-(I_{n2}+J_{n2})}}{s} \right)$$

I_{n2}, J_{n2} : Exposants sans dimensions

La nucléation secondaire se produit à saturation relativement faible et en présence de semence (cristaux de même espèce). Le nombre de germes produit par la nucléation secondaire est faible comparé à celui produit par la nucléation primaire sous les mêmes conditions opératoires. La nucléation primaire ne dépend que du rapport de saturation, tandis que la nucléation secondaire dépend de la sursaturation et de la concentration du solide $C_s(t)$. Dans les cristallisateurs industriels, la nucléation primaire est à éviter, la nucléation secondaire est favorisée en présence d'une matière cristalline initiale.

Dans la cas d'une solution sous saturée (la concentration du soluté est inférieur à la concentration de saturation), Les cristaux sont en phase de dissolution. Par conséquent,

le phénomène de nucléation ne peut pas se produire ($R_n(t) = 0$).

Croissance

La croissance $G(x, t)$ est très importante dans le processus de cristallisation, au même titre que la nucléation, elle représente le transport des molécules du soluté vers les cristaux. et de ce fait l'évolution de la taille du cristal (dans le sens positif). En industrie, le modèle le plus utilisé pour décrire cette cinétique est le modèle du film (figure 2.2), il est basé sur l'existence d'un film de solution et d'une couche d'adsorption entourant le cristal. En dehors du volume délimité par le film, la concentration du soluté est homogène. Par contre, elle varie de l'extérieur du film C vers la couche d'adsorption C_i . A la limite du cristal, cette concentration correspond à C_{sat} . Le soluté traverse le film par diffusion volumique, et continue sa progression à l'intérieur d'une couche d'adsorption par diffusion surfacique à la recherche d'un site d'intégration.

Dans le cas général, l'expression du taux de croissance dépend de la sursaturation et de

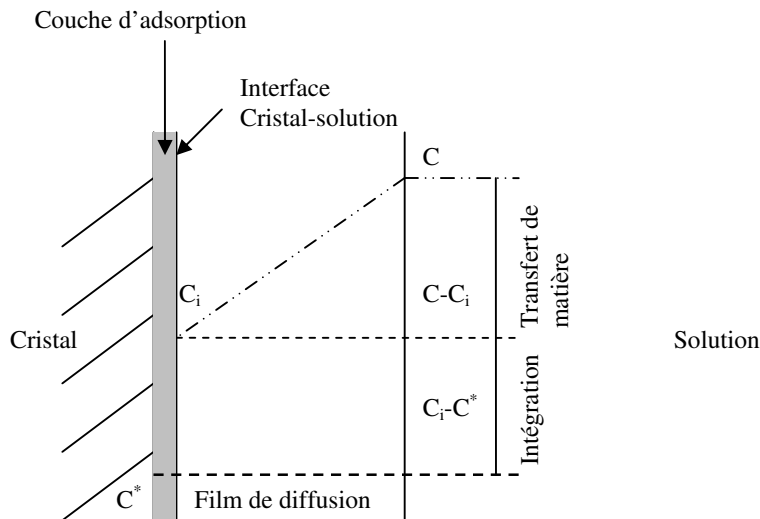


FIG. 2.2 – model du film

la taille du cristal, elle est donnée comme suit :

$$G(x, t) = \frac{M_s}{2\rho_s} K_c \eta(x) (C(t) - C_{sat}(t))^{J_2} \quad (2.11)$$

Les différents coefficients et grandeurs intervenant dans l'équation 2.11 sont les suivants :

M_s : La masse molaire du soluté ($\frac{Kg}{mol}$)

ρ_s : La masse volumique ($\frac{Kg}{m^3}$)

K_c : Une constante de croissance ($\frac{mol^{1-J_2} m^{3J_2-2}}{s}$)

J_2 : Un exposant (sans dimension)

$\eta(x)$: Facteur d'efficacité pour chaque taille de cristal x , il est calculé à partir d'une équation du deuxième ordre. La résolution de cette équation nécessite le calcul du coefficient de diffusivité $K_d(x)$. Cette grandeur est aussi calculée pour chaque taille de cristal par l'expression suivante :

$$K_d(x) = \frac{D}{x} (2.0 + 0.47 (\frac{x^{\frac{4}{3}} \epsilon^{\frac{1}{3}}}{\nu})^{0.62} (\frac{D_a}{T_R})^{0.17} (\frac{\nu}{D})^{0.36}) \quad (2.12)$$

Où :

D : La diffusivité du soluté ($\frac{m^2}{s}$)

ϵ : L'énergie dissipée par unité de masse de suspension (W/kg)

ν : La viscosité cinématique de la solution ($\frac{m^2}{s}$)

D_a : Le diamètre de l'agitateur (m)

T_R : Le diamètre du cristalliseur (m)

Comme nous l'avons cité précédemment, η est calculé à partir d'une équation dont la méthode de résolution dépend de la valeur d'un exposant J_2 . Si cet exposant est égal à 1 ou 2, la solution peut être déduite analytiquement, sinon, une optimisation est nécessaire pour aboutir à un résultat. L'équation en question est la suivante :

$$\frac{K_c}{K_d(x)} (C(t) - C_{sat}(t))^{J_2-1} \eta(x) + \eta^{\frac{1}{J_2}}(x) - 1 = 0 \quad (2.13)$$

Toutefois, l'hypothèse de Mc Cabe suppose que la croissance est identique pour toutes les tailles de cristaux. Ainsi, η et K_d peuvent être calculés pour une taille moyenne de cristal x_{moy} . En exploitant cet hypothèse, la cinétique de croissance devient identique pour toutes les tailles de cristal. Ce qui simplifie le modèle.

Dissolution

Dans le cas d'une solution sous saturée, les tailles des cristaux déjà existant diminuent sous l'effet du phénomène de dissolution $D(t)$, et donc une diminution de leurs tailles. Contrairement à la cinétique de croissance $G(x, t)$, l'expression de la cinétique de dissolution proposée par [18] ne dépend pas de la taille du cristal, et s'écrit :

$$D(t) = k_{dis}(C(t) - C_{sat}(t))^{J_d} \quad (2.14)$$

Avec :

k_{dis} : Coefficient de dissolution.

J_d : Exposant de dissolution.

Après avoir défini les différentes cinétiques qui interviennent dans ce procédé, nous allons donner les conditions aux limites pour l'équation 2.1 pour une solution sursaturée [54]. Pour ce faire, nous avons besoin de revenir à la définition mathématique de la fonction densité de population de cristaux $n(x, t)$:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta x} = \frac{dN}{dx} = n(x, t) \quad (2.15)$$

Où ΔN est le nombre de cristaux de taille comprise entre x et $x+\Delta x$. Le nombre de cristaux dans l'intervalle de tailles $[x_1, x_2]$ est donc donné par :

$$\Delta N = \int_{x_1}^{x_2} n(x, t) dx \quad (2.16)$$

La condition aux limites à gauche (en $x = x_1$) représente le nombre de germes générés à chaque instant :

$$\begin{aligned} n(x_1, t) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta x} \Big|_{x_1} \\ &= \frac{dN}{dx} \Big|_{x_1} \\ &= \frac{dN}{dt} \Big|_{x_1} \frac{dt}{dx} \Big|_{x_1} \\ &= Rn(t) \frac{1}{G(x_1, t)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

La première condition aux limites est donc donnée par l'expression :

$$n(x_1, t) = \frac{R_n(t)}{G(x_1, t)} \quad (2.18)$$

Par l'hypothèse de Mc Cabe, cette condition devient :

$$n(x_1, t) = \frac{R_n(t)}{G(t)} \quad (2.19)$$

Dans le cas d'une solution sous saturée, cette condition aux limites est nulle. Pour la deuxième condition aux limites, et comme nous l'avons expliqué lors de la description du bilan de population, le choix de x_{max} est fait de façon à avoir une variation nulle du nombre de cristaux correspondants à cette taille. Cette condition aux limites peut être formulée de la manière suivante :

$$\left. \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} \right|_{x_{max}} = \left. \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \right|_{x_{max}} = 0 \quad (2.20)$$

La résolution du bilan de population peut être réalisée par différentes méthodes. L'utilisation des méthodes de discrétisation donne une approximation de la DTC pour chaque taille de cristal. Cependant, cette technique nécessite la résolution d'un nombre important d'équations dynamiques. Par contre, l'utilisation de l'expression des moments est susceptible de donner une description plus globale de la dynamique du système. De plus, le nombre d'équations à résoudre est considérablement réduit. Définissons tout d'abord l'expression d'un moment d'ordre i :

$$\mu_i = \int_{x_1}^{x_{max}} x^i n(x, t) dx \quad (2.21)$$

Cette expression donne lieu à différentes grandeurs qui caractérisent la distribution telles que :

- La taille moyenne suivant la densité de population de cristaux :

$$x_{pop} = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (2.22)$$

- Le coefficient de variation suivant la densité de population de cristaux :

$$CV_{pop} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_2}{\mu_1^2} - 1} \quad (2.23)$$

On peut calculer aussi les deux grandeurs précédentes selon la masse :

- La taille moyenne suivant la distribution de taille massique :

$$x_{wt} = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad (2.24)$$

– Le coefficient de variation suivant la distribution de taille massique :

$$CV_{wt} = \sqrt{\frac{\mu_3\mu_5}{\mu_1^4} - 1} \quad (2.25)$$

Les équations (2.1-2.25) constituent le modèle d'une cristallisation en batch à une forme cristalline. Cette modélisation sera utilisée dans le cas d'un polymorphisme cristallin.

2.4 Polymorphisme

Le polymorphisme dans la cristallisation peut être défini comme un ensemble de N formes cristallines présentes dans le même réacteur. En d'autres termes, la capacité d'une molécule à exister sous au moins deux structures cristallines distinctes [6]. Cette différence ne se limite pas à la forme du cristal, mais s'étend aussi aux propriétés physico-chimiques, à la solubilité, à la couleur etc. Dans le domaine pharmaceutique, le polymorphisme est constamment présent, et peut altérer la qualité du produit final en terme d'objectifs thérapeutiques, et donc des pertes économiques importantes [9], [24]. Dans notre étude du polymorphisme, Nous allons nous limiter à deux formes cristallines, ce qui est déjà lourd en terme de mise en équations, de calcul et de simulation.

2.4.1 Stabilité

L'analyse du comportement de l'ensemble des polymorphes passe impérativement par une analyse de stabilité, cette notion est directement liée aux propriétés thermodynamiques de ces polymorphes. Dans notre cas d'étude, nous avons deux formes cristallines qu'on note A et B. Tout d'abord, il faut étudier à température et à pression constantes la variation d'enthalpie libre donnée par l'équation :

$$\Delta G_{AB} = \Delta H_{AB} - T\Delta S_{AB} \quad (2.26)$$

Avec :

ΔG_{AB} : La différence entre les enthalpies libres des deux polymorphes B et A.

ΔH_{AB} : La différence entre les enthalpies des deux polymorphes B et A.

ΔS_{AB} : La différence entre les entropies des deux polymorphes B et A.

T : Température du cristalliseur.

La stabilité d'un polymorphe par rapport à l'autre signifie que son enthalpie libre est la plus faible des deux. La figure 2.3 montre les domaines de stabilité des polymorphes A et B pour une température égale à T_t (température de transition et qui correspond à $\Delta G_{AB} = G_A - G_B = 0$). Dans ce cas, nous sommes en présence d'une alternance de stabilité entre les deux formes à cause du croisement de leurs enthalpies libres. Pour $T < T_t$, la forme A est la plus stable ($G_A < G_B$). Et pour $T > T_t$, la forme B est la plus stable ($G_B < G_A$).

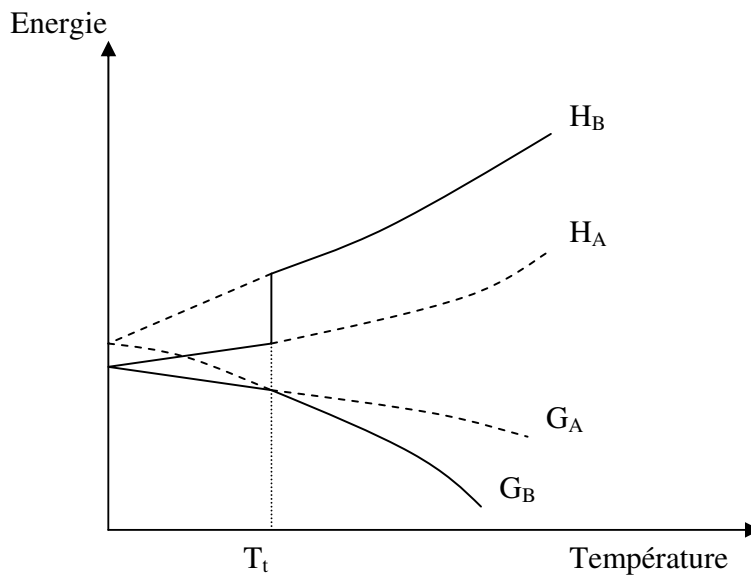


FIG. 2.3 – domaine de stabilité des deux formes cristallines

2.4.2 Monotropie et énantiotropie

La définition de ces deux notions nécessite l'introduction de la température de fusion, qui correspond à des enthalpies libres égales du solide et du liquide. Au delà de cette température, l'état fondu devient la forme de moindre énergie et donc la forme stable. La comparaison des températures de transition T_t et de fusion T_f donne lieu à deux cas de figure :

- 1) T_t est inférieure à T_f : la stabilité est alternée entre les deux formes polymorphiques avant d'atteindre la température de fusion. Dans ce cas, on parle d'un système énantiotropique.
- 2) T_t est supérieure à T_f : un seul polymorphe est stable le long du domaine des températures inférieures à T_f . Le système dit monotropique (figure 2.4) fera l'objet de notre étude.

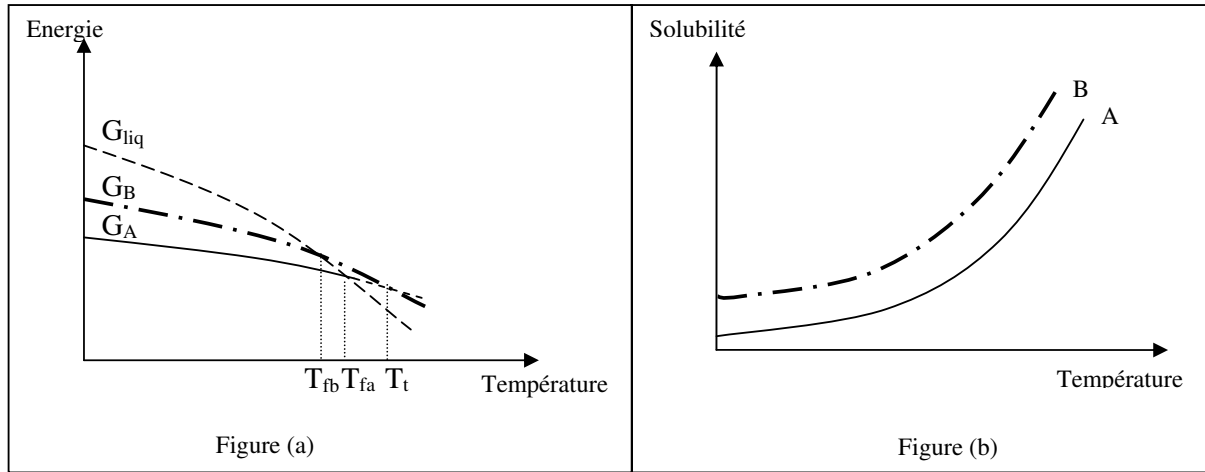


FIG. 2.4 – (a) : variation des niveaux d'énergie par rapport à la température de fusion dans le cas monotropique, (b) : domaine de stabilité des deux formes cristallines dans le cas monotropique

2.5 Modèle d'un polymorphisme de deux formes cristallines

Les deux formes cristallines peuvent être traitées comme deux cristallisations en batch, mais en prenant en compte le fait que les deux solides coexistent, et donc interviennent dans le bilan de matière et le bilan d'énergie communs aux deux formes. La fraction polymorphique peut être mesurée avec des appareils tels que le Raman [49],[60]. Comme dans le cas d'une cristallisation classique en batch, le modèle est basé sur des bilans de population, de matière et d'énergie :

- Bilan de population : L'évolution de chacune des populations de cristaux est décrite par un bilan de population, et en se plaçant dans le cas simple de l'équation 2.2. Il s'écrit :

$$\frac{\partial n_{f1}(x,t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial n_{f1}(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial n_{f2}(x,t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial n_{f2}(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (2.28)$$

Où les indices $f1$ et $f2$ font référence aux deux formes cristallines. Ces deux indices représenteront désormais respectivement la forme stable et métastable.

- Bilan de matière :

$$\begin{aligned} \frac{dV_t(t)C(t)}{dt} + \frac{dV_T C_{st}(t)}{dt} &= \frac{dV_t(t)C(t)}{dt} + \frac{dV_T(C_{sf1} + C_{sf2}(t))}{dt} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.29)$$

C_{sf1} et C_{sf2} représentent respectivement les concentrations du solide pour chacune des deux formes cristallines. C_{st} représente la concentration totale du solide.

- Bilan d'énergie : deux bilans d'énergie relatifs au cristallisoir et à la double enveloppe sont nécessaires pour décrire l'évolution de la température de ce procédé.

$$\sum_{i=1}^3 C p_i n_i \frac{dT_{cr}(t)}{dt} = -\Delta H_c V_T \frac{dC_{st}(t)}{dt} + UA(T_{cr}(t) - T_{de}(t)) \quad (2.30)$$

$$C p_{ref} n_{ref} \frac{dT_{de}(t)}{dt} = C p_{ref} \frac{dn_{ref}(t)}{dt} (T_{ref}(t) - T_{de}(t)) + UA(T_{cr}(t) - T_j(t)) \quad (2.31)$$

Avec :

$$\frac{dC_{st}(t)}{dt} = \frac{dC_{sf1}(t)}{dt} + \frac{dC_{sf2}(t)}{dt} \quad (2.32)$$

- Deux expressions de solubilité pour chacune des formes. Par exemple, les courbes de solubilité des formes A et B (sur la figure 2.4) représentent respectivement les formes, stable et métastable.
- Deux cinétiques de croissance, et de nucléations (primaire et secondaire).

Concernant la nucléation primaire, et pour des conditions opératoires similaires, la nucléation primaire de la forme stable est très faible devant celle de la forme métastable. Le déroulement de la cristallisation dans ce cas peut être illustré par la figure 2.5.

Sur cette figure, on peut remarquer que initialement les deux formes cristallines sont sous-saturées (zone (1)). Un refroidissement de la solution rend seule la forme stable sursaturée (zone (2)). En générant très peu de cristaux par nucléation, la forme stable ne consomme pas cette sursaturation. En continuant le refroidissement de l'enceinte, la forme métastable devient aussi sursaturée (zone (3)). Lorsque la sursaturation est assez élevée, les deux formes cristallines commencent à se former et à évoluer en se partageant le même soluté, telles deux cristallisations en batch. Le procédé évolue de telle sorte que la diminution de $C(t)$ entraîne la sous saturation de la forme métastable (zone (2)), et provoque sa dissolution. Le soluté résultant de cette dissolution est consommé par la forme stable qui continue sa croissance.

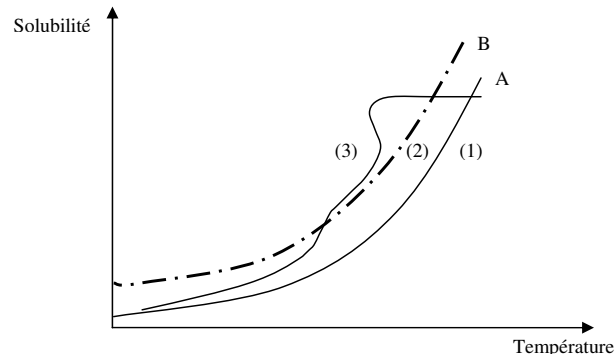


FIG. 2.5 – variation de la concentration du soluté dans le cas monotropique

2.6 conclusion

Les modèles d'une cristallisation en batch ainsi qu'un polymorphisme avec deux formes cristallines ont été introduits dans ce chapitre. Ces deux modèles peuvent être sujets à des simplifications en utilisant l'hypothèse de Mc Cabe. Néanmoins l'EDP relative au bilan de population reste non linéaire. Dans le cas d'un polymorphisme à deux formes cristallines, le modèle peut être décomposé en deux sous modèles qui décrivent l'évolution de chacune des populations de cristaux. La mesure des deux concentrations de solides rend cette décomposition réalisable.

Chapitre 3

Méthodes d'exploitation du modèle

3.1 Introduction

Le modèle décrit précédemment est composé d'équations algébriques (solubilité, cinétiques de nucléations et de croissance), d'équations aux dérivées ordinaires (bilan de matière et bilan d'énergie) et d'une équation aux dérivées partielles (bilan de population). Une manipulation de cette dernière équation est nécessaire pour que l'ensemble des équations différentielles soit sous forme d'EDO (Equations aux Dérivées Ordinaires), et ainsi permet une exploitation numérique du modèle. Différentes méthodes ont été utilisées pour l'exploitation du bilan de population dans différents domaines. Par exemple nous pouvons citer la méthode des ondelettes [38], les méthodes stochastiques [29], et la méthode de Galerkin par les éléments finis [1], etc. Dans notre cas, nous avons appliqué la méthode des moments, la méthode de discrétisation des différences finies, et la méthode des collocations orthogonales.

3.2 Méthode des moments

C'est une méthode qui a été largement utilisée dans des travaux notamment dans [65] et dont le but est le contrôle du procédé de cristallisation. Elle est basée sur la déduction de la dynamique de différents moments qui interviennent dans la détermination des caractéristiques d'une distribution. Pour cela, on utilise la définition d'un moment d'ordre i (expression 2.21) d'une part, et l'information apportée par le bilan de population d'autre part. Il est important de noter que les manipulations suivantes sont faites en prenant en compte l'hypothèse de Mc Cabe (équation 2.2). Pour illustrer cette méthode, considérons l'expression suivante :

$$\dot{\mu}_i = \int_{x_1}^{x_{max}} x^i \dot{n}(x, t) dx \quad (3.1)$$

Dans le cas d'une solution sursaturée, l'expression ci-dessus est déduite directement de l'expression (2.21). En utilisant l'équation (2.2), nous avons :

$$\dot{n}(x, t) = -G(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (3.2)$$

En remplaçant dans (3.1), on obtient :

$$\dot{\mu}_i = - \int_{x_1}^{x_{max}} x^i G(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} dx \quad (3.3)$$

L'intégration par partie de l'expression précédente donne :

$$\dot{\mu}_i = -([x^i G(t) n(x, t)]_{x_1}^{x_{max}} - \int_{x_1}^{x_{max}} i x^{i-1} G(t) n(x, t) dx) \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow \dot{\mu}_i = -(0 - x_1^i G(t) n(x_1, t) - i G(t) \int_{x_1}^{x_{max}} x^{i-1} n(x, t) dx) \quad (3.5)$$

Ce qui donne :

$$\Rightarrow \dot{\mu}_i = -(0 - x_1^i G(t) \frac{R_n(t)}{G(t)} - i G(t) \mu_{i-1}) \quad (3.6)$$

$$\Rightarrow \dot{\mu}_i = x_1^i R_n(t) + i G(t) \mu_{i-1} \quad (3.7)$$

Dans la cas d'une solution sous-saturée, il est facile de déduire l'expression suivante :

$$\Rightarrow \dot{\mu}_i = i D(t) \mu_{i-1} \quad (3.8)$$

De ces deux dernières équations, on peut déduire les différentes EDO qui décrivent les variations des moments d'ordre i . Le système d'équations résultant est le suivant :

$$\begin{cases} \dot{\mu} = A_1(u, t) \mu + g_1(u, t) \\ y_1 = C_1 \mu \end{cases} \quad (3.9)$$

Où :

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu_3 \\ \mu_2 \\ \mu_1 \\ \mu_0 \end{pmatrix}, A_1(u, t) = (WG(t) + (1-W)D(t)) \begin{pmatrix} 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, g_1(u, t) = W \begin{pmatrix} x_1^3 R_n(t) \\ x_1^2 R_n(t) \\ x_1 R_n(t) \\ R_n(t) \end{pmatrix},$$

$$C_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

Et la sortie :

$$y_1 = \mu_3 = \frac{M_s}{K_v \rho_s} C_s(t)$$

Où W est une variable binaire. Suivant sa valeur, le modèle correspond à une phase de sursaturation ($W = 1$) ou de sous-saturation ($W = 0$). Cette variable va être utilisée dans les différents modèles qui vont être réalisés dans cette section.

3.3 Methode des différences finies

La méthode des différences finies est une méthode de discrétisation basée sur une approximation des dérivées successives d'une fonction, et suivant un maillage prédéfini de l'espace des variables indépendantes de cette fonction. Ce maillage peut être à pas de discrétisation fixe ou variable, et le schéma de discrétisation peut être fixe ou mouvant suivant la variation de la fonction. Nous allons donner le principe de cette méthode sans nous attarder sur tous les calculs, pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur aux ouvrages [35], [59].

Cette méthode est utilisée essentiellement pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles. Pour ce faire, il faut :

- L'EDP en question.
- Le domaine de variation des variables de la fonction.
- Les conditions aux limites.
- La condition initiale de la fonction.

Dans le cas d'une fonction à deux variables $f(x,y)$ supposée suffisamment dérivable, le développement de TAYLOR en $(x+h,y+k)$ est le suivant :

$$\begin{aligned}
f(x+h, y+k) = & f(x, y) + h \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) + k \frac{\partial f}{\partial y}(x, y) + \frac{h^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) + hk \frac{\partial^2 f}{\partial xy}(x, y) \\
& + \frac{k^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x, y) + \dots + \frac{1}{(n-1)!} \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right)^{(n-1)} f(x, y) + Ris_n
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Avec :

$$Ris_n = \frac{1}{(n)!} \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right)^{(n)} f(x + \mu h, y + \nu k) \tag{3.11}$$

Après discrétisation de l'espace, on note :

$$\begin{cases} f_{i,j} = f(x_0 + ih, y_0 + jk) \\ f_x = \frac{\partial f}{\partial x}(x_0 + ih, y_0 + jk) \\ f_{xx} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x_0 + ih, y_0 + jk) \\ etc... \end{cases} \tag{3.12}$$

Nous avons donc :

$$\begin{cases} f_{i-1,j} = f_{i,j} - hf_x + \frac{h^2}{2!} f_{xx} - \frac{h^3}{3!} f_{xxx} + R_4 \\ f_{i+1,j} = f_{i,j} + hf_x + \frac{h^2}{2!} f_{xx} + \frac{h^3}{3!} f_{xxx} + R'_4 \end{cases} \tag{3.13}$$

En se limitant à la première dérivée dans le développement de TAYLOR, on peut déduire les expressions des différences finies à droite et à gauche suivantes :

$$\begin{cases} f_x = \frac{f_{i+1,j} - f_{i,j}}{h} + O(h) \\ f_x = \frac{f_{i,j} - f_{i-1,j}}{h} + O(h) \end{cases} \tag{3.14}$$

En allant jusqu'à la deuxième dérivée dans le développement de TAYLOR, et par soustraction on déduit les différences finies centrées :

$$f_x = \frac{f_{i+1,j} - f_{i-1,j}}{2h} + O(h^2) \tag{3.15}$$

Concernant les conditions aux limites, elles peuvent être :

- Imposées sur la fonction (ex : $f = g$), c'est une condition de DIRICHLET.
- Imposées sur la dérivée de la fonction (ex : $\alpha \frac{\partial f}{\partial x} + \beta \frac{\partial f}{\partial y} = g$), c'est une condition de NEUMANN.
- Imposées sur la fonction et sa dérivée en même temps, c'est une condition MIXTE.

Tout d'abord, on considère l'équation 2.2. Les développements donnés ci-dessus suffisent à discrétiser l'équation du bilan de population. Pour le premier point, on utilise les différences finies à droite :

$$\frac{\partial n(x_1, t)}{\partial t} = -G(t) \frac{n(x_2, t) - n(x_1, t)}{\Delta x} = \dot{n}_{x_1} \quad (3.16)$$

La condition (2.19) est du type DIRICHLET. Elle est prise en compte en tant que mesure dans le système d'équations résultant (voir par exemple la définition de la sortie $y(t)$ dans le système d'équations 3.19). Pour les points intérieurs (du 2ième au (N-1)ième point), on utilise les différences finies centrées :

$$\frac{\partial n(x_i, t)}{\partial t} = -G(t) \frac{n(x_{i+1}, t) - n(x_{i-1}, t)}{2\Delta x} = \dot{n}_{x_i} \quad (3.17)$$

Pour le dernier point (Le Nième échantillon), on utilise les différences finies à gauche :

$$\frac{\partial n(x_N, t)}{\partial t} = -G(t) \frac{n(x_N, t) - n(x_{N-1}, t)}{\Delta x} = \dot{n}_{x_N} = 0 \quad (3.18)$$

la condition (2.20) qui est de type NEUMANN est directement prise en compte par l'expression précédente.

En prenant en compte la phase sous-saturée (dissolution), Il en resulte le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \dot{n}_x = A_2(u, t)n_x = \alpha(t)A_{diff}n_x \\ y_2 = C_2n_x \end{cases} \quad (3.19)$$

Où :

$$n = \begin{pmatrix} n_{x_1} \\ n_{x_2} \\ \vdots \\ n_{x_{N-1}} \\ n_{x_N} \end{pmatrix}, \alpha(t) = \frac{WG(t)+(1-W)D(t)}{\Delta x}, A_{diff} = - \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$C_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

Et la sortie :

$$y_2 = n_{x_1} = W \frac{R_n(t)}{G(t)}$$

Où la variable W est la même variable binaire utilisée précédemment dans la modélisation par la méthode des moments, rappelons que cette variable ($W = 1$) pour une solution sursaturée, et ($W = 0$) pour une solution sous-saturée.

Dans le cas général (équation 2.1), seule la matrice $A_2(u, t)$ du système 3.19 change et prend la forme suivante :

$$A_2(u, t) = \frac{1}{\Delta x} A_{diff} A_G(u, t) \quad (3.20)$$

Avec :

$$A_G(u, t) = \begin{pmatrix} WG(x_1, t) + (1 - W)D(t) & 0 & & 0 \\ 0 & \ddots & & 0 \\ 0 & & 0 & WG(x_N, t) + (1 - W)D(t) \end{pmatrix}$$

$$\text{Et la sortie : } y_2 = n_{x_1} = W \frac{R_n(t)}{G(x_1, t)}$$

Il est possible aussi de prendre la condition aux limites $n(x_1, t)$ comme une entrée du système et non un état. Dans le cas de l'équation 2.2, le système prend la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{n}_x = A_3(u, t)n_x + g_3(u, t) \\ y_3 = C_3 n_x \end{cases} \quad (3.21)$$

Où :

$$n = \begin{pmatrix} n_{x_2} \\ \vdots \\ n_{x_{N-1}} \\ n_{x_N} \end{pmatrix}, A_3(u, t) = \frac{WG(t) + (1-W)D(t)}{\Delta x} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, g_3(u, t) = \begin{pmatrix} W \frac{R_n(t)}{2\Delta x} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$C_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

Et en considérant l'approximation suivante sur la sortie :

$$y_3 = n_{x_2} = W \frac{R_n(t)}{G(t)}$$

Dans ce dernier cas, on se base sur une approximation du nombre de la deuxième taille du cristal qu'on considère égale au nombre de germes.

3.4 Methode des collocations orthogonales

La méthode des collocations orthogonales appartient à la famille des méthodes de résidus pondérés [35]. A l'inverse de la méthode des différences finies, cette méthode consiste à approximer la fonction et non sa dérivée. Ce qui nécessite une certaine connaissance a priori de la forme de la solution. Cette approximation est utilisée pour la résolution de l'équation en un certain nombre de points. Ces derniers sont généralement imposés par le choix de la fonction d'approximation. Pour mieux expliquer le principe de cette méthode, considérons tout d'abord l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$M(V) = g \quad (3.22)$$

Où V est un vecteur qui dépend des variables indépendantes X , l'équation ci-dessus est définie sur le domaine Ω et obéit à la condition aux limites suivante :

$$N(V) = h \quad (3.23)$$

Cette condition aux limites est définie sur le contour Γ du domaine Ω . Ces deux équations sont équivalentes à la paire de résidus suivante :

$$\begin{cases} M(V) - g = 0 & X \in \Omega \\ N(V) - h = 0 & X \in \Gamma \end{cases} \quad (3.24)$$

Il est évident que l'expression

$$\int_{\Omega} [M(V) - g] W_1(X) d\Omega + \int_{\Gamma} [N(V) - h] W_2(X) d\Gamma = 0 \quad (3.25)$$

reste vérifiée quelques soient les fonctions $P_1(x)$ et $P_2(x)$, et qui peuvent être d'ailleurs choisies exactement identiques.

Pour résoudre le système d'équations précédant, on fait l'approximation modale suivante :

$$V(X) = \sum_{i=1}^N c_i(t) \phi_i(X) \quad (3.26)$$

Où les $\phi_i(X)$ sont des fonctions de formes connues, et les $c_i(t)$ sont des coefficients à trouver. Le bon choix des $\phi_i(X)$ influence considérablement la qualité de l'approximation de la fonction. Cette approximation est évaluée sur un nombre fini de points.

Le principe de ces méthodes consiste comme son nom l'indique, à projeter un résidu (qui peut résulter d'une équation aux dérivées partielles) sur N fonctions différentes $W_i(x)$ (appelées fonctions de pondération). Dans cet exemple, L'expression (3.25) devient :

$$\int_{\Omega} R_1(X) W_{1_j}(X) d\Omega + \int_{\Gamma} R_2(X) W_{2_j}(X) d\Gamma = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (3.27)$$

avec :

$$\begin{cases} R_1(X) = M(V(X)) - g \\ R_2(X) = N(V(X)) - h \end{cases} \quad (3.28)$$

Sachant que les coefficients $c_i(t)$ sont indépendants de X , l'expression précédente peut s'écrire comme suit :

$$KC + f = 0 \quad (3.29)$$

avec :

$$\begin{cases} K = \int_{\Omega} M(\phi_i) W_{1_j} d\Omega + \int_{\Gamma} N(\phi_i) W_{2_j} d\Gamma \\ f = \int_{\Omega} g W_{1_j} d\Omega + \int_{\Gamma} h W_{2_j} d\Gamma \end{cases} \quad (3.30)$$

C est le vecteur des coefficients à calculer.

Dans [61], un exemple d'approximation polynomiale est étudié. Il en découle une autre manière d'appliquer la méthode des collocations orthogonales pour résoudre une EDP, ainsi qu'un algorithme très simple permettant la mise en équation des EDOs résultantes. Nous nous sommes basé sur cette procédure pour résoudre notre bilan de population. A

la différence de (3.26), l'approximation de la fonction V est de la forme suivante :

$$\begin{aligned} V(X) &= \sum_{j=0}^{N+1} F_j(x) V_j(x) \\ &= \sum_{j=0}^{N+1} \frac{P(x)}{(x - x_j P^{(1)}(x_j))} V(x_j) \end{aligned} \quad (3.31)$$

$P(x)$ est un polynôme d'interpolation d'ordre $(N + 2)$:

$$\begin{aligned} P(x) &= -x(1 - x)P_N(x) \\ &= \prod_{j=0}^{N+1} (x_j - x) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$x_0=0$, $x_{N+1} = 1$ sont les deux points aux limites (après normalisation de l'espace de la variable x), et sur lesquels il faut définir les conditions aux limites. x_1, \dots, x_N représentent les points de collocation intérieurs. la fonction de pondération a la forme suivante :

$$W(x) = x^\sigma (1 - x)^\tau \quad (3.33)$$

Avec σ et τ deux constantes à choisir. La fonction de pondération intervient dans le calcul des points de collocation. Par conséquent, les valeurs des constantes σ et τ influencent considérablement la distribution de ces points dans l'intervalle normé $[0, 1]$. Par exemple : si $\sigma \gg \tau$, les points de collocation sont concentrés du coté de zéro.

La dérivée de la fonction d'approximation ne dépend que du polynôme de Lagrange $F(x)$:

$$V^{(k)}(X) = \sum_{j=0}^{N+1} F_j^{(k)}(x) V_j \quad (3.34)$$

Laquelle est déduite à partir d'une expression récursive des dérivées du polynôme d'interpolation $P(x)$:

$$\begin{cases} P(X) = F_j(x)(x - x_j)P^1(x_j) \\ P^{(k)}(x_j) = P^1(x_j)[(x - x_j)F_j^{(k)}(x) + kF_j^{(k-1)}(x)] \end{cases} \quad (3.35)$$

pour plus de détails de calcul, nous renvoyons le lecteur à [45]. Concernant notre système en phase sursaturée, et dans le cas de l'équation 2.2, nous allons commencer par la nor-

malisation de l'espace des tailles des cristaux, et pour cela posons :

$$\zeta = \frac{x}{x_{max}} \Rightarrow d\zeta = \frac{dx}{x_{max}} \quad (3.36)$$

Avec x_{max} qui représente la borne supérieure de l'intervalle des tailles de cristaux. En utilisant la dérivée de (3.36) et l'expression du bilan de population, l'équation 2.2 devient :

$$\frac{\partial \tilde{n}(\zeta, t)}{\partial t} + \tilde{G}(t) \frac{\partial \tilde{n}(\zeta, t)}{\partial \zeta} = 0 \quad (3.37)$$

Et :

$$\tilde{G}(t) = \frac{G(t)}{x_{max}} \quad (3.38)$$

Le polynôme que nous avons choisi diffère légèrement de 3.32 dans le sens où la borne inférieure de l'espace normé n'est pas égale à zéro, ce qui correspond à une taille de germe non nulle. Cette différence ne change en rien la procédure à suivre pour résoudre l'EDP en question. Le système d'équations résultant est le suivant :

$$\begin{cases} \dot{n}_x = A_4(u, t)n_x \\ y_4 = C_4 n_x \end{cases} \quad (3.39)$$

Où :

$$n = \begin{pmatrix} n_{x_1} \\ n_{x_2} \\ \vdots \\ n_{x_{N-1}} \\ n_{x_N} \end{pmatrix}, \quad A_4(u, t) = -(W\tilde{G}(t) + (1 - W)\tilde{D}(t))A_{colloc},$$

$$C_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{D}(t) = \frac{D(t)}{x_{max}}$$

Et la sortie :

$$y_4 = Wn_{x_1} = W \frac{R_n(t)}{\tilde{G}(t)}$$

A_{colloc} est une matrice pleine, elle résulte de la procédure d'approximation de la dérivée de $\frac{\partial n(x,t)}{\partial \zeta}$ en utilisant 3.34 et 3.35. Cette matrice ne dépend que de l'ordre du polynôme d'interpolation, ou plus explicitement, du nombre de points de collocation choisi. Elle ne représente aucune signification physique par rapport au phénomène décrit par l'EDP. Par exemple, pour un nombre de points égal à 7, la matrice A_{colloc} est la suivante :

$$A_{colloc} = \begin{pmatrix} -15.5933 & 28.9279 & -26.0410 & 24.4054 & -21.5796 & 16.7405 & -6.8597 \\ -1.7632 & -4.8984 & 11.1373 & -8.1318 & 6.5884 & -4.9238 & 1.9915 \\ 0.3500 & -2.4561 & -2.5294 & 7.3073 & -4.5710 & 3.1302 & -1.2310 \\ -0.1402 & 0.7667 & -3.1240 & -1.6539 & 6.2604 & -3.3400 & 1.2310 \\ 0.0865 & -0.4335 & 1.3639 & -4.3694 & -1.2565 & 6.6005 & -1.9915 \\ -0.0786 & 0.3793 & -1.0935 & 2.7291 & -7.7276 & -1.0685 & 6.8597 \\ 0.1664 & -0.7928 & 2.2220 & -5.1975 & 12.0480 & -35.4463 & 27.0000 \end{pmatrix},$$

Dans le cas de l'équation 2.1, on déduit la matrice $A_4(u, t)$ facilement aussi :

$$A_4(u, t) = \frac{-1}{x_{max}} A_{colloc} A_G(u, t) \quad (3.40)$$

A_{colloc} est la matrice générée par la procédure décrite ci-dessus suivant le nombre et l'emplacement des points de collocation (tailles de cristaux) choisi. $A_G(u, t)$ est la matrice diagonale énoncée dans l'expression 3.20, et dont les éléments correspondent à la croissance de chaque taille de cristal. Dans le cas de la méthode des collocations orthogonales, ces termes de croissance seront calculés aussi suivant les points de collocation correspondants.

3.5 Conclusion

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que le modèle inclut des équations aux dérivées partielles. Ce chapitre a pour but d'introduire certaines méthodes nécessaires à l'exploitation de ce type de modèle. Ces méthodes servent à en simplifier la structure afin de les utiliser dans la synthèse d'observateurs pour l'estimation de la DTC.

Une des méthodes utilisées fut la méthode des moments. Elle offre une structure assez compact, et décrit globalement la population de cristaux.

Concernant les méthodes de discrétisation, nous avons utilisé deux méthodes :

- La méthode de collocations orthogonales basée sur une approximation polynomiale et dépourvue de toute signification physique. La matrice d'état du système discrétisé est pleine, et change en fonction du nombre de points de collocation.
- La méthode des différences finies offre une structure tri diagonale, cette structure est identique quelque soit le nombre de points de discrétisation. Le système discrétisé offre une signification physique quand à l'évolution des cristaux d'une taille à l'autre.

Chapitre 4

Synthèse d'observateurs

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons exposé deux manières d'exploiter le bilan de population (équations 2.1 et 2.2). L'objectif étant de réaliser un observateur pour reconstruire la distribution de tailles de cristaux (discrétisation par la méthode des différences finies et la méthode de collocations orthogonales), ou pour obtenir certaines grandeurs qui la caractérisent telles que : la taille moyenne, la variance ... etc (méthode des moments).

La méthode des moments offre une structure triangulaire pouvant être utilisée pour la construction d'un observateur, et ce en utilisant le moment μ_3 comme mesure. Cette grandeur peut être déduite directement de la concentration du solide. Bien que la structure de l'observateur permet théoriquement de remonter aux différents moments μ_2 , μ_1 et μ_0 (dans un intervalle de temps où la croissance est non nulle), ceci n'a pu être réalisé. En effet, dans le cas d'un observateur en cascade, un moment d'ordre i estimé est utilisé comme une mesure pour estimer un moment d'ordre $i - 1$. Nous avons remarqué que si la mesure (moment estimé d'ordre i) présente une erreur aussi petite soit elle, cela peut entraîner une estimation complètement erronée du moment d'ordre $i - 1$. Ce problème est lié à la propriété intrinsèque de ce type de modèle qui est basé sur une intégrale sur tout l'espace de la variable spatiale.

Dans le cas de la discrétisation par la méthode des collocations orthogonales, la matrice d'état résultante est une matrice pleine. Le critère d'observabilité du système discrétisé dépend du nombre de points utilisés. Il a été remarqué que pour un petit nombre de points de discrétisation, le critère d'observabilité est vérifié. Cependant, il faut un nombre de points assez important pour décrire l'évolution du bilan de population avec une bonne

précision. Une des solutions serait d'utiliser la méthode des collocations orthogonales par sous domaines, ce qui reviendrait à concevoir plusieurs observateurs en cascade.

Et enfin, la discrétisation par la méthode des différences finies, fournit une matrice d'état tridiagonale, dont l'observabilité est déduite directement de sa structure. Cette propriété nous a encouragé à utiliser cette dernière méthode pour réaliser différents types observateurs.

Néanmoins, la synthèse d'observateurs sera précédée par un travail de correction en ligne du paramètre de nucléation primaire a_{n1} . Cette décision a été motivée par la forte incertitude sur ce paramètre.

4.2 Identification du paramètre de la nucléation primaire a_{n1}

La modélisation de la nucléation primaire homogène a été traitée par plusieurs auteurs, cette modélisation donne lieu à des expressions complexes des deux paramètres a_{n1} et b_{n1} . Ces expressions prennent en compte les conditions opératoires telles que la concentration du soluté, la concentration du solide et la température du cristalliseur ... etc. Cependant, la pratique a montré que ces modèles ne sont pas complètement prédictifs. En effet, même en reproduisant les mêmes conditions opératoires, on observe une variation de la température correspondante au déclenchement de la nucléation primaire en raison des impuretés présentes dans le cristalliseur. En d'autres mots, la reproductibilité de la supersaturation de nucléation est impossible. Pour remédier à ce problème, nous allons utiliser la mesure du nombre de germes pour réaliser une identification paramétrique du paramètre de nucléation a_{n1} . Cette étape nécessite de considérer que a_{n1} est un paramètre très incertain alors que b_{n1} est une constante. Cette simplification ne constitue nullement une faiblesse de modélisation, puisque la combinaison de b_{n1} et du paramètre identifié a_{n1} donne une approximation en ligne de $r_{n1}(t)$ avec une précision acceptable.

Un algorithme de Levenberg-Marquard est utilisé pour réaliser cette tâche :

$$J(\vartheta) = \sum_{i=1}^N (y_m(t_i) - y(t_i, \vartheta))^2 = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i(\vartheta))^2 \quad (4.1)$$

Cette identification est réalisée sur un horizon glissant. Les mesures du nombre de germes étant corrigées en ligne, l'étape suivante sera de construire un observateur pour reconstituer la distribution des tailles de cristaux. Cette mesure du nombre de germe est supposée être réalisée à l'aide de la FBRM (Focus Beam Reflected Measurement). D'une part, ces mesures sont assez espacées dans le temps (figure 4.1). D'autre part, nous avons des mesures de concentration de soluté et de solide qui sont assez fréquentes. Ces mesures peuvent être utilisées pour construire ce qu'on appellerait des pseudo-mesures, elle sont basées sur la condition aux limites décrite précédemment $\frac{R_n(t)}{G(t)}$. Ce choix est motivé par le fait que la dynamique du procédé est trop rapide. En d'autres mots, nous allons rendre les mesures du nombre de germes plus fréquentes dans le but d'arriver à une estimation acceptable de la distribution de taille de cristaux.

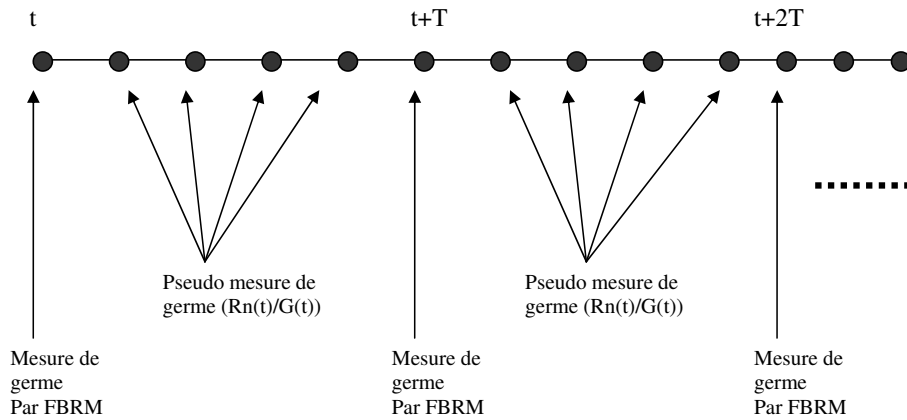


FIG. 4.1 – Mesures de germe par FBRM et pseudo mesures ($R_n(t)/G(t)$) déduites à partir de la concentration du soluté et la concentration du solide.

Pour la suite, nous avons appliqué un observateur à grand gain continu dans le cadre d'une cristallisation en batch et d'un polymorphisme avec deux formes cristallines. Ensuite, un observateur continu-discret à grand gain a été appliqué dans le cas d'une cristallisation en batch, les résultats obtenus ont été utilisés pour déterminer la période d'échantillonnage maximale de la mesure des germes, et ainsi estimer la DSC. Et enfin, dans le cas d'un modèle basé sur une croissance dépendante de la taille, un dernier observateur a été synthétisé afin d'estimer la DTC avec une meilleure précision.

4.3 Observateur à grand gain continu

4.3.1 Cas d'une cristallisation en batch

Dans le cas d'une seule sortie, l'observateur à grand gain est dédié à une classe de système uniformément observable de la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{z} = f(z, u) \\ y = h(z) \end{cases} \quad (4.2)$$

Avec $z(t) \in \mathbb{R}^N, y \in \mathbb{R}, u \in \mathbb{R}^p$

Dans le cas d'une cristallisation en batch, et en utilisant une discrétisation par la méthode des différences finies, le système 4.2 prend la forme particulière du système 3.19 clairement observable due à sa forme tridiagonale. La forme canonique du système 4.2 peut être utilisée pour construire un observateur exponentiel sous la condition suivante :

$$\forall t \geq 0, \exists \gamma, \xi : 0 < \gamma \leq \alpha(t) \leq \xi \quad (4.3)$$

Dans le cas de mesures continues, nous proposons dans [4] un observateur exponentiel pour ce système donné par [14] et [22] :

$$\dot{\hat{n}}_x = \alpha(t)A_{diff}\hat{n}_x - \alpha(t)S_\theta^{-1}C_2^T(C_2\hat{n}_x - y_2), \quad (4.4)$$

Où S est une matrice symétrique définie positive, elle est donnée par l'équation suivante :

$$\dot{S}_\theta = -\theta S_\theta - A_{diff}^T S_\theta - S_\theta A_{diff} + C_2^T C_2 \quad (4.5)$$

Si $\alpha(t)$ est négatif pour tout temps $t > 0$, Le terme de correction devient :

$$\dot{\hat{n}}_x = \alpha(t)A_{diff}(t)\hat{n}_x + \alpha(t)S_\theta^{-1}C_2^T(C_2\hat{n}_x - y_2) \quad (4.6)$$

Le nombre de variables d'état à estimer étant très important dans le modèle initial 3.19. Nous avons donc procédé à une réduction de la dimension de l'espace d'état (figure 4.2) afin de l'utiliser pour la construction de l'observateur. Ces variables d'états étant représentatives du nombre de cristaux pour des tailles de cristaux particulières,

cette réduction a pu être réalisée en choisissant certaines tailles de ces dernières, et à en déterminer le nombre de cristaux correspondant. Dans le cas d'une cristallisation sans semence, nous avons constaté que le modèle donne une bonne précision pour un nombre d'états égal à 100, ce nombre a pu être réduit à $N_{obs} = 25$ variables (rapport de réduction égale à 4). Cette réduction implique une importante diminution du temps de calcul. Les variables du modèle initial et celles du modèle réduit utilisé pour la construction de l'observateur seront comparées dans les résultats de simulation.

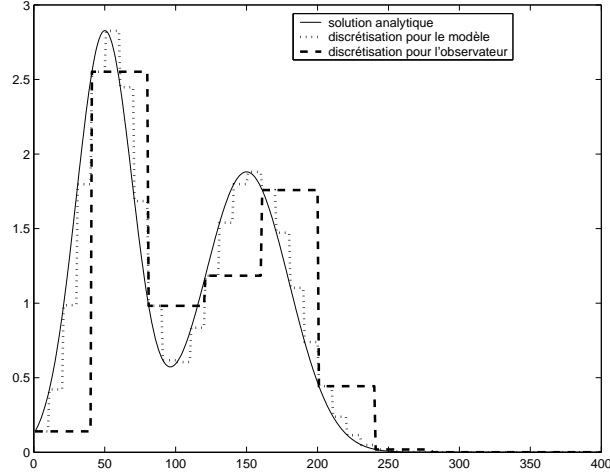


FIG. 4.2 – Réduction du nombre de variables d'état du système d'équation

Suite à la réduction du modèle, la matrice $A_2(u, t)$ du système 3.19 est remplacée par la matrice suivante :

$$A_{diff_{obs}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{rap} & -\frac{1}{rap} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{1}{2rap} & 0 & -\frac{1}{2rap} & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \frac{1}{2rap} & 0 & -\frac{1}{2rap} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{rap} A_{diff_{obs1}},$$

Avec :

$$rap = \frac{N}{N_{obs}}$$

Et le système résultant est le suivant :

$$\begin{cases} \dot{n}_{x_{obs}} = A_{2_{obs}}(u, t)n_{x_{obs}} = \frac{\alpha(t)}{rap} A_{diff_{obs1}}n_{x_{obs}} \\ y_{2_{obs}} = C_{2_{obs}}n_{x_{obs}} \end{cases} \quad (4.7)$$

$$n_{x_{obs}} \in \mathbb{R}^{N_{obs}}, C_{2_{obs}} \in \mathbb{R}^{N_{obs}}, y_{2_{obs}} \in \mathbb{R}, u \in \mathbb{R}^p$$

Dans le but d'utiliser le même observateur décrit précédemment, on définit :

$$\alpha_1(t) = \frac{\alpha(t)}{rat} = \frac{G(t)}{rat\Delta x} \quad (4.8)$$

Le nouveau système est donné par :

$$\begin{cases} \dot{n}_{x_{obs}} = \alpha_1(t)A_{diff_{obs1}}n_{x_{obs}} \\ y_{2_{obs}} = C_{2_{obs}}n_{x_{obs}} \end{cases} \quad (4.9)$$

On remarque qu'après cette réduction du modèle, la structure du système reste inchangée. Cette réduction diminue considérablement la dimension de la matrice S . En effet, le nombre des éléments de la matrice S à intégrer se réduit à $\frac{(1+N_{obs})(N_{obs}-1)}{2}$.

Une autre alternative serait d'utiliser le difféomorphisme ϕ :

Ce difféomorphisme transforme le système 3.19 dans la forme canonique observable

avec :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

L'observateur qui résulte est de la forme suivante :

$$\dot{\hat{n}}_x = \alpha(t)A\hat{n}_x - \alpha(t)\left(\frac{\partial\phi}{\partial n_x}(\hat{n}_x, t)\right)^{-1}S_\theta^{-1}C^T(C\hat{n}_x - y_2) \quad (4.10)$$

Où S_θ est la solution de l'équation de Lyapunov suivante :

$$\theta S_\theta(t) + A^T S_\theta(t) + S_\theta(t)A = C^T C \quad (4.11)$$

Les termes de cette matrice $S_\theta = [S_\theta(l, k)]_{1 \leq l, k \leq N}$ ont la forme suivante :

$$S_\theta(l, k) = \frac{(-1)^{l+k} D_{l+k-2}^{k-l}}{\theta^{l+k-1}} \quad (4.12)$$

Avec :

$$D_n^k = \frac{n!}{(n-k)!k!} \quad (4.13)$$

Dans notre cas, le calcul de ϕ est très simple parce que la matrice A_{diff} est constante. Le résultat est donné par l'équation suivante :

$$\phi = \phi_1 n_x \quad (4.14)$$

Avec :

$$\phi_1 = [C, CA, \dots, CA^{N-1}] \quad (4.15)$$

Et donc :

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial n_x}(\hat{n}_x, t)\right)^{-1} = [C, CA, \dots, CA^{N-1}] \quad (4.16)$$

4.3.2 Cas d'un polymorphisme de deux formes cristallines

Le modèle d'un polymorphisme à deux formes cristallines a été introduit dans le chapitre 2. Nous rappelons qu'il est possible de déduire les concentrations de solides relatives à ces deux formes à partir de la mesure de la fraction molaire. De ce fait, le modèle de chaque forme est complètement indépendant. Ces modèles doivent tenir compte du fait que le phénomène de dissolution pourrait intervenir durant l'évolution du procédé. En utilisant le même nombre de variables d'états et le même domaine spatial, et en se basant sur le système 3.19, les deux modèles des deux formes cristallines peuvent avoir la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{n}_{x_{f1}} = \alpha_{f1}(t)A_{diff}n_{x_{f1}} \\ y_{2_{f1}} = C_{2_{f1}}n_{x_{f1}} \end{cases} \quad (4.17)$$

Et :

$$\begin{cases} \dot{n}_{x_{f2}} = \alpha_{f2}(t)A_{diff}n_{x_{f2}} \\ y_{2_{f2}} = C_{2_{f2}}n_{x_{f2}} \end{cases} \quad (4.18)$$

Avec :

$$\begin{cases} \alpha_{f1}(t) = \frac{W_1 G_{f1}(t) + (1-W_1) D_{f1}(t)}{\Delta x} \\ \alpha_{f2}(t) = \frac{W_2 G_{f2}(t) + (1-W_2) D_{f2}(t)}{\Delta x} \end{cases} \quad (4.19)$$

Et :

$$C_{2_{f1}} = (1 - W_1) \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, C_{2_{f2}} = (1 - W_2) \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}.$$

Où les indices $f1$ et $f2$ désignent respectivement, les formes stable et métastable. W_1 et W_2 désignent des variables booléennes (0 ou 1), dont les valeurs dépendent de l'état de la forme cristalline (sursaturée ou sous-saturée). Si W_1 ou W_2 est égal à 1, le modèle correspondant prend en compte une création de germes et une cinétique de croissance de cristaux. Par contre, si la nucléation est nulle (pas de création de germes), W_1 ou W_2 est égal à 0 et la forme cristalline est en phase de dissolution.

Les observateurs à grand gain proposés dans [3] pour l'estimation des deux DTC sont de la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{\hat{n}}_{x_{f1}} = \alpha_{f1}(t) A_{diff} \hat{n}_{x_{f1}} - W_1 \alpha_{f1}(t) S_{\theta_{f1}}^{-1} C_{2_{f1}}^T (C_{2_{f1}} \hat{n}_{x_{f1}} - y_{2_{f1}}) \\ \dot{S}_{\theta_{f1}} = -\theta_{f1} S_{\theta_{f1}} - A_{diff}^T S_{\theta_{f1}} - S_{\theta_{f1}} A_{diff} + C_{2_{f1}}^T C_{2_{f1}} \end{cases} \quad (4.20)$$

$$\begin{cases} \dot{\hat{n}}_{x_{f2}} = \alpha_{f2}(t) A_{diff} \hat{n}_{x_{f2}} - W_2 \alpha_{f2}(t) S_{\theta_{f2}}^{-1} C_{2_{f2}}^T (C_{2_{f2}} \hat{n}_{x_{f2}} - y_{2_{f2}}) \\ \dot{S}_{\theta_{f2}} = -\theta_{f2} S_{\theta_{f2}} - A_{diff}^T S_{\theta_{f2}} - S_{\theta_{f2}} A_{diff} + C_{2_{f2}}^T C_{2_{f2}} \end{cases} \quad (4.21)$$

La sursaturation permanente de la première forme cristalline (forme stable) assure constamment une production de germes ($W_1 = 1$), et le système reste observable pendant toute l'évolution du procédé. Pour la forme instable, on peut concevoir un observateur tant que cette forme est sursaturée. Pendant la dissolution ($W_2 = 0$), l'estimation est faite en boucle ouverte (sans terme de correction).

4.4 Résultats de simulations

4.4.1 Simulation d'une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

Paramètres et condition opératoires de simulation

Les paramètres utilisés pour simuler une cristallisation industrielle en batch résultent du travail effectué par [42] sur l'acide adipique. Le modèle de la nucléation primaire homogène utilisé est celui de [44]. Le tableau 4.4.2 résume les valeurs des paramètres utilisés lors de cette simulation.

paramètre	définition	unité	valeur
a_{n1}	Paramètre de nucléation primaire homogène	$nb.m^{-3}.s^{-1}$	calculé à partir de [44]
b_{n1}	Paramètre de nucléation primaire homogène	$nb.m^{-3}.s^{-1}$	0.69
K_{n2}	Paramètre de nucléation secondaire	$nb.m^{3(I_{n2}+J_{n2}-1)}mol^{-I_{n2}-J_{n2}}.s^{-1}$	1440
K_c	constante de croissance	$mol^{(1-g)}.m^{(3g-2)}.s^{-1}$	0.0157
I_{n2}	Exposant (nucléation secondaire)	Sans dimension	1.968
J_{n2}	Exposant (nucléation secondaire)	Sans dimension	1
J_2	Exposant (croissance)	Sans dimension	2
M_s	Masse molaire	$Kg.mol^{-1}$	$146.14 \cdot 10^{-3}$
ρ_s	Masse volumique	$Kg.m^{-3}$	1360
K_v	Facteur de forme	Sans dimension	$\frac{\pi}{6}$
Cp_1	Capacité molaire thermique du soluté	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	3.72
Cp_2	Capacité molaire thermique du solide	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	7.44
Cp_1	Capacité molaire thermique du liquide de refroidissement	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	75.33
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation	$J.mol^{-1}$	-48000
U	Coefficient global d'échange thermique	$J.m^{-2}.K^{-1}.s^{-1}$	1000
A_c	Surface de contact	m^2	0.022

TAB. 4.1 – valeurs des paramètres de simulation

Discussion des résultats de simulation

La figure 4.3 montre l'évolution de la concentration du soluté durant une simulation typique d'un procédé de cristallisation en batch par refroidissement sans semence. Les conditions opératoires de cette simulation sont les suivantes :

- La solution initiale d'acide adipique sous-saturée est maintenue à 50°C (323°K). la concentration initiale du soluté est de $1550\text{mol}/\text{m}^3$.
- La température initiale de refroidissement est égale à 320°K (la différence de température initiale entre la solution et la double enveloppe est de 3°C). La pente de refroidissement durant la cristallisation est de $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à atteindre la température finale (280°K).

L'effet de l'agitation est pris en compte seulement dans le calcul de la croissance. Cependant, l'identification en ligne du paramètre de $r_{n1}(t)$ prend en compte implicitement ce facteur à travers la mesure du nombre des germes.

Sur la figure 4.3, il apparaît clairement que la largeur de la zone métastable reste très importante tant que la nucléation et la croissance sont faibles. On remarque que jusqu'à la température 313K , la solubilité décroît à environ $1020\text{mol}/\text{m}^3$ et la sursaturation atteint sa valeur maximale de $530\text{mol}/\text{m}^3$. Cette force motrice est largement consommée à cause de la formation de germes (nuclei) par la nucléation primaire (figure 4.4) et de leur croissance (figure 4.5) tout en continuant le refroidissement de l'enceinte. Ce comportement expérimental est constaté durant une cristallisation industrielle de l'acide adipique dans l'eau. Cette diminution de la sursaturation et la présence de cristaux favorisent le déclenchement de la nucléation secondaire (figure 4.5), et qui génère un nombre de germe très faible par rapport à ceux formés par la nucléation primaire homogène dans les mêmes conditions opératoires.

L'identification du paramètre a_{n1} est présentée dans la figure 4.7. Malgré l'incertitude initiale simulée, on remarque que la valeur du paramètre estimé a_{n1} converge très rapidement vers la valeur réelle (simulé) dès que la nucléation primaire homogène se déclenche (après environ 140 secondes, ce qui correspond à une température de 312K). Cette identification paramétrique montre une stabilité, une précision et une efficacité acceptable dans la poursuite des variations de a_{n1} . Cependant, après 400 secondes, cette identification perd sa précision, et ne pénalise pas d'estimation de la DTC car $r_{n1}(t)$ est négligeable (sursaturation faible).

La figure 4.8 montre la variation du nombre de germes durant toute la durée du procédé de cristallisation en batch. Cette simulation prend en compte les imperfections de mesure de ce nombre. Un bruit de ($\pm 5\%$) (gaussien d'une variance de 0.38) a été ajouté à la

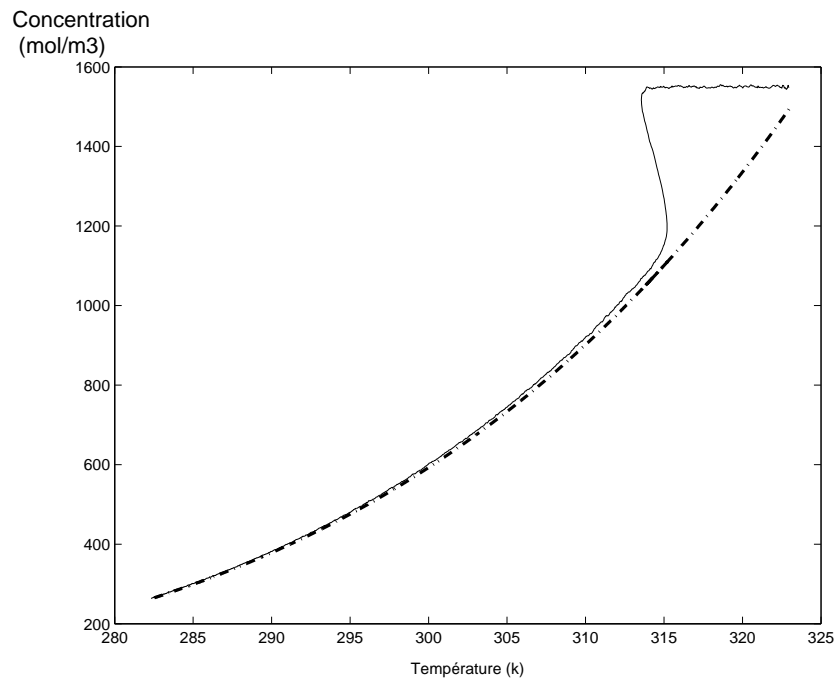


FIG. 4.3 – Simulation de la courbe de solubilité (ligne discontinue) et le profile de concentration (ligne continue) durant un procédé de cristallisation en batch par refroidissement sans semence

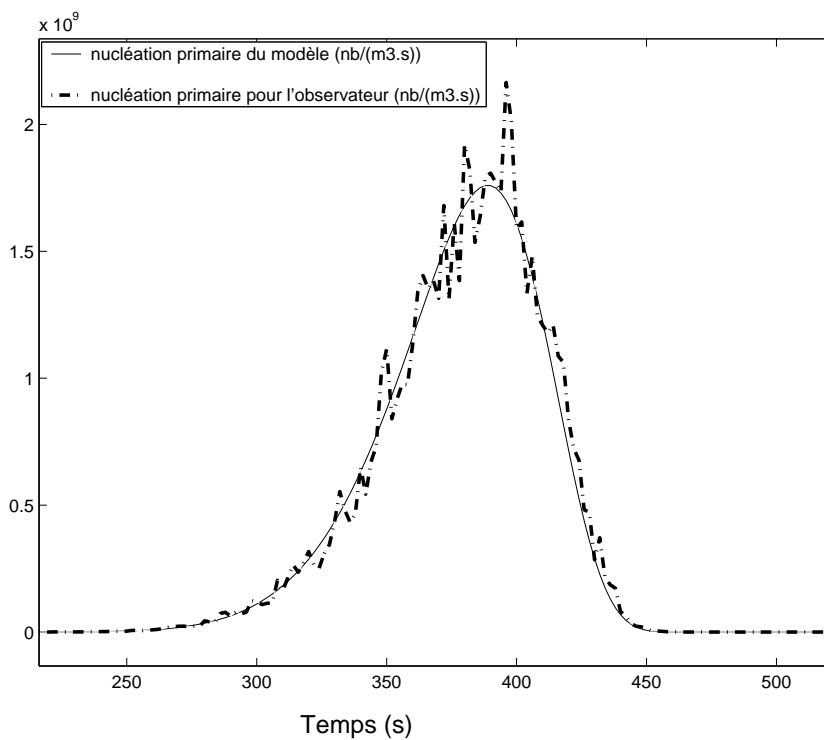


FIG. 4.4 – Simulation de la nucléation primaire pour le modèle (ligne discontinue) et celle pour l'observateur (ligne continue) durant un procédé de cristallisation en batch par refroidissement sans semence

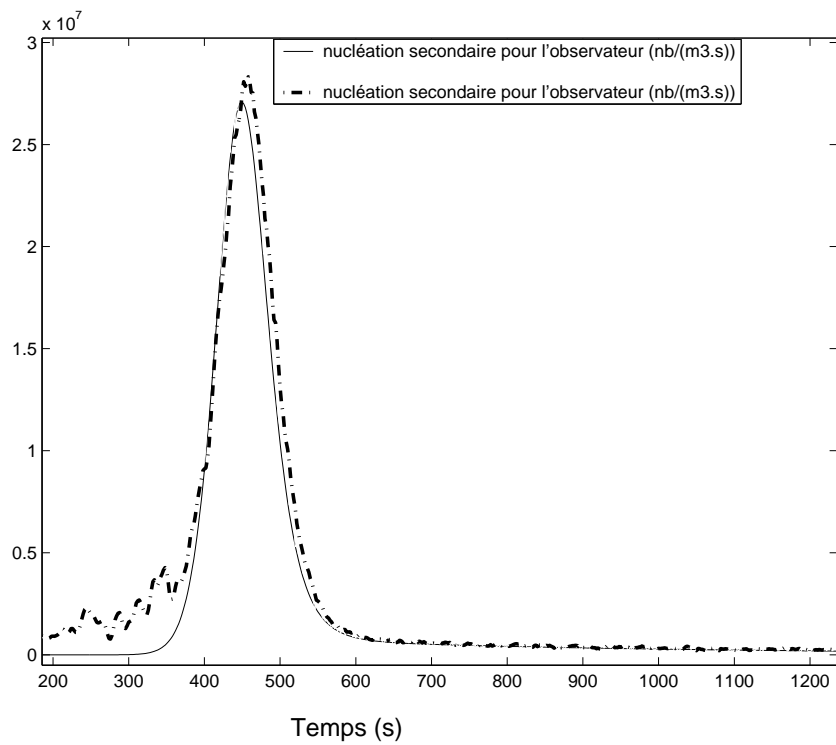


FIG. 4.5 – Simulation de la nucléation secondaire pour le modèle (ligne discontinue) et celle pour l'observateur (ligne continue) durant un procédé de cristallisation en batch par refroidissement sans semence

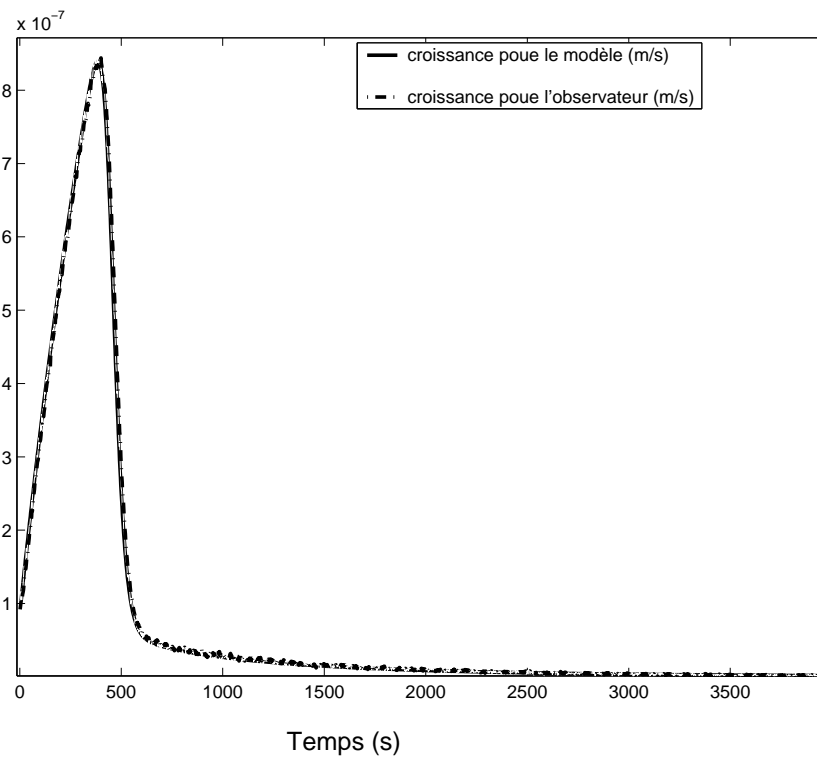


FIG. 4.6 – Simulation de la croissance pour le modèle (ligne discontinue) et celle pour l'observateur (ligne continue) durant un procédé de cristallisation en batch par refroidissement sans semence

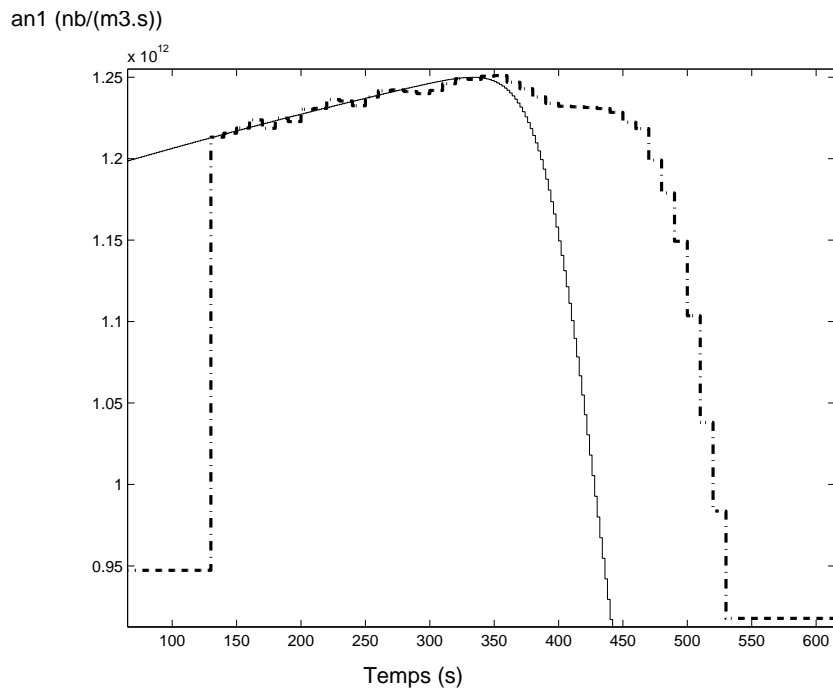


FIG. 4.7 – Simulation de la variation du paramètre de nucléation primaire a_{n1} (ligne continue) et son estimé par un algorithme Levenberg-Marquardt (ligne discontinue)

mesure (réelle) simulée ainsi que des pics de mesures erronées (indépendamment du bruit précédent), et un bruit de ($\pm 2\%$) sur la mesure de la concentration du soluté. Ces perturbations sont ajoutées dans le but de reproduire les imperfections des différentes mesures. La convergence du nombre de germes estimé à la valeur (réelle) simulée est assez acceptable.

Comme exemple d'estimation du nombre de particules (cristaux) pour différentes tailles de cristal, les figures 4.9 et 4.10 montrent une comparaison entre l'évolution du nombre de particules pour la 9^{ième} et la 57^{ième} taille de cristal du modèle, et respectivement la 3^{ième} et la 15^{ième} taille de cristal de l'observateur basé sur le modèle réduit. Cette correspondance entre les tailles de cristal du modèle et celle de l'observateur est déduite tout simplement de l'expression suivante : $X_{mod} = 1 + rapX_{obs}$. Où X_{mod} représente la taille du cristal du modèle, X_{obs} est la taille du cristal du modèle réduit utilisé par l'observateur, et rap représente le rapport de réduction. Les classes des figures 4.9 et 4.10 ont été sélectionnées arbitrairement pour illustrer la convergence et la performance de l'observateur. Le reste des classes de cristaux estimées donne une précision aussi acceptable. Sur la figure 4.9, on remarque à la fin de la simulation une stabilité inférieure à celle de la classe du cristal de la figure 4.10. Cette différence est due à la croissance des particules de petite tailles. Ces dernières sont désormais nulles et dépourvues d'informations.

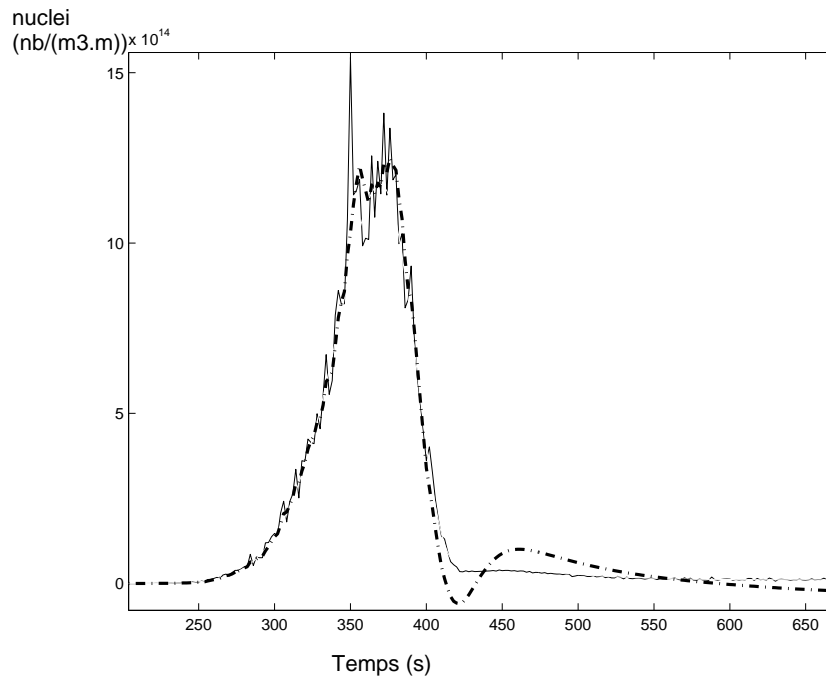


FIG. 4.8 – Simulation du nombre de germes (ligne continue) et son estimé (ligne discontinue) durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

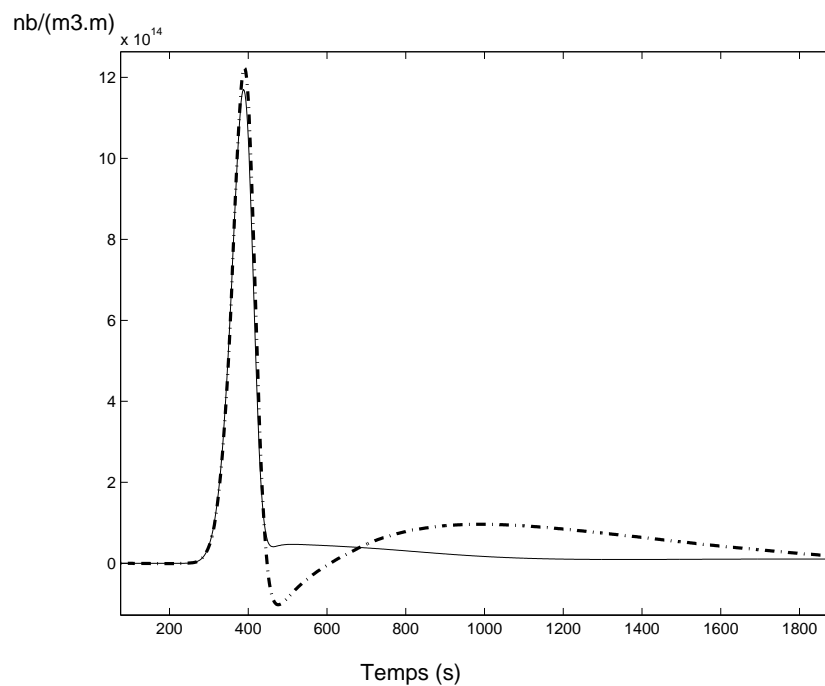


FIG. 4.9 – Simulation (ligne continue) de la 9^{ième} variable du modèle (classe de cristal) et sa reconstruction suivant le temps (ligne discontinue) et qui correspond à la 3^{ième} variable du modèle réduit utilisé par l'observateur durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

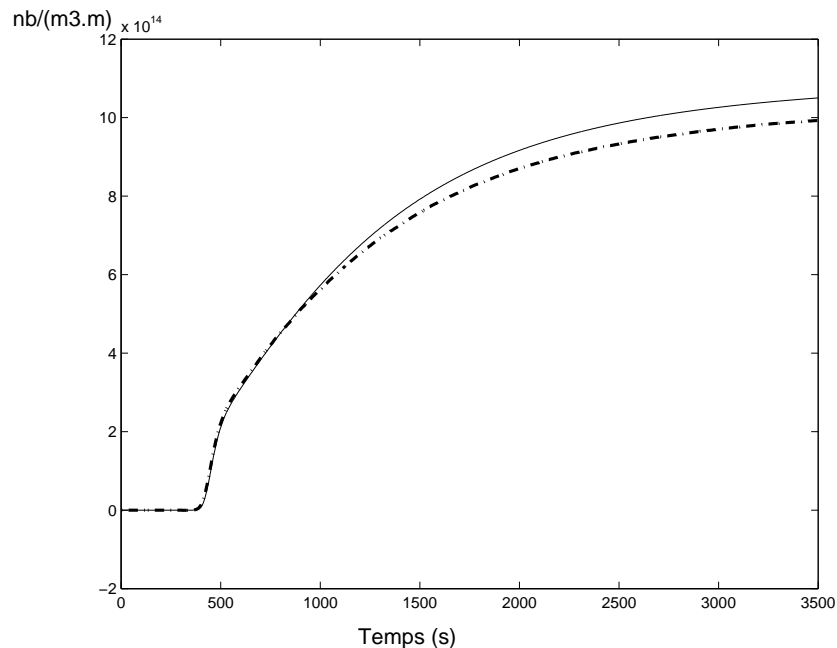


FIG. 4.10 – Simulation (ligne continue) de la 57^{ième} variable du modèle (classe de cristal) et sa reconstruction suivant le temps (ligne discontinue) et qui correspond à la 15^{ième} variable du modèle réduit utilisé par l’observateur durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

Même s’ils procurent des informations globales sur les distributions de tailles de cristaux, les moments de la DTC peuvent être considérés comme représentatifs de la précision de la reconstruction de la DTC en question. De ce point de vue, la figure 4.11 représente le moment d’ordre 3 (μ_3) qui est utilisé pour le calcul de la taille moyenne en masse. La figure 4.12 montre la taille moyenne en nombre et son estimée $L_{moy} = \frac{\mu_1}{\mu_0}$. Il apparaît clairement que, exceptée la période qui précède l’occurrence de la cinétique de nucléation, la taille moyenne en nombre ainsi que les différents moments sont bien estimés par l’observateur à grand gain continu.

Finalement, une présentation d’une DTC simulée, ainsi que celle reconstruite par l’observateur sont données respectivement dans les figures 4.13 et 4.14. Elles montrent une bonne reconstitution de la distribution. La qualité des estimées était prévisible compte tenu de la précision constatée sur les figures précédentes des différentes variables et leurs estimées.

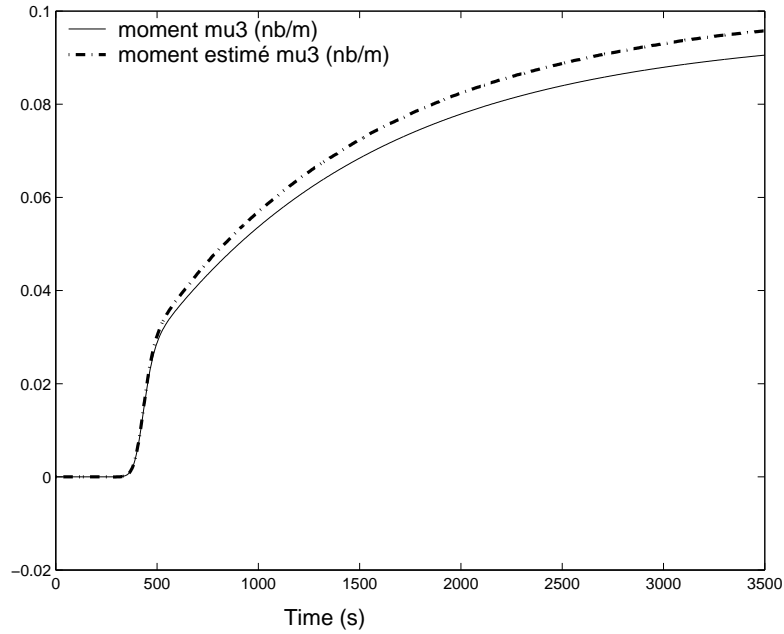


FIG. 4.11 – Simulation (ligne continue) et reconstruction (ligne discontinue) du troisième moment de la distribution de tailles de cristaux durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

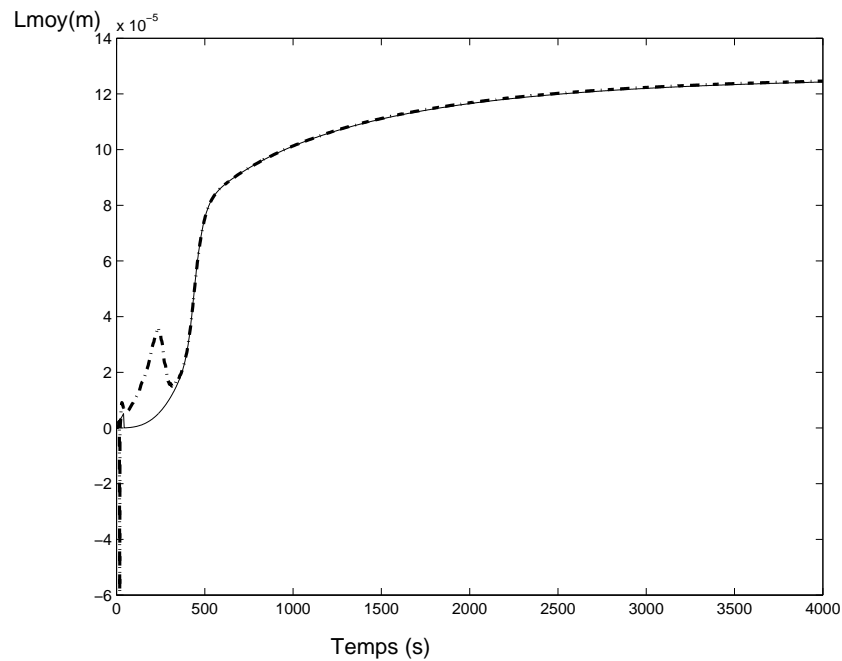


FIG. 4.12 – Simulation (ligne continue) et reconstruction (ligne discontinue) de la taille moyenne en nombre de la distribution de tailles de cristaux durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

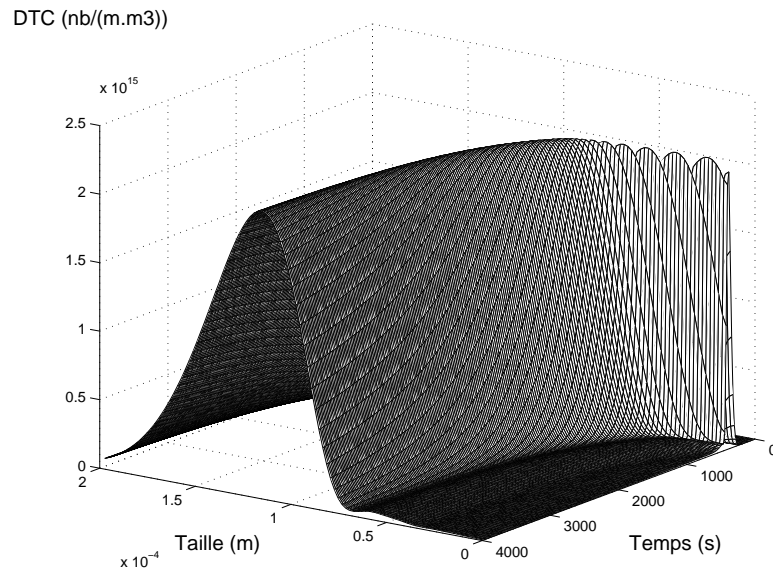


FIG. 4.13 – DTC déduite du modèle durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

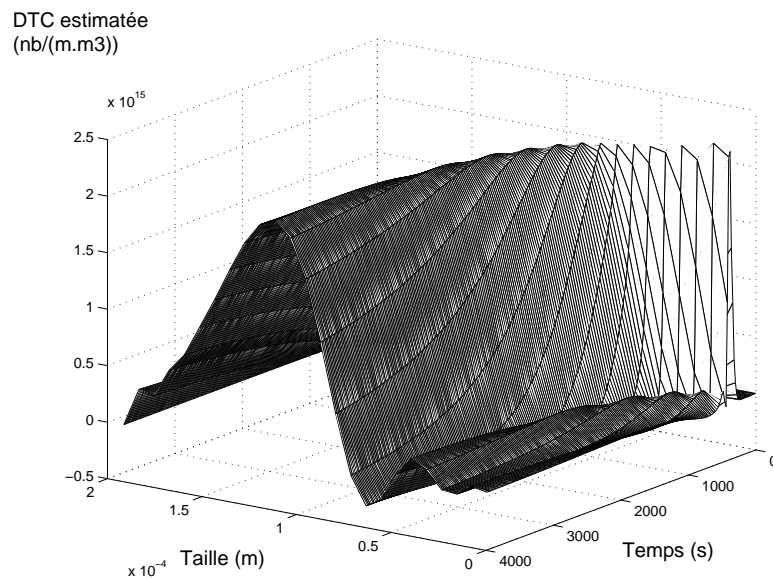


FIG. 4.14 – DTC reconstruite durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

4.4.2 Simulation d'un polymorphisme de deux formes cristallines

Paramètres et condition opératoires de simulation

Le tableau 4.4.2 résume les valeurs des paramètres utilisés durant la simulation (les indices f1 et f2 désignent respectivement, les formes stable et métastable) .

Discussion des résultats de simulation

La figure 4.15 représente le profil de la concentration du soluté, et les concentrations de saturation des deux formes cristallines. On remarque qu'entre les températures 322 K et 312 K, la production des germes pour les deux formes est très faible. Cependant, pour des températures plus faibles, la nucléation et la croissance se manifestent plus. Quand la température est inférieure à 300 K, la forme métastable devient sous saturée alors que la forme stable est toujours sursaturée. La forme métastable commence à se dissoudre et à alimenter la solution en soluté. La forme stable continue de croître tout en formant des germes.

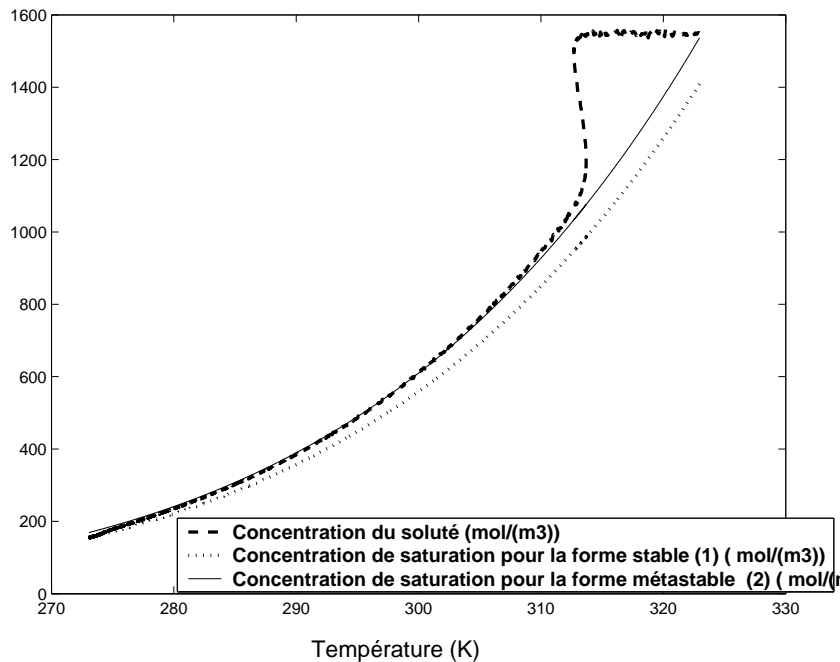


FIG. 4.15 – Simulation des courbes de solubilité pour les deux formes cristallines et le profil de concentration du soluté

Les figures 4.16 et 4.17 représentent la DTC de la forme stable et son estimée. Les figures 4.18 et 4.19 représentent la DTC de la forme métastable et son estimée. Ces figures

résumé qualitativement et quantitativement la précision de l'observateur concernant les deux formes.

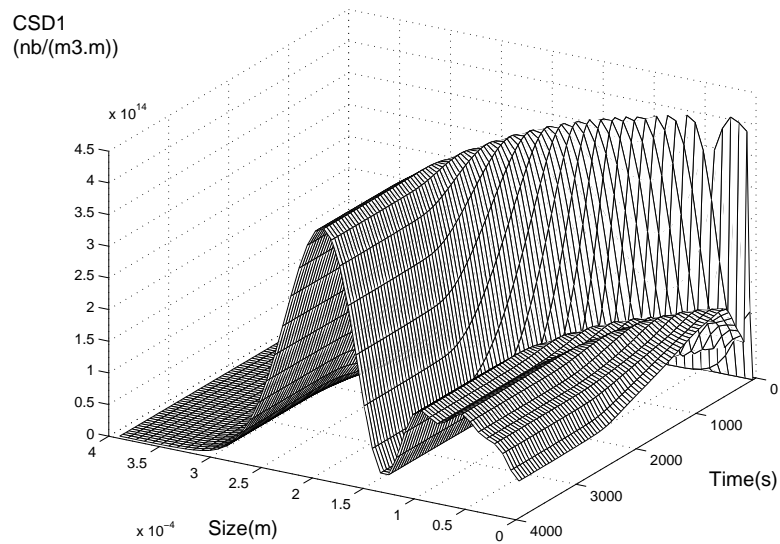


FIG. 4.16 – DTC déduite du modèle de la forme stable

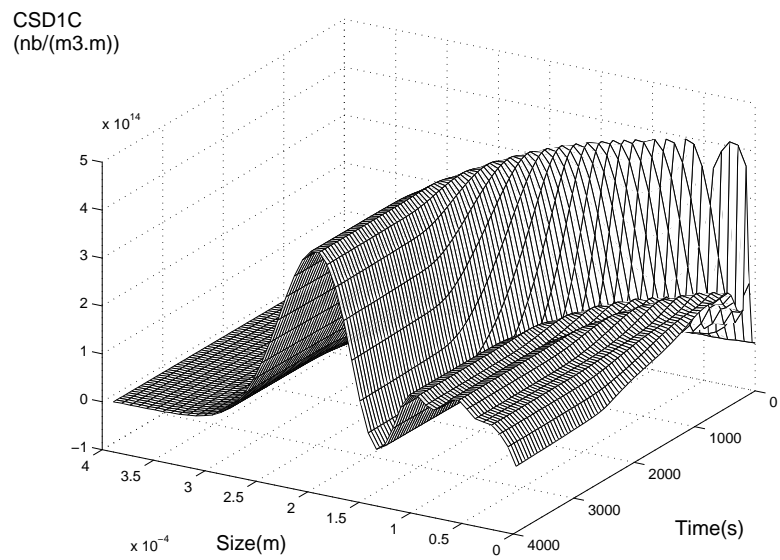


FIG. 4.17 – DTC reconstruite de la forme stable

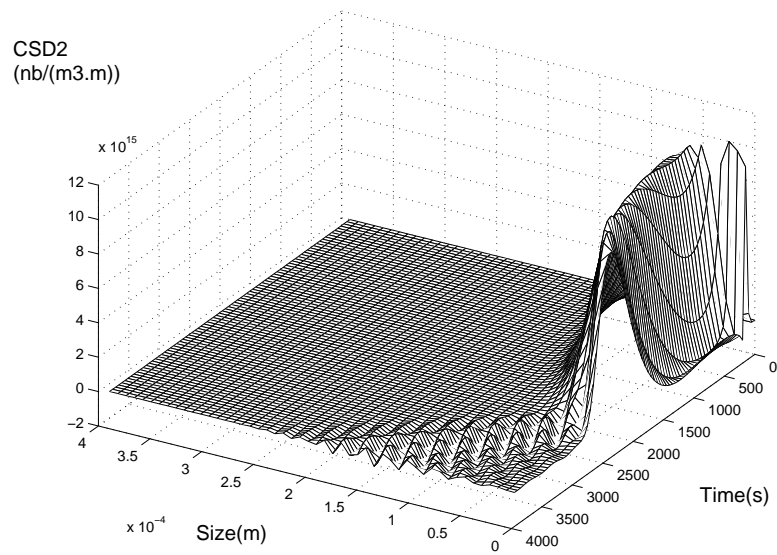


FIG. 4.18 – DTC déduite du modèle de la forme métastable

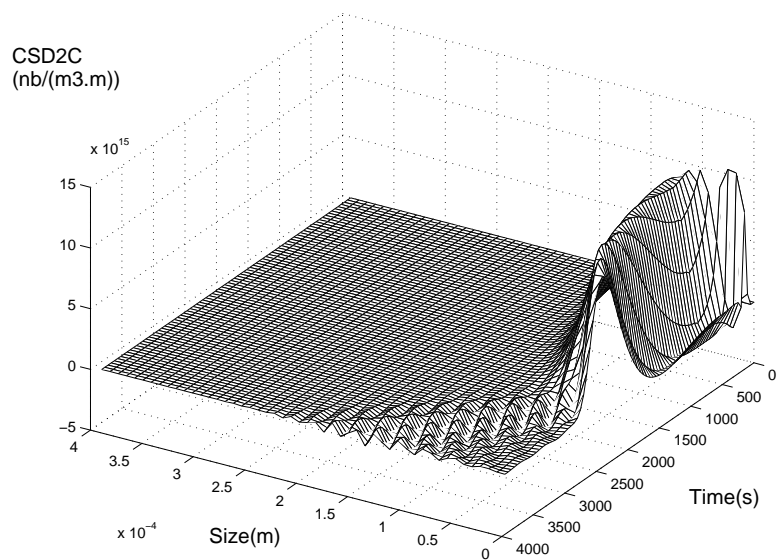


FIG. 4.19 – DTC reconstruite pour la forme métastable

4.5 Observateur à grand gain continu-discret

On considère maintenant que les mesures pour le système 3.19 sont discrètes :

$$y_2(t_k) = C_2 x(t_k) \quad (4.22)$$

Avec :

$$t_k = kT_s \quad (4.23)$$

Et T_s est la période d'échantillonnage en temps. Un observateur continu discret a été proposé dans [5], il est basé sur l'algorithme donné dans [12] et [2]. Le principe de cet observateur est le suivant :

(1) Une étape de prédiction pour $t \in [t_k, t_{k+1}[$:

$$\begin{cases} \dot{\hat{n}}_x(t) = \alpha(t) A_{diff} \hat{n}_x \\ \dot{S}_\theta(t) = -\theta S_\theta(t) - A_{diff}^T S_\theta(t) - S_\theta(t) A_{diff} \end{cases} \quad (4.24)$$

Dans cette première étape, il n'y a pas de terme de correction. L'observateur est la copie du modèle.

(2) Une étape de correction à $t = t_{k+1}$:

$$\begin{cases} S_\theta(t_{k+1}) = S_\theta(t_{k+1}^-) + T_e C_2^T C_2 \\ \hat{n}_x(t_{k+1}) = \hat{n}_x(t_{k+1}^-) - k_1 \alpha(t) S_{t_{k+1}}^{-1} C_2^T (C_2 \hat{n}_x(t_{k+1}^-) - y_2(t_{k+1})) \end{cases} \quad (4.25)$$

Dans la seconde étape, le terme de correction est donné explicitement. $S_\theta(t)$ est une matrice qui varie en fonction du temps, elle est symétrique définie positive et k_1 est un paramètre de réglage connu. L'expression t_{k+1}^- représente la valeur limite d'une variable à t_{k+1} :

$$S_\theta(t_{k+1}^-) = \lim_{t \rightarrow t_{k+1}} S_\theta(t) \quad (4.26)$$

Dans [12], Il a été démontré que cet observateur converge exponentiellement pour T_e assez petit et $\theta \in [\theta_0, \theta_1]$, avec θ_0 et θ_1 sont deux constantes positives.

4.5.1 Simulation d'un observateur continu discret pour un procédé de cristallisation en batch

Paramètres et condition opératoires de simulation

Une réduction de modèle a été réalisée aussi sur cet observateur. Les conditions opératoires de cette simulation sont identiques à celle de l'observateur continu à grand gain précédent.

Discussion des résultats de simulation

La précision de cet observateur pour les différentes classes de cristaux et les différents moments de la DTC est aussi acceptable que celle de l'observateur continu (4.20, 4.21). La période d'échantillonnage T_e maximale a été de 4 secondes. Malgré la structure de cet observateur continu-discret, cette période d'échantillonnage n'a pu être augmentée considérablement à cause de la dynamique trop rapide du procédé, et du nombre important de variables à estimer.

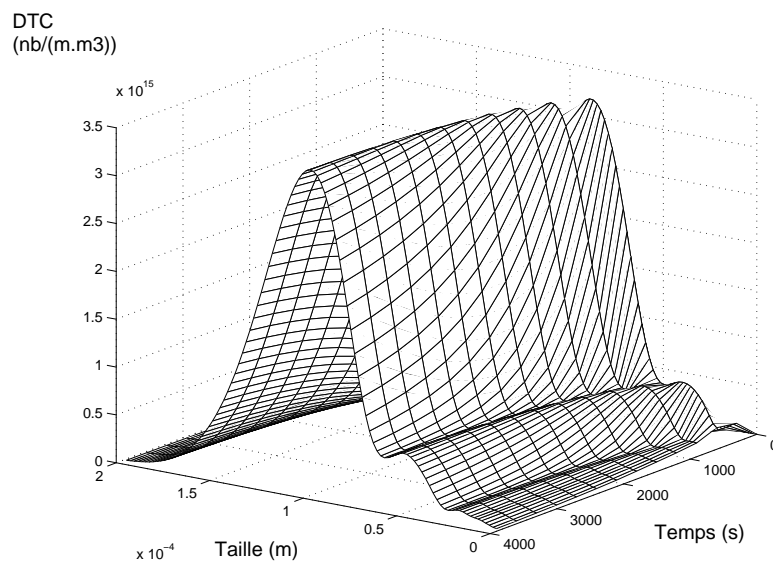


FIG. 4.20 – DTC déduite du modèle durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

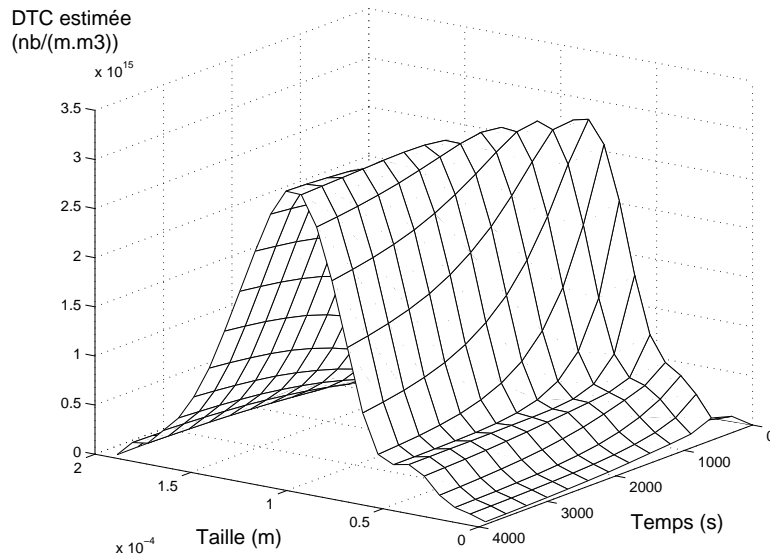


FIG. 4.21 – DTC reconstruite par un observateur continu-discret durant une cristallisation en batch par refroidissement sans semence

4.6 Observateur dans la cas d'une croissance dépendante de la taille

Un modèle d'un procédé de cristallisation en batch dont la croissance dépend de la taille des cristaux est décrit par le système d'équations 3.20. Afin d'estimer la DTC, l'observateur de type Kalman (affine en l'état) suivant a été appliqué :

$$\begin{cases} \dot{\hat{n}}_x = A_2(u, t)\hat{n}_x - S_\theta^{-1}C_2^T(C_2\hat{n}_x - y_2), \\ \dot{S}_\theta(t) = -\theta S_\theta(t) - A_2^T(u, t)S_\theta(t) - S_\theta(t)A_2(u, t) + C_2^T C_2 \end{cases} \quad (4.27)$$

Où :

$$A_2(u, t) = \frac{1}{\Delta x} A_{diff} A_G(u, t)$$

4.7 simulation d'un observateur continu pour un procédé de cristallisation en batch dont la croissance dépend de la taille des cristaux

paramètres et condition opératoires de simulation

Les conditions opératoires de cette simulation sont identiques à celle de l'observateur continu à grand gain précédent. Seule la croissance devient dépendante de la taille des cristaux (voir chapitre 2).

Discussion des résultats de simulation

Les figures 4.22 et 4.23 représentent la croissance simulée pour le modèle et celle utilisée pour l'observateur, cette dernière est générée à partir de mesures bruitées de la concentration de soluté. On remarque sur ces deux figures que la croissance des cristaux de petites tailles est très importante par rapport à celle des grands cristaux, ce qui correspond parfaitement à la physique.

Nous avons évité de présenter des figures des différentes tailles des cristaux et leurs estimations, car elles montrent une convergence similaire à celles montrées pour les simulations des observateurs précédents. Et nous avons opté pour présenter les figures 4.24 et 4.25 pour résumer la convergence de l'observateur vers la DTC du modèle.

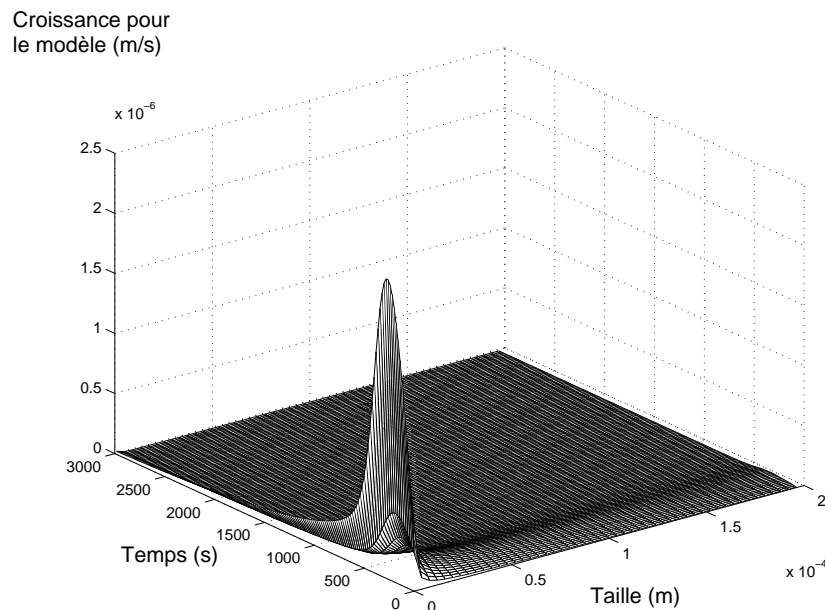


FIG. 4.22 – Croissance dépendante de la taille du cristal pour le modèle

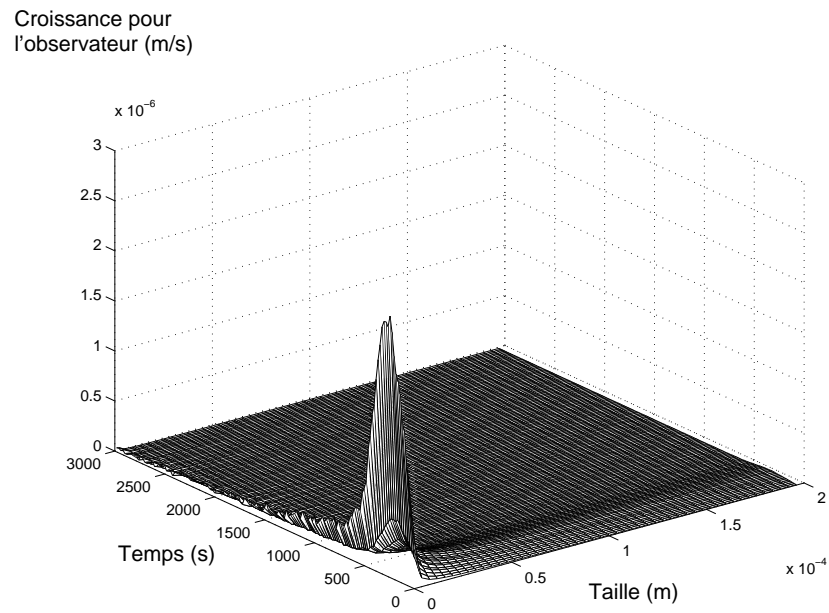


FIG. 4.23 – Croissance dépendante de la taille du cristal pour l'observateur

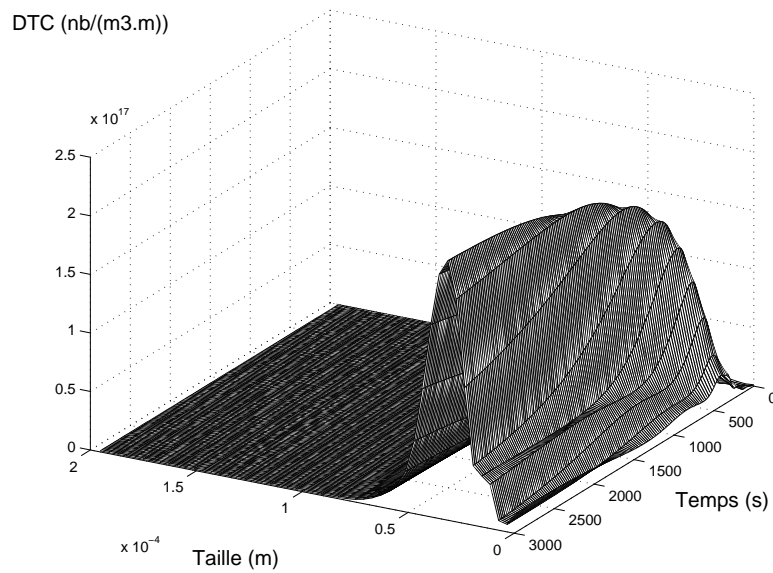


FIG. 4.24 – DTC d'un modèle dont la croissance dépendante de la taille du cristal

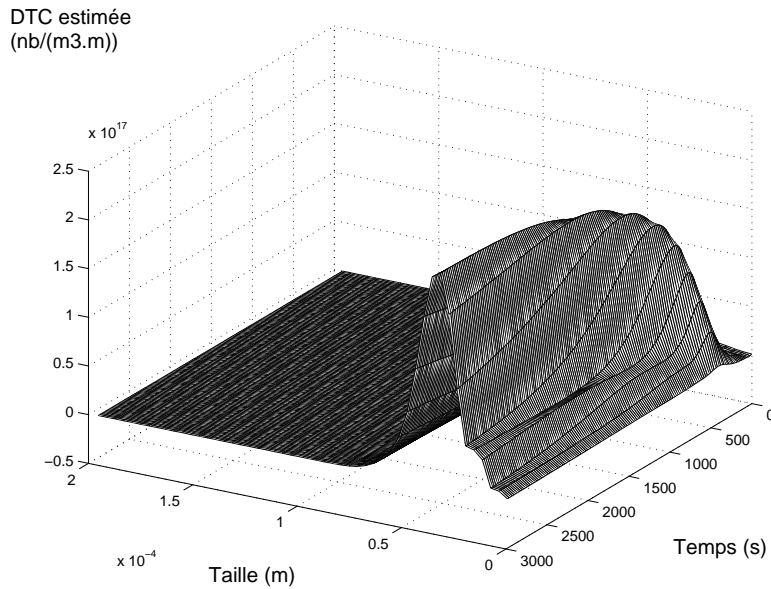


FIG. 4.25 – DTC estimée basée sur un modèle dont la croissance dépendante de la taille du cristal

4.8 conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse de différents types d'observateurs dans le but d'estimer la distribution de tailles de cristaux. Une identification en ligne d'un paramètre de nucléation primaire contribue considérablement à la convergence d'observateur vers les variables à estimer.

Dans le cas d'une cristallisation en batch et en utilisant l'hypothèse simplificatrice de Mc Cabe, nous avons comparé un observateur à grand gain continu et un continu discret. Une erreur d'estimation est présente dans les deux cas à cause du nombre élevé d'états à estimer avec une seule mesure. La qualité de l'estimation reste acceptable avec l'observateur continu discret même en augmentant la période d'échantillonnage. Cependant, cette période reste toujours très petite à cause de la dynamique rapide du système, et nécessite d'avoir un nombre raisonnable de mesures pour pouvoir reconstruire la distribution en question.

Il a été possible aussi de concevoir un observateur continu dans le cas général où la cinétique de croissance est propre à chaque taille du cristal. Cet observateur est une variante de celui utilisé dans le cas simplifié et dont la convergence peut être démontrée. Malgré la complication induite par la prise en compte de tous les phénomènes physiques, cet observateur montre des performances satisfaisantes dans la reconstruction de la DTC.

Dans le cas d'un polymorphisme à deux formes cristallines, l'estimation des deux distributions s'est faite indépendamment l'une de l'autre. L'estimation de la forme stable est identique à celle d'une cristallisation en batch. Pour la forme métastable, et dans le cas sous-saturé, l'estimation s'est faite en boucle ouverte. Seule la stabilité des pôles du système a contribué dans cette estimation.

paramètre	définition	unité	valeur
a_{n1f1}	Paramètre de nucléation primaire homogène pour la forme 1	$nb.m^{-3}.s^{-1}$	$1 \cdot 10^{10}$
b_{n1f1}	Paramètre de nucléation primaire homogène pour la forme 1	$nb.m^{-3}.s^{-1}$	0.63
a_{n1f2}	Paramètre de nucléation primaire homogène pour la forme 2	$nb.m^{-3}.s^{-1}$	$1 \cdot 10^{12}$
b_{n1f2}	Paramètre de nucléation primaire homogène pour la forme 2	$nb.m^{-3}.s^{-1}$	0.63
K_{n2f1}	Paramètre de nucléation secondaire pour la forme 1	$nb.m^{3(I_{n2}+J_{n2}-1)}.mol^{-I_{n2}-J_{n2}}.s^{-1}$	1440
K_{cf1}	constante de croissance pour la forme 1	$mol^{(1-g)}.m^{(3g-2)}.s^{-1}$	0.0157
K_{n2f2}	Paramètre de nucléation secondaire pour la forme 2	$nb.m^{3(I_{n2}+J_{n2}-1)}.mol^{-I_{n2}-J_{n2}}.s^{-1}$	1440
K_{cf2}	constante de croissance pour la forme 2	$mol^{(1-g)}.m^{(3g-2)}.s^{-1}$	0.0170
K_{disf1}	constante de dissolution pour la forme 1	$mol^{(1-g)}.m^{(3g-2)}.s^{-1}$	$2 \cdot 10^{-8}$
K_{disf2}	constante de dissolution pour la forme 2	$mol^{(1-g)}.m^{(3g-2)}.s^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-8}$
I_{n2}	exposant	Sans dimension	1.968
J_{n2}	exposant	Sans dimension	1
g	exposant	Sans dimension	2
M_s	masse molaire	$Kg.mol^{-1}$	$146.14 \cdot 10^{-3}$
ρ_s	masse volumique	$Kg.m^{-3}$	1360
K_{Vf1}	facteur de forme pour la forme 1	Sans dimension	$\frac{\pi}{6}$
K_{Vf2}	facteur de forme pour la forme 2	Sans dimension	$\frac{\pi}{10}$
Cp_1	Capacité molaire thermique du soluté	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	3.72
Cp_2	Capacité molaire thermique du solide	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	7.44
Cp_1	Capacité molaire thermique du liquide de refroidissement	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	75.33
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation	$J.mol^{-1}$	-48000
U	Coefficient global d'échange thermique	$J.m^{-2}.K^{-1}.s^{-1}$	1000
A_c	Surface de contact	m^2	0.022

TAB. 4.2 – valeurs des paramètres de simulation

Conclusion générale

Le but de ce travail fut d'apporter une contribution à la modélisation d'un procédé de cristallisation, et de proposer différents types d'observateurs à fin d'estimer la distribution de tailles de cristaux.

Dans notre démarche, nous avons commencé par faire l'état de l'art concernant les techniques d'observabilité. Nous avons également fait la synthèse de certains types d'observateurs nous semblant nécessaires dans la tâche d'estimation à réaliser. Ensuite, nous avons donné l'essentiel de la modélisation d'un procédé de cristallisation en batch ainsi qu'une cristallisation polymorphique à deux formes cristallines.

Comparé à un modèle dont les paramètres sont constants, l'identification de a_{n1} permet d'utiliser un modèle dont l'évolution se rapproche de la réalité. Cette identification a permis aussi de faire une mise à jour de a_{n1} dans l'expression des pseudo-mesures. Cette correction en ligne a amélioré l'estimation de la DTC. Néanmoins, la limitation de la mesure au nombre de germes formés est un véritable handicap car une erreur d'estimation persiste. Une réduction du nombre d'états a été aussi réalisée dans le but de réduire le temps de traitement. Cette manipulation n'a pas dégradé la qualité de l'estimation de la DTC.

En testant un observateur continu discret, nous avons constaté que pour bien estimer la DTC, la période d'échantillonnage doit rester assez petite. Cette limitation est due à la mesure qui se restreint au nombre de germes, au nombre d'état très élevé à estimer, et à la dynamique très rapide du procédé en question.

A l'issu de ce travail, il est évident pour nous que la disponibilité du nombre de cristaux pour certaines tailles du cristal le long de la distribution améliorerait considérablement cette estimation. Ces points de mesures supplémentaires permettront en quelque sorte de recentrer les variables estimées (nombre de cristaux par taille) autour des valeurs réelles.

Il serait intéressant aussi de concevoir des observateurs pour estimer la DTC dans une cristallisation en continu. Le seul inconvénient dans ce cas c'est l'indisponibilité de mesures pendant de longues périodes, ce qui est due à la nature cyclique de ce type de procédés.

En effet, dans une cristallisation en continu, il peut se passer une longue période avant que la nucléation ne se déclenche. La mesure du nombre de germe n'étant pas continûment disponible, il est impossible de construire un observateur pour l'estimation de la DTC. Une des solutions serait éventuellement d'estimer cette distribution en boucle ouverte pendant l'indisponibilité de mesures.

En ce qui concerne le contrôle de la distribution de taille de cristaux : Les différents travaux qui ont été réalisé auparavant avaient pour objet le contrôle des caractéristiques globales de la DTC ([62], [58], [8], [57] telles que la taille moyenne, l'écart type, etc. Les caractéristiques en question sont calculées à partir des différents moments de la distribution.

Un des objectifs les plus recherchés est un profil optimal de température qui permet de minimiser la nucléation et de maximiser la taille moyenne de la semence (une DTC initiale). Le suivi de l'évolution de la DTC étant possible moyennant un observateur, un objectif plus intéressant serait le contrôle du nombre de cristaux pour chaque taille.

Bibliographie

- [1] W. Alan Mohaney and Doraiswami Ramkrishna. Efficient solution of population balance equations with discontinuities by finite elements. *57* :1107–1119, 2002.
- [2] C.-D. Astorga, N. Othman, S. Othman, H. Hammouri, and T.-A. McKenna. Nonlinear continuous-discrete observer : application to emulsion polymerization reactors. *Control engineering practice*, *10* :3–13, 2002.
- [3] T Bakir, S Othman, G Fevotte, and H Hammouri. Non linear observer for the reconstruction of crystal size distributions in polymorphic crystallization processes. *Proceedings of the IFAC International Symposium on Advanced Control of Chemical processes (ADCHEM), Gramado, Brasil*, pages 667–672, 2006.
- [4] T Bakir, S Othman, G Fevotte, and H Hammouri. Nonlinear observer of crystal size distribution during batch crystallization. *AIChE journal*, *52*(6) :2188–2197, 2006.
- [5] T Bakir, S Othman, F Puel, and H Hammouri. Continuous-discrete observer for crystal size distribution of batch crystallization process. *Proceedings of the 44th IEEE conference on Decision and Control and European Control Conference (CDC-ECC'05), Sevilla, Spain*, pages 6240–6244, 2005.
- [6] J. Bernstein. Polymorphism in molecular crystals. 2002.
- [7] G. Bornard and H. Hammouri. A high gain observer for a class of uniformly observable systems. *Proceedings of the 30th IEEE conference on Decision and Control, Brighton, England*, 122, 1991.
- [8] R.D. Braatz and S. Hasebe. Particle size and shape control in crystallization processes. *AIChE symp series*, *326* :307–327, 2002.
- [9] H.G. Brittain. Polymorphism in pharmaceutical solids. 1999.
- [10] G.M. Ciccarella, M.D. Mora, and A. Germany. A robust observer for discrete time nonlinear systems. *System and Control Letters*, *24* :291–300, 1995.
- [11] E.G. Denk and G.D. Botsaris. Fundamental studies in secondary nucleation from solution. *Journal of Crystal Growth*, *13/14* :493–499, 1972.

- [12] F. Deza, E. Busvelle, J. Gauthier, and D. Racotopara. High gain estimation for non linear systems. *Systems and Control letters*, 18 :295–299, 1992.
- [13] M. Farza, K. Busawon, and H. Hammouri. Simple nonlinear observers for on-line estimation of kinetic rates in bioreactors. *Automatica*, 34(3) :301–318, 1998.
- [14] M. Farza, H. Hammouri, S. Othman, and K Busawon. Non linear observer for parameter estimation in bioprocesses. *Chemical engineering Science*, 52(23) :4251–4267, 1997.
- [15] M. Farza, M. M'Saad., and L. Rossignol. Observer design for a class of mimo nonlinear systems. *Automatica*, 40 :135–143, 2004.
- [16] L. Feng and Berglund K.A. "atr-ftir" for determining optimal cooling curves for batch crystallization of succinic acid. *Crystal growth and design*, 2(5) :449–452, 2002.
- [17] G. Fevotte. New perspectives for the on-line monitoring of pharmaceutical crystallization processes using in situ infrared spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutics*, 241(2) :263–278, 2002.
- [18] E. Garcia, C. Hoff, and S. Veessler. Dissolution and phase transition of pharmaceutical compounds. *Journal of Crystal Growth*, pages 237–239, 2002.
- [19] J. Garside, V. R. Philips, and M. B. Shah. On size-dependent crystal growth. *Industrial Engineering Chemistry, Fundamentals*, 15(3) :230–233, 1976.
- [20] J.P. Gauthier and G Bornard. Observability for any $u(t)$ of a class of nonlinear systems. *IEEE Trans. Automat. Control*, AC-26(4) :922–926, 1981.
- [21] J.P. Gauthier, H. Hammouri, and I. Kupka. Observers for nonlinear systems. *Proceedings of the 30th conference on Decision and Control, Brighton, England*, AC-26(4) :922–926, 1991.
- [22] J.P. Gauthier, H. Hammouri, and S. Othman. A simple observer for non linear systems application to bioreactors. *IEEE Trans. Automat. Control*, 37 :875–880, 1992.
- [23] J.P. Gauthier and I. Kupka. Observability and observers for nonlinear systems. *Journal of Control and optimization*, 32 :975–994, 1994.
- [24] D. Giron. Thermal analysis and calorimetric methods in the characterisation of polymorphs and solvates. *thermochimica acta*, (248) :1–59, 1995.
- [25] M.J. Grizzle and P.E. Moraal. Observers and nonlinear discrete-time control. *Proceedings of the 29th conference on Decision and Control, Honolulu, Hawaï*, 1990.

- [26] H. Hammouri and J. De Leon Morales. Observer synthesis for state-affine systems. *Proceedings of the 29th conference on Decision and Control, Honolulu, Hawaiï*, pages 784–785, 1990.
- [27] H. Hammouri and J. De Leon Morales. Topological properties of observers inputs. *Progress in Systems and Control theory*, 8, 1991.
- [28] H. Hammouri and M. Farza. Nonlinear observer for locally uniformly observable systems. *ESAIM Control, Optimisation and Calculus of Variations*, 9 :353–370, March 2003.
- [29] Eric L. Haseltine, Daniel B. Patience, and James B. Rawlings. On the stochastic simulation of particulate systems. *Chemical Engineering Science*, in press, 2005.
- [30] R.E. Kalman. Mathematical description of linear dynamical systems. *SIAM, Ser. A, on Control*, 1(2) :152–192, 1963.
- [31] R.E. Kalman and R.S. Bucy. New results in linear filtering and prediction theory. *Basic Eng., Trans. ASME, Ser. D*, 83(3) :95–108, 1961.
- [32] J.P. Klein. On the industrial crystallization of organic products from the solution. *BIWIC, ed par ULRICH, J., BREME*, 1990.
- [33] J.P. Klein, R. Boistelle, and J. Dugua. Cristallisation : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur, J1500*, pages 1–21.
- [34] A.J Krener and W Isidory. Linearization by output injection and nonlinear observers. *System Control letters*, 3 :47–52, 1983.
- [35] A. Le Pourhiet. Résolution numérique des equations aux dérivées partielles. 1988.
- [36] F. Lewiner. Application de la spectroscopie irtf-atr in situ au suivi en ligne de cristallisations discontinues. *Thèse, Université CLAUDE BERNARD Lyon1*, 2000.
- [37] F. Lewiner, J.P. Klein, F. Puel, and G. Fevotte. on-line atr ftir measurement of supersaturation during solution crystallization processes. calibration and applications on three solute/solvent systems. *Chemical Engineering Science*, 56(6) :2069–2084, 2001.
- [38] Y. Liu and I.T. Cameron. A new wavelet-based adaptive method for solving population balance equations. *powder technology*, pages 181–188, 2003.
- [39] L Ljung. Asymptotic behavior of the extended kalman filter as a parameter estimator for linear systems. *IEEE Transaction on Automatic Control*, AC-24(1) :36–50, 1979.
- [40] D.G Luenberger. Observers for multivariable systems. *IEEE Transaction on Automatic Control*, AC-11(2) :190–197, 1966.

- [41] D.G Luenberger. An introduction to observers. *IEEE Transaction on Automatic Control*, AC-16(6) :596–602, 1971.
- [42] P. Marchal. Génie de la cristallisation : application à l'acide adipique. *Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy*, 1989.
- [43] A. Mersmann. Fundamentals of crystallization. *crystallization technology handbook*, 2nd ed. 2002.
- [44] A. Mersmann, B. Braun, and M. Löffmann. Prediction of crystallization coefficients of the population balance. *Chemical engineering science*, 57 :4267–4275, 2000.
- [45] M. L. Michelsen and J. Villadsen. A convenient computational procedure for collocation constants. *The Chemical engineering Journal*, 1971.
- [46] M. Nadri, C. Astorga, and H. Hammouri. Continuous-discrete observer for a class of nonlinear systems. *System and Control Letters*, 2000.
- [47] M. Nadri and H. Hammouri. Design of continuous-discrete observer for state affine systems. *Applied Mathematics Letters*, 16 :967–974, 2003.
- [48] J. Nyvlt. Industrial crystallisation from solutions. *Butterworths*, 1971.
- [49] T. Ono, H. J. M. Kramer, J. H. ter Horst, and P. J. Jansens. Process modeling of the polymorphic transformation of l-glutamic acid. *Crystal growth and design*, 4(6) :1161–1167, 2004.
- [50] M. Oullion. Etude de la cristallisation discontinue par spectroscopie atr-ftir in-situ, analyse d'image et modélisation par bilan de population bidimensionnel : Application à la vanilline. *Thèse, Université CLAUDE BERNARD Lyon1*, 1989.
- [51] M. Oullion, G. Fevotte, J.P. Klein, S. Righini, and P. Carvin. Monitoring and modelling batch crystallization of a food ingredient. *16th International Symposium of Industrial Crystallization (ISIC 16), Dresde*, 11-14 september, 2005.
- [52] F. Puel. Bilan de population pour deux tailles caractéristiques des particules : Application a la cristallisation de l'hydroquinone. *Thèse, Université CLAUDE BERNARD Lyon1*, 1994.
- [53] F. Puel, G. Févotte, and J. P. Klein. Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. part 1 : a resolution algorithm based on the method of classes. *Chemical Engineering Science*, 58 :3715–3727, 2003.
- [54] D. Ramkrishna. Population balances. theory and applications to particulate systems in engineering. 2000.

- [55] D. Ramkrishna and A.W. Mohaney. Population balance modeling, promise for the future. *Chemical engineering science*, 57 :595–606, 2002.
- [56] A.D. Randolph and M.A. Larson. Transient and steady-state size distribution in continuous mixed suspension crystallizers. *AIChE journal*, 8 :639–645, 1962.
- [57] J.P. Rawlings, S.M. Miller, and W.R. Witkowski. Model identification and control of solution crystallization process : a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 :1275–1296, 1993.
- [58] S. Rohani. Crystallization kinetics, modeling and control : a review. *Trends in chemical engineering*, 5 :173–193, 1998.
- [59] M. Sibony and J.Cl. Mardon. Approximations et équations différentielles. 1988.
- [60] C. Starbuck, A. Lindemann, L. Wai, J. Wang, P. Fernandez, C. Lindemann, G. Zhou, and Z. Ge. Process optimization of a complex pharmaceutical polymorphic system via in situ raman spectroscopy. *Crystal growth and design*, 2(6) :515–522, 2002.
- [61] J.V. Villadsen and W.E. Stewart. Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chemical engineering Science*, 22 :1483–1501, november 1966.
- [62] J. Worlitschek. Modeling and optimization of batch cooling crystallization. *PhD dissertation, ETH n° 15189*, 2003.
- [63] J. Worlitschek and M. Mazzotti. Model-based optimization of particle size distribution in batch-cooling crystallization of paracetamol. *Crystal growth and design*, 4(5) :891–903, 2004.
- [64] L. X. Yu, R. A. Lionberger, A. S. Raw, R. D’Costa, H. Wu, and Hussain A. S. Applications of process analytical technology to crystallization processes. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56(3) :349–369, 2004.
- [65] K.N. Zoltan and D.B. Richard. Open loop and closed-loop robust optimal control of batch processes using distributional and worst case analysis. *Journal of process control*, pages 411–422, 2004.

Annexe A

Résumé

A.1 Introduction

In batch crystallization as well as in most particulate processes, the CSD (Crystal Size Distribution) influences the quality of the final product. This is particularly important as one considers both application and end-use properties of the crystallized product. However, measuring or estimating the CSD is really difficult and remains an open field of research. Several techniques for the measurement of solute concentration have been used in the past, together with off-line image analysis for the modelling of the time variation of CSD during batch solution crystallizations (e.g. by [8], [16], [53], [57], [58], [63]) However it is important to notice that no online CSD measurements or estimates were available when such modelling studies were published. Indeed, several sensing in situ technologies are actually available which are supposed to yield, at least partially, the CSD during crystallization processes. However, no sensor can really provide accurate measurements of the whole CSD and even the physical significance of the measured sizes turns out to be questionable. For example, it is well known that the in-situ FBRM probe (Focussed Beam Reflected Measurement) does not yield real particle size measurements, but chord length distributions CLD. In order to address this problem.

the aim of the present work is to identify primary nucleation parameter, to design and to test different kinds of on line observer to reconstruct the entire crystal size distribution in the case of simple and polymorphic batch crystallization. These observers are based on both population balance equations and in-situ, In-line partial measurements. And finally to study the controllability of such process.

A.2 Model development

The population balance approach applied to the batch crystallizer yields the following partial differential equation :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial G(x, t)n(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.1})$$

$n(x, t)$ represent the CSD which defines the number of crystals of size x per unit volume of suspension. In this model, only nucleation and growth are considered, agglomeration and breakage are not taken into account. growth kinetic $G(x, t)$ is size dependent. Mc Cabe hypothesis permits the simplification of the growth kinetic which became size independent. The solute concentration balance describing the mass transfer from the liquid to the solid phase is :

$$\frac{dV_t(t)C(t)}{dt} + \frac{dV_T(t)C_s(t)}{dt} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$C(t)$ represents solute concentration, $V_T(t)$ is the suspension volume, the variation of this volume due to the mass transfer is very small, this variation can be neglected. $C_s(t)$ being the solid concentration, it is deduced from the crystal size distribution (CSD) :

$$C_s(t) = \frac{K_v \rho_s}{M_s} \int_0^\infty x^3 n(x, t) dx \quad (\text{A.3})$$

Where K_v is a shape factor, for sphere $K_v = \frac{\pi}{6}$, M_s molecular weight of solid, ρ_s the density of the solid, and $V_t(t)$ is the solution volume (i.e. the continuous phase), which is calculated from the following expression :

$$V_t(t) = V_T(t) \left(1 - \frac{M_s}{\rho_s} C_s(t)\right) \quad (\text{A.4})$$

The crystallizer temperature is described by the energy balance around the jacket wall :

$$\sum_{i=1}^3 C p_i n_i \frac{\partial T_{cr}}{\partial t} = -\Delta H_c V_T \frac{dC_s}{dt} - UA(T_{cr} - T_j) \quad (\text{A.5})$$

The solubility, which refers to the solute concentration under saturated conditions, is assumed to obey Van't Hoff equation :

$$C_{sat}(T) = a_{sat} \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{RT}\right) \quad (\text{A.6})$$

The absolute supersaturation ($C - C_{sat}$) is the driving force of the crystallization process. The overall growth rate, including possible diffusive limitations, is assumed to be represented by the following simple power law. Exponential values of exponent J_2 where generally found to lie between 1 and 2 :

$$G(x, t) = \frac{M_s}{2\rho_s} K_c \eta(x) (C(t) - C_{sat}(t))^{J_2} \quad (\text{A.7})$$

Where K_c represents growth rate coefficient, η represents the effectiveness factor which is the solution of the following equation :

$$\frac{K_c}{K_d(x)} (C - C_{sat})^{g-1} \eta(x) + \eta(x)^{\frac{1}{g}} - 1 = 0 \quad (\text{A.8})$$

$K_d(x)$ represents the mass transfer coefficient and is size dependent :

$$K_d(x) = \frac{D}{x} (2.0 + 0.47 (\frac{x^{\frac{4}{3}} \epsilon^{\frac{1}{3}}}{\nu})^{0.62} (\frac{D_a}{T_R})^{0.17} (\frac{\nu}{D})^{0.36}) \quad (\text{A.9})$$

With :

D : solute diffusivity ($\frac{m^2}{s}$)

ϵ : dissipated energy per unit of suspension mass (W/kg)

ν : cinematic viscosity of the solution ($\frac{m^2}{s}$)

D_a : stirrer diameter (m)

T_R : crystallizer diameter (m)

Analytical solution of equation A.8 is available if g is equal to 1 or 2, a numerical solution can be considered in the other case. B is the result of two competitive nucleation mechanisms. Primary nucleation takes place in the absence of any crystal in the solution :

$$B_1 = a_{N1} \exp\left(\frac{b_{N1}}{\ln^2\left(\frac{C}{C_{sat}}\right)}\right) \quad (\text{A.10})$$

And secondary nucleation, which may occur at lower supersaturation level, is favored by the presence of solid in suspension (i.e. added in the crystallizer through seeding or generated through primary nucleation) :

$$B_2 = a_{N2} M_T^i (C - C_{sat})^j \quad (\text{A.11})$$

a_{N1} is the primary nucleation parameter requiring to be identified on line , a_{N2} and b_{N1} are constants and M_T is the crystal mass in the solution. The boundary condition for equation (1) is usually set as follows, where only crystal nuclei of critical size x^* are

assumed to grow :

$$n(x_1, t) = \frac{B(x_1, t)}{G(x_1, t)} \simeq \frac{B(t)}{G(x_1, t)} \quad (\text{A.12})$$

A.3 Discretization of the PBE "Population Balance Equation"

Finite difference method is applied in the current study for the discretization of the PBEs. This choice is motivated by the structure obtained by this method which corresponds exactly to the observer one. Indeed, the state matrix involved exhibits tri-diagonal form. Moreover, the method concurs with the physical behavior of the system. In the general case (using A.1), the resulting system takes the following form :

$$\begin{cases} \dot{n}_x = \frac{1}{\Delta x} A A_G(t) n_x \\ y = C n_x \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

$$\text{with : } n_x = \begin{pmatrix} n_{x_1} \\ n_{x_2} \\ \vdots \\ n_{x_{N-1}} \\ n_{x_N} \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, A_G(t) = \begin{pmatrix} G(x_1, t) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & G(x_N, t) \end{pmatrix},$$

Using the McCabe hypothesis, $A_G(t) = G(t)$ where $G(t)$ is a growth rate size independent (the same growth rate for all of the crystal sizes). The system resulting from the discretization turns out to be :

$$\begin{cases} \dot{n}_x = \alpha(t) A n_x \\ y = C n_x \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

With :

$$\alpha(t) = \frac{G(t)}{\Delta x} \quad (\text{A.15})$$

In the case of dissolution :

$$\alpha(t) = -\frac{D(t)}{\Delta x} \quad (\text{A.16})$$

A.4 Estimation of crystal size distribution

A.4.1 continuous high gain observer

case of batch crystallization process

Identification of primary nucleation parameter a_{N1} : *Mechanistic modelling of primary homogeneous nucleation was reported by many authors, and complex models were proposed for both parameters. However, industrial and laboratory practices clearly show that the reported nucleation models cannot be considered as fully predictive. A good illustration of this problem lies in the fact that, despite reproducible operating conditions, it is very frequent to observe batch-to-batch varying nucleation temperatures related to irreproducible occurrence of the primary nucleation. The resulting variations of nucleation supersaturation, conjugated with the highly non linear features of the nucleation kinetics induce dramatic batch-to-batch changes of the particle number. As far as CSD modelling and estimation is concerned, it would therefore be illusory to rely on constant nucleation parameter values. In the following approach, it is assumed that a_{N1} is a highly uncertain parameter while b_{N1} is assumed constant, with possible differences with respect to the simulated "true" value. A Levenberg-Marquardt algorithm was used to perform such identification, it is based on the minimization of the following quadratic error criterion :*

$$J(\eta) = \sum_{i=1}^N (y_m(t_i) - y(t_i, \eta))^2 = \sum_{i=1}^N (e_i(\eta))^2 \quad (\text{A.17})$$

η represents the parameters vector to be identified. The identification is performed on adequate sliding horizon of points.

Using Mc Cabe hypothesis, the system A.14 has the following form :

$$\begin{cases} \dot{z} = f(z, t) \\ y = h(x) = Cx \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

With $z \in \mathbb{R}^N$, $y \in \mathbb{R}^m$

Our system is clearly observable due to its triangular form. For the conception of high gain observer for this system, the following assumptions must be verified :

The time varying in A.14 is positive :

$$\exists \gamma, \xi \text{ with } 0 < \gamma \leq \xi, \forall t \leq 0 : \gamma \leq \alpha(t) \leq \xi$$

In the case of continuous measurements, a candidate exponential observer for this system is given by [14] and [22] :

$$\begin{cases} \dot{\hat{z}}(t) = \alpha(t)A\hat{z}(t) - \alpha(t)S_\theta^{-1}C^T(C\hat{z}(t) - Y(t)) \\ \dot{S}_\theta(t) = -\theta S_\theta(t) - A^T S_\theta(t) - S_\theta(t)A + C^T C \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

If $\alpha(t)$ is negative for all the time, it implies the change of the correction term sign :

$$\dot{\hat{z}}(t) = \alpha(t)A(t)\hat{z}(t) + \alpha(t)S_\theta^{-1}C^T(C\hat{z}(t) - Y(t)) \quad (\text{A.20})$$

case of polymorphism with two crystalline forms

In the case of polymorphism with two crystalline forms, clear solution is prepared, the two forms are undersaturated. The solution is cooled, nuclei of the stable form are generated, but the supersaturation is still high. The cooling of the solution continues, and a nuclei of the metastable form are produced. The production of the stable and metastable nuclei yields a decrease of the solute concentration. The decrease of the temperature generates more supersaturation, and thus, a growth of the two forms. The process behavior for the metastable form changes when the solubility curve crosses the metastable curve. A dissolution phase begins for this form, and the polymorphic fraction for the metastable form decreases. At the same time, the growth of stable form continues until the consumption of the solute concentration.

Models of the two crystalline forms could be considered as independent ones. Despite solute concentration balance which depends on the two solid concentrations :

$$\frac{dV_t(t)C(t)}{dt} + \frac{dV_T(t)C_{S1}(t)}{dt} + \frac{dV_T(t)C_{S2}(t)}{dt} = 0 \quad (\text{A.21})$$

The polymorphic fraction is obtained with Raman spectroscopy in [49]. In other words,

the two solid concentrations are measurable.

Because of the under saturated state of one of the two crystalline forms, the expression of the observer of each form is the following one :

$$\begin{cases} \dot{\hat{n}}_{x_{fi}} = \alpha_{fi}(t)A_{diff}\hat{n}_{x_{fi}} - \alpha_{fi}(t)S_{\theta_{fi}}^{-1}C_{i_{fi}}^T(C_{i_{fi}}\hat{n}_{x_{fi}} - y_{i_{fi}}) \\ \dot{S}_{\theta_{fi}} = -\theta_{fi}S_{\theta_{fi}} - A_{diff}^T S_{\theta_{fi}} - S_{\theta_{fi}}A_{diff} + C_{i_{fi}}^T C_{i_{fi}} \end{cases} \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.22})$$

With :

$$\alpha(t)_{fi} = \frac{W_i G_{fi}(t) + (1 - W_i) D_{fi}(t)}{\Delta x} \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.23})$$

Where W_i ($i = 1, 2$) are two boolean variables. The form i is supersaturated in when $W_i = 0$ and undersaturated in the case of $W_i = 1$.

A.4.2 continuous-discrete high gain observer for batch crystallization process

Considering now that the measurements of the system A.18 are given at periodic intervals, i.e. $y(t_k) = Cx(t_k)$, a continuous discrete observer algorithm was proposed by [12].

The principle of this observer is the following :

For measurements at time $t_k = kT_e$ where T_e is sampling time period. an observation can be made at this same time, based on two steps :

1) a prediction step for $t \in [t_k, t_{k+1}[$

$$\begin{cases} \dot{\hat{z}}(t) = \alpha(t)A\hat{z}(t) \\ \dot{S}_{\theta}(t) = -\theta S_{\theta}(t) - A^T S_{\theta}(t) - S_{\theta}(t)A \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

In this step, there is no correction term. So the estimator is a copy of model. 2) a correction step at $t = t_{k+1}$

$$\begin{cases} S(t_{k+1}) = S(t_{k+1}^-) + T_s C^T C \\ \hat{z}(t_{k+1}) = \hat{z}(t_{k+1}^-) - k_1 \alpha(t) S_{t_{k+1}}^{-1} C^T (Cz(t_{k+1}^-) - Y(t_{k+1})) \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

In the second step, correction term is given explicitly. $S(t)$ is a time varying symmetric positive definite matrix, and k is a fixed tuning parameter. The expression (t_{k+1}^-) represents the limit value of a variable at time t_{k+1} :

$$S(t_{k+1}^-) = \lim_{t \rightarrow t_{k+1}^-} S(t) \quad (\text{A.26})$$

In [12], it was shown that this observer converges exponentially for T_s small enough and $\theta \in [\theta_0, \theta_1]$, where θ_0 and θ_1 are two positive constants.

A.5 Observer in the case of size dependent growth

The population balance equation of a model of batch crystallization process with growth size depending is described in the equation A.1. Using the discretization result in A.13, a Kalman type observer was applied in order to estimate the CSD :

$$\begin{cases} \dot{\hat{n}}_x = A_2(u, t)\hat{n}_x - S_\theta^{-1}C_2^T(C_2\hat{n}_x - y_2), \\ \dot{S}_\theta(t) = -\theta S_\theta(t) - A_2^T(u, t)S_\theta(t) - S_\theta(t)A_2(u, t) + C_2^T C_2 \end{cases} \quad (\text{A.27})$$

With :

$$A_2(u, t) = \frac{1}{\Delta x} A_{diff} A_G(u, t)$$

A.6 simulation results

In this section, only simulation results of the the last observer will be shown. This observer concerns the model on batch crystallization process with size dependent growth. The simulation results of the others observers give a satisfactory results as well as this ones.

The simulation results concern a batch crystallization with unseeded initial solution. States number reduction and also CSD estimation. This simulation was performed using a concentration measurement with added noise of about (± 2 percents), a reasonable choice because of the range of concentration values ($0 - 1500$) $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$. The solubility curve (C_{sat} and the solute concentration profile during the crystallization are presented in the figure A.1.

When the supersaturation involved by the temperature decrease became enough important, nuclei which are produced by the primary nucleation grow. Temperature increases in

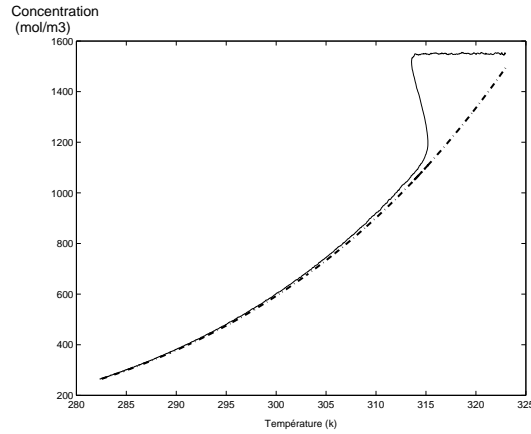


FIG. A.1 – solubility and solute concentration versus temperature

this time interval because the crystal growth is exothermic. The secondary nucleation also takes place because of crystal presence. A simulation problem due to noise appears when the supersaturation becomes small, certain noisy solute measurements are lower than the concentration at saturation (C_{sat}). This error introduces a completely change of the model (from growth kinetic to dissolution kinetic). Knowing the process behavior, this error is set equal to zero.

The significant time interval where an important production of nuclei occurs is presented in figure A.2. The generation of nuclei in the remaining time interval is less important. Sampling period is equal to 2 seconds. This period is small because of fast system dynamic. A greatest sampling period yields important estimation error.

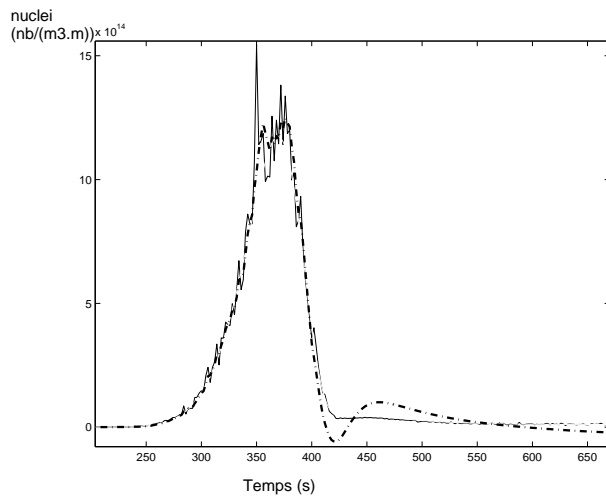


FIG. A.2 – germ number (nuclei)

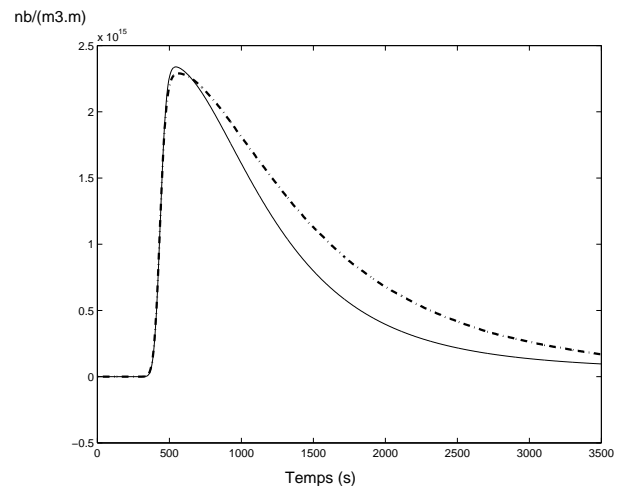


FIG. A.3 – 19th model crystal size and equivalent 10th observer crystal size

*The 10th and the 19th observer crystals corresponds respectively to the $(1 + 9 * \text{ratio} = 19\text{th})$ model crystal ($19\mu\text{m}$). Their evolution with time is presented in figure A.3. It is shown that this crystal size is estimated with acceptable precision. The choice of such crystal size was arbitrary, the other crystal sizes exhibits the same estimation accuracy.*

The two 3D figures A.4 and A.5 represent the growth size dependent for model and observer. These tow figures show that the assumption yield by Mc Cabe hypothesis neglect important difference in growth kinetic for small and large crystals. In fact, growth for small crystal is about 10 to 20 times greater than the growth for large crystals. It justifies the use of this more complex model. The figure A.5 represents the growth kinetic for the observer, it was computed using noised solute concentration.

The last two 3D figures A.6 and A.7 represent respectively the model CSD and its estimation. An error estimation can be seen, it is justified by the huge number of estimated variable.

Croissance pour le modèle (m/s)

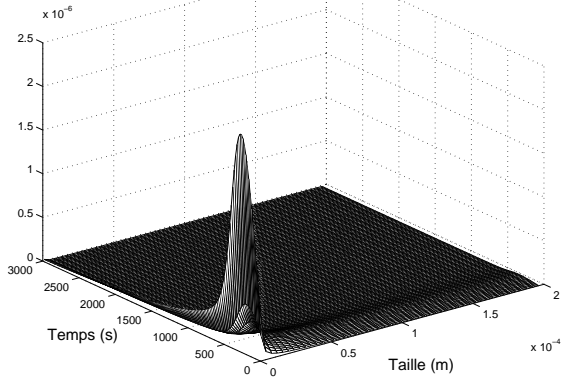


FIG. A.4 – growth size dependent for the model

Croissance pour l'observateur (m/s)

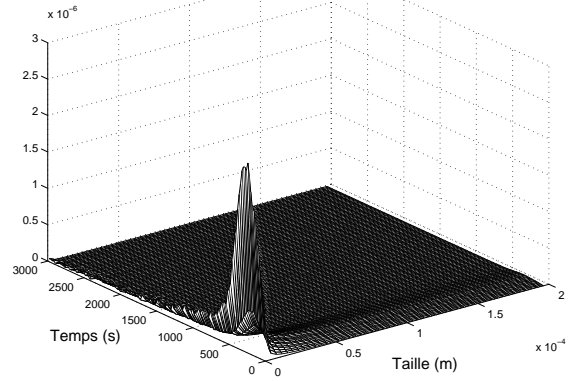


FIG. A.5 – growth size dependent for the observer

DTC (nb/(m3.m))

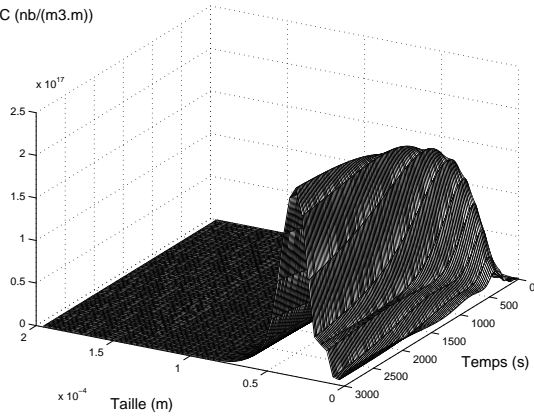


FIG. A.6 – model CSD

DTC estimée (nb/(m3.m))

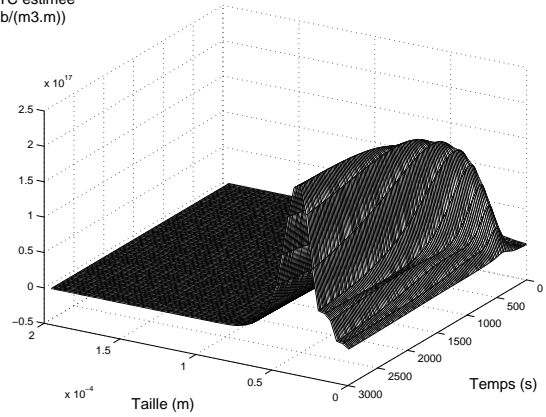


FIG. A.7 – Observer CSD