

Université  
de Toulouse

# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Mathématiques appliquées

---

Présentée et soutenue par

Amira RACHAH

le : 29 septembre 2014

Titre :

Modélisation mathématique, simulation et contrôle de  
processus de cristallisation

---

École doctorale :

Mathématiques, Informatique et Télécommunications de Toulouse (MITT)

Unité de recherche :

Institut de Mathématiques de Toulouse (UMR 5219)

---

**Directeurs de thèse :**

M. Dominikus Noll	Professeur	Université de Toulouse III Paul Sabatier
Mme Fabienne Espitalier	Professeur	École des Mines d'Albi

**Rapporteurs :**

Mme Katja Mombaur	Professeur	Ruprecht Karls Universität Heidelberg
M. Sebastian Sager	Professeur	Otto von Guericke Universität Magdeburg

**Examineurs :**

M. Alain Gaunand	Professeur	Mines ParisTech
M. Fabien Baillon	Maître de conférence	École des Mines d'Albi



## Résumé

Ce travail est dédié à la modélisation mathématique des processus de cristallisation afin de les simuler, les optimiser et les commander. Dans un premier temps, nous présentons les principes de la modélisation, les notions fondamentales de la cristallisation et l'exploitation numérique des modèles de cristallisation. Dans un second temps, nous traitons le modèle mathématique de cristallisation du  $KCl$  avec dissolution des fines et classification du produit dans un cristalliseur continu. Ce modèle est décrit par une équation aux dérivées partielles hyperbolique couplée avec une équation intégral-différentielle. Sur un plan théorique, nous prouvons l'existence et l'unicité de solution du modèle, en utilisant les courbes caractéristiques et le principe du point fixe de Banach. Par ailleurs, nous présentons une simulation numérique du modèle. Dans un troisième temps, nous développons le modèle mathématique de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté dans un cristalliseur semi-continu. Ensuite, nous passons à l'étude d'existence et d'unicité globale de solution du modèle établi. Enfin, nous présentons une étude de contrôle optimal dans le cas de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en utilisant les solveurs ACADO et PSOPT en calculant les profils optimaux de remplissage et de refroidissement. L'objectif est de conférer au produit synthétisé les spécifications voulues afin que le produit soit conforme aux cahiers de charge de l'industrie.

MOTS-CLÉS : Cristallisation, modélisation et simulation numérique, bilan de population, existence et unicité, courbes caractéristiques, maximum d'entropie, optimisation, contrôle optimal.

---

## Abstract

In this thesis we are concerned with the mathematical modeling of crystallization processes in order to understand, simulate, optimize and control them. We first present the principles of modeling, the fundamentals of crystallization and the numerical exploitation of models of crystallization. We then discuss exemplary a mathematical model of crystallization of KCl in continuous operational mode with dissolution of fines and product classification. This model is described by a hyperbolic partial differential equation coupled with an integro-differential equation. To justify the theoretical model, we prove existence and uniqueness of solutions using the method of characteristics and the Banach fixed-point theorem. We then present numerical simulations of the studied processes. In a third part of the thesis we develop and present a mathematical model of solvated crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate in semi-batch operational mode. We justify the model by proving global existence and uniqueness of solutions. Finally, we study the optimal control of crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate in semi-batch mode using the solvers ACADO and PSOPT. Optimal cooling and filling strategies are computed in order to enhance the properties of the solid.

KEY-WORDS: Crystallization, modeling and numerical simulation, population balance, existence and uniqueness, characteristic curves, maximum entropy, optimization, optimal control.

# Remerciements

---

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse Dominikus Noll et Fabienne Espitalier, sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. Je tiens également à les remercier pour la confiance et la sympathie dont ils m'ont témoignées au cours des années de thèse. Merci de m'avoir guidé et encouragé tout au long de cette thèse.

J'exprime ma sincère gratitude à Katja Mombaur et à Sebastian Sager, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie pour le temps passé à la lecture de mes travaux et à la rédaction des rapports, pour l'intérêt porté à mon travail et pour leurs précieuses remarques. Je tiens aussi à remercier Alain Gaunand et Fabien Baillon qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse.

J'adresse mes profonds remerciements à Sophie Jan, pour m'avoir soutenu et pour ses conseils.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe MIP de l'Institut de Mathématiques de Toulouse et les membres de centre RAPSODEE de l'École des Mines d'Albi qui rendent l'ambiance vraiment conviviale et détendue. Je remercie tous les collègues et amis : Catherine, Martine, Nouria, Karima, Zohra, Janani, Aude, Nicolas, Rachel, Elissar, Hai Yen et Laleh.

Je remercie la direction, le corps administratif et technique ainsi que les membres de l'UPS que j'ai côtoyés et qui ont fait preuve de gentillesse et de sympathie à mon égard. Tous mes remerciements se portent enfin sur ma mère, ma soeur, mes frères, mon beau frère, mes nièces et mes neveux pour leur amour et leur soutien. Merci à toutes les personnes que je n'ai pas citées mais qui, je l'espère, se reconnaîtront dans ces quelques lignes.

Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de mon père qui nous a quitté voilà seize ans. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.



# Table des matières

---

Introduction générale	1
<b>1 Contexte et positionnement de la problématique</b>	<b>3</b>
1.1 La modélisation et la cristallisation . . . . .	4
1.1.1 Principes de la modélisation . . . . .	4
1.1.2 Modélisation dans le cadre de la cristallisation . . . . .	5
1.2 Théorie et modélisation des mécanismes de cristallisation . . . . .	7
1.2.1 Notions fondamentales . . . . .	7
1.2.2 Dynamique de la cristallisation . . . . .	9
1.2.3 Bilans de base du processus de cristallisation . . . . .	14
1.3 Exploitation numérique du modèle de cristallisation . . . . .	17
1.3.1 Méthode des moments . . . . .	18
1.3.2 Méthodes numériques directes . . . . .	19
1.3.3 Méthodes globales . . . . .	21
1.4 Modèle de cristallisation en mode continu avec dissolution des fines et classification de produit . . . . .	23
1.4.1 Modèle de cristallisation du chlorure de potassium . . . . .	23
1.4.2 Étude mathématique de modèle . . . . .	24
1.5 Modèle de cristallisation de $\alpha$ -lactose monohydraté . . . . .	26
1.5.1 Description expérimentale du processus . . . . .	27
1.5.2 Modèle dynamique du processus . . . . .	28
1.6 Contrôle optimal de cristallisation solvatée en mode semi-continu . . . . .	28
1.6.1 Généralités sur le contrôle des cristallisoirs . . . . .	28
1.6.2 Généralités sur le contrôle optimal . . . . .	29
1.6.3 Méthodes numériques en contrôle optimal . . . . .	31
1.6.4 Techniques de reconstruction de distribution de taille de particules . . . . .	32

---

<b>2</b>	<b>Étude mathématique et simulation d'une cristallisation en mode continu</b>	<b>39</b>
2.1	Étude mathématique . . . . .	39
2.2	Simulation numérique complémentaire . . . . .	66
2.2.1	Simulation d'un cristalliseur continu (MSMPR) . . . . .	66
2.2.2	Régimes permanent et transitoire d'un cristalliseur continu avec classification et dissolution des fines . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Étude mathématique de la cristallisation du <math>\alpha</math>-lactose monohydraté en mode semi-continu</b>	<b>75</b>
<b>4</b>	<b>Contrôle optimal de la cristallisation du <math>\alpha</math>-lactose monohydraté</b>	<b>99</b>
4.1	Contrôle de la cristallisation du $\alpha$ -lactose monohydraté . . . . .	100
4.2	Problèmes de contrôle complémentaires . . . . .	123
4.2.1	Introduction . . . . .	123
4.2.2	Étude de l'influence de la température et du débit d'alimentation . . . . .	123
	<b>Conclusion générale</b>	<b>129</b>
<b>A</b>	<b>Identification de cinétiques de cristallisation de <math>\alpha</math>-lactose monohydraté</b>	<b>133</b>
A.1	Introduction . . . . .	133
A.2	Description des essais expérimentaux . . . . .	133
A.2.1	Matériel utilisé . . . . .	133
A.2.2	Mode opératoire de l'essai expérimental . . . . .	134
A.3	Identification des paramètres de nucléation et de croissance . . . . .	135
<b>B</b>	<b>Bilan d'énergie</b>	<b>143</b>
B.1	Température du cristalliseur . . . . .	143
B.2	Identification des paramètres du bilan d'énergie . . . . .	146
	<b>Liste des symboles</b>	<b>149</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>153</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>157</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>159</b>

# Introduction générale

---

La cristallisation est un procédé très présent dans différents domaines industriels comme la pharmacie, l'agro-alimentaire ou la chimie fine. Dans le but d'obtenir des produits aptes à satisfaire les besoins de l'industrie, un grand intérêt est porté de plus en plus à l'étude de ce processus afin de le maîtriser. La représentation mathématique des phénomènes se déroulant durant ce processus est devenue primordiale. L'objectif de cette représentation est l'obtention d'un modèle dynamique fiable qui décrit le processus réel. Le modèle obtenu sera utilisé pour appliquer des stratégies de contrôle afin de conférer au produit synthétisé les spécifications voulues. L'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à la modélisation mathématique de processus afin de le simuler, l'optimiser et le commander.

Dans ce travail, nous présentons les principes de base de modélisation mathématique d'une opération de cristallisation. Ensuite, nous utilisons la représentation mathématique du processus réel pour le modéliser en divers modes. Le modèle établi est utilisé pour contrôler le processus.

Ce manuscrit est structuré comme suit :

Dans le chapitre 1, nous présentons les principes de la modélisation mathématique et les notions fondamentales pour l'étude d'une opération de cristallisation. Ensuite nous traitons le contexte de travail des études suivantes :

- La modélisation de la cristallisation avec dissolution des fines et classification du produit en mode continu.
- La modélisation de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi-continu.
- L'étude de contrôle optimal de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté.

Le chapitre 2 expose dans une première partie la modélisation de la cristallisation du chlorure de potassium avec dissolution des fines et classification du produit en mode continu. La deuxième partie présente une étude mathématique théorique de l'existence et de l'unicité de solution globale du modèle établi. Dans cette étude, nous utilisons la théorie du point fixe et les courbes caractéristiques. Dans une troisième partie, une étude numérique présente la validation du modèle dynamique qui décrit le processus réel.

---

Nous présentons dans le chapitre 3 dans un premier temps la modélisation mathématique de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi-continu. Dans un second temps, une étude mathématique de l'existence et de l'unicité de solution globale du modèle montre sa validité. Cette étude est basée sur les courbes caractéristiques pour appliquer la théorie du point fixe.

Grâce au modèle obtenu pour la cristallisation du  $\alpha$ -lactose, une étude de contrôle du processus est réalisée dans le chapitre 4. L'objectif du contrôle de processus est de produire une masse voulue dans un intervalle de taille donné. Nous utilisons dans cette étude l'approche de maximum d'entropie pour construire une distribution de taille de particules. Dans la partie de résolution numérique, nous utilisons deux logiciels de contrôle optimal ACADO et PSOPT qui utilisent deux méthodes numériques différentes : la méthode directe « multi-tirs » et la méthode directe de collocation. Dans une partie complémentaire, nous appliquons différentes stratégies de contrôle au processus, afin d'obtenir des cristaux conformes aux exigences industrielles.

Les chapitres 2, 3 et 4 sont présentés sous forme d'article. Des compléments sont apportés en fin des chapitres 2 et 4.

---

# Contexte et positionnement de la problématique

---

## Sommaire

---

1.1	La modélisation et la cristallisation . . . . .	4
1.2	Théorie et modélisation des mécanismes de cristallisation . . . . .	7
1.3	Exploitation numérique du modèle de cristallisation . . . . .	17
1.4	Modèle de cristallisation en mode continu avec dissolution des fines et classification de produit . . . . .	23
1.5	Modèle de cristallisation de $\alpha$ -lactose monohydraté . . . . .	26
1.6	Contrôle optimal de cristallisation solvatée en mode semi-continu . . . . .	28

---

Ce chapitre a pour objectif de présenter les principes de la modélisation, les notions fondamentales de la cristallisation et l'exploitation numérique d'un modèle de cristallisation. Dans une première partie, une description des principes de base de la modélisation, suivie de la formulation de ces principes pour modéliser un processus de cristallisation est présentée. La deuxième partie porte principalement sur les notions de base de la cristallisation et les principaux mécanismes physiques qui interviennent lors de ce processus. La troisième partie donne l'état de l'art sur l'exploitation par des méthodes numériques de modèles de cristallisation. La quatrième partie a pour objectif de décrire la méthode de démonstration d'existence et d'unicité de solution du modèle de la cristallisation du KCl en mode continu avec dissolution des fines et classification de produit. Les cinquième et sixième partie, donnent un état de l'art respectivement sur la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté et sur le contrôle optimal de sa cristallisation. Les quatrième, cinquième et sixième partie traitent respectivement les contextes de travail des chapitres 2, 3 et 4.

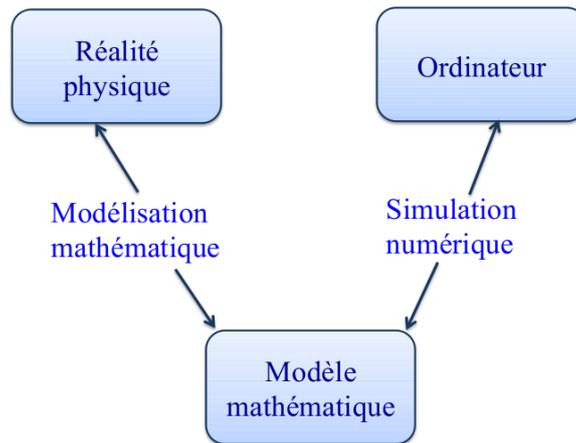


Fig. 1.1: La modélisation et la simulation

## 1.1 La modélisation et la cristallisation

### 1.1.1 Principes de la modélisation

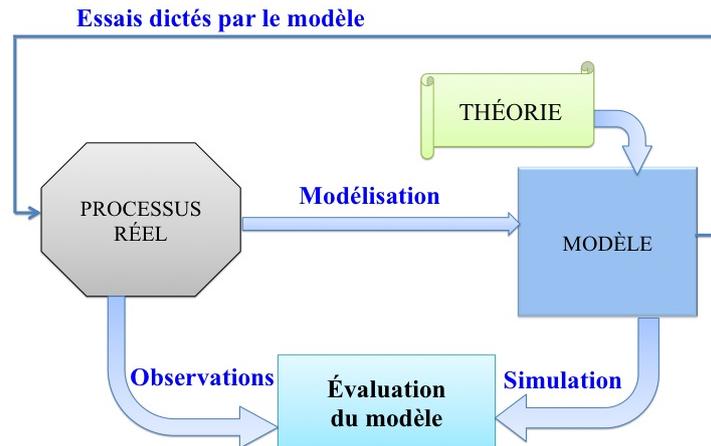
Avant de traiter le sujet de la cristallisation, on présente dans cette section les principes de base de la modélisation mathématique et de la simulation numérique qui ont connu un grand essor ces dernières décennies dans différents domaines industriels. La modélisation consiste à décrire une réalité physique par des modèles abstraits accessibles à l'analyse et au calcul. La notion de modèle peut être définie comme (Allaire (ALLAIRE, 2005), Zeigler (ZEIGLER, 1976), LePages (LE PAGES, 1996) et Jolivet (JOLIVET et PAVÉ, 1993)) : « *une représentation condensée d'un phénomène réel, c'est aussi un moyen de mettre en évidence les caractéristiques clés de l'objet d'étude* » (ZEIGLER, 1976) ou « *l'objet concret par lequel passe la confrontation théorie-expérience* » (JOLIVET et PAVÉ, 1993).

L'outil d'obtention d'un modèle qui décrit une expérience réelle est la représentation sous forme mathématique des phénomènes qui se déroulent durant l'expérience. Le principe de base de cette représentation mathématique est la théorie. D'où, la modélisation, l'expérimentation et la théorie sont trois pivots indissociables. L'expérience est le plus souvent à la base des découvertes qui motivent l'effort de modélisation et la théorie est indispensable à la cohérence des modèles (LE PAGES, 1996 ; ZEIGLER, 2013a,b).

Le processus d'utilisation pratique d'un modèle mathématique s'appelle la simulation. Lorsque ce processus se focalise sur un calcul de solution de modèle qui décrit une expérience, par un ordinateur, on parle d'une simulation numérique de l'expérience (voir figure (1.1)). Ce processus, selon Meyer, correspond à « *la mise en œuvre d'un ensemble de techniques informatiques et mathématiques permettant de réaliser et d'analyser diverses expériences effectuées sur un modèle de ce système au moyen d'un ordinateur* » (LE PAGES, 1996 ; MEYER, CIERS et CHAHUNEAU, 1979).

Dans différentes applications industrielles, un grand intérêt est porté à la modéli-

sation afin d'obtenir un modèle dynamique le plus fiable et le plus précis possible qui décrive au mieux la réalité d'un procédé. Plus la précision du modèle est importante, plus la prédiction d'évolution d'un procédé est proche de la réalité. En effet, grâce à un modèle fiable et précis, on peut prédire l'évolution des propriétés d'un produit au cours de sa fabrication. La fiabilité et la précision se basent sur les résultats d'évaluation du modèle dont la construction se fonde sur la théorie (voir figure (1.2)). Cette évaluation se base sur l'adéquation entre l'observation directe du procédé réel et les résultats calculés en sortie du modèle (DYM, 2004 ; VELTEN, 2009). Pour de



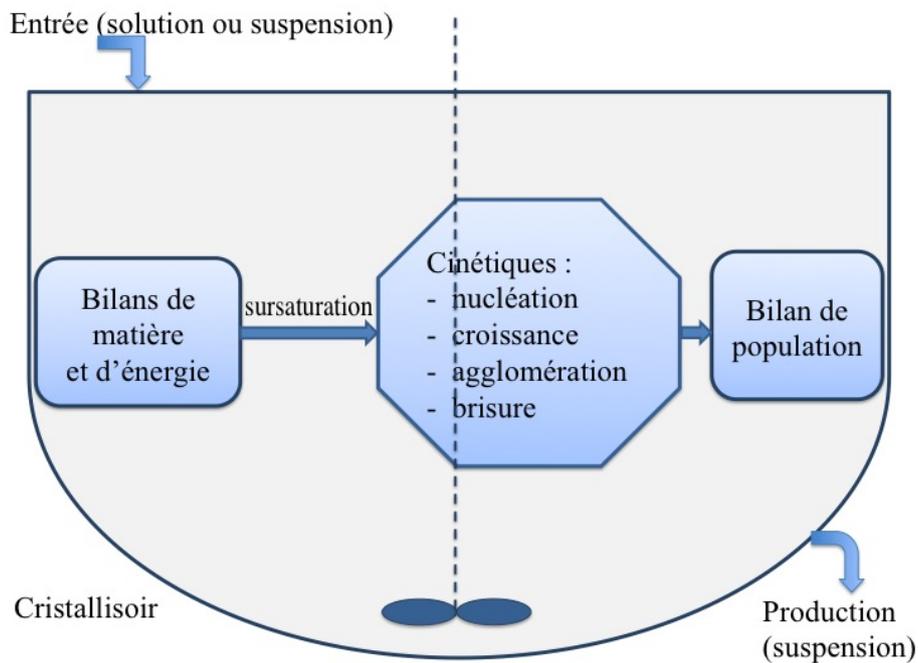
**Fig. 1.2:** La modélisation et la simulation d'un procédé réel (DROGOU, 1993)

plus amples détails et applications, on peut citer les références suivantes : Heinz (HEINZ, 2011), Mombaur et Karsten (MOMBAUR et KARSTEN, 2013), Ovrutsky (OVRUTSKY, PROKHODA et RASSHCHUPKYNA, 2014), Aris (ARIS, 1999), Bris (BRIS, 2005) et Giordano (GIORDANO, W. P. FOX et HORTON, 2013).

### 1.1.2 Modélisation dans le cadre de la cristallisation

La cristallisation est un processus primordial dans différents domaines industriels. Cette opération consiste à isoler un produit en solution pour le récupérer sous forme solide. Elle intervient dans divers processus industriels comme en pharmacie, en chimie fine, ou en production agro-alimentaire. L'objectif du processus est de conférer au solide synthétisé les spécifications voulues (distribution de taille de cristaux, structure cristalline, faciés, ...). Afin de maîtriser ce procédé et d'améliorer le produit final, un grand intérêt est porté à l'étude du processus et des phénomènes qui y interviennent. La représentation sous forme mathématique de ces phénomènes se déroulant durant l'opération nous permet d'obtenir le modèle de processus réel (CORSANO et al., 2009 ; OVRUTSKY, PROKHODA et RASSHCHUPKYNA, 2014). Grâce à ce modèle, on peut ajuster le comportement du processus dans le but d'obtenir des produits conformes aux cahiers des charges et aux exigences industrielles.

La cristallisation est un processus complexe qui inclut plusieurs phénomènes comme la nucléation, la croissance, l'agglomération et la brisure. Le développement du modèle mathématique qui décrit parfaitement ce qui se passe durant l'opération est très important, mais délicat. Par ailleurs, il n'y a pas de modèle général qui décrit toutes les opérations de cristallisation. En effet, l'obtention du modèle dépend du type de création de la force motrice du processus, de son mode de fonctionnement et du type de réacteur (GIORDANO, W. P. FOX et HORTON, 2013 ; YANG, 2013). Les principes qui sont primordiaux pour un modèle de cristallisation se basent sur : des équations algébriques (qui décrivent les phénomènes de nucléation, de croissance, de brisure et d'agglomération), des équations différentielles ordinaires (qui décrivent les bilans de matière et le bilan d'énergie) et une équation aux dérivées partielles (qui décrit le bilan de population des cristaux) (BECKMANN, 2013 ; JONES, 2002). La figure (1.3) présente un schéma simplifié du cristalliseur.



**Fig. 1.3:** Modèle de cristalliseur

L'utilisation pratique de ce modèle se base sur des approches numériques permettant de trouver une approximation numérique de la solution du modèle et de prédire l'évolution de ce qui se passe dans le cristalliseur durant le procédé de cristallisation. L'exploitation numérique du modèle sera détaillée dans la troisième section de ce chapitre.

Afin d'obtenir le modèle le plus fiable et le plus précis possible, il est primordial d'étudier et de comprendre la théorie des phénomènes qui se déroulent durant l'opération de cristallisation afin de les modéliser et d'obtenir un modèle qui décrive le processus. C'est ce que nous allons étudier dans la section suivante.

## 1.2 Théorie et modélisation des mécanismes de cristallisation

La cristallisation est un processus de transfert de matière de l'état liquide vers l'état solide. Cette opération s'effectue en plusieurs étapes successives si le milieu est sursaturé. Elle débute par la nucléation qui permet l'apparition des cristaux dont la taille augmente durant la croissance. Ces cristaux peuvent subir d'autres phénomènes tels que l'agglomération et la brisure (figure (1.4)). Il existe trois types de cristallisation : la cristallisation à partir d'une phase vapeur, la cristallisation à partir d'un milieu fondu et la cristallisation à partir d'une phase liquide. Les mécanismes fondamentaux de ces trois types sont similaires (KLEIN, BOISTELLE et DUGUA, 1994; PUEL, VEESLER et MANGIN, 2005). Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement à la cristallisation à partir d'une phase liquide.

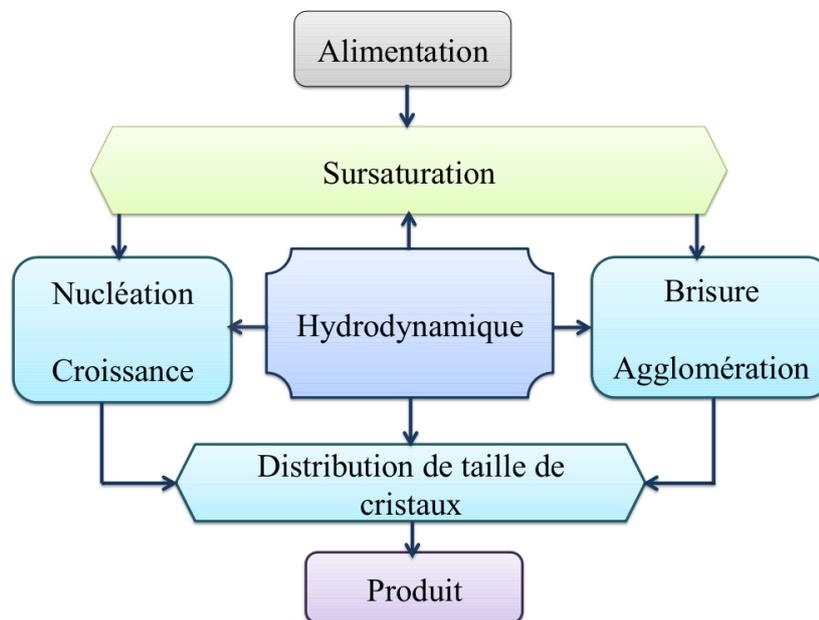


Fig. 1.4: Les mécanismes de cristallisation

### 1.2.1 Notions fondamentales

#### **Solubilité**

Une solution est définie comme étant un mélange homogène de deux ou plusieurs composés à l'état gazeux, liquide ou solide. Dans le cas de solution liquide, les constituants de la solution sont appelés soluté ou solvant, le composant en excès (molaire) est appelé solvant et le composant le plus dilué appelé soluté (c'est le composant à cristalliser) (TAULELLE, 2007).

La solubilité d'un soluté est la quantité maximale d'un solide qui peut être solubilisée dans un solvant. La solubilité est souvent une fonction croissante de la température. Des cristaux A en suspension dans une solution ayant une concentration

en soluté A inférieure à la solubilité de A se dissolvent. Une solution est en équilibre avec la phase solide d'un soluté lorsque sa concentration atteint la concentration maximale  $c_s$  : elle est dite saturée. Une solution ayant une concentration en soluté supérieure à sa solubilité n'est pas à l'équilibre. Cette solution est dite sursaturée. Elle aura tendance à évacuer l'excédent de soluté sous forme solide (LAURET, 1998 ; MERSMANN, 2001 ; J. W MULLIN, 2009).

### Sursaturation

La sursaturation est une condition nécessaire pour que la cristallisation se réalise. Elle représente un état instable où la concentration du soluté est plus élevée que la solubilité  $c_s$  ; cet écart induit la force motrice de la cristallisation. Cette force motrice permet de former des petits cristaux (TAVARE, 1995). Du point de vue thermodynamique, la force motrice de la cristallisation s'exprime par la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu_i = \mu_i^{\text{solution}} - \mu_i^{\text{cristal}}$  entre la solution et le cristal. Le potentiel chimique  $\mu$ , est défini par

$$\mu_i = \mu_i^{\text{std}} + RT \ln a_i \quad (1.2.1)$$

où  $\mu_i^{\text{std}}$  est le potentiel chimique standard ( $J.mol^{-1}$ ),  $T$  est la température ( $K$ ),  $R$  est la constante de gaz ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $a_i$  est l'activité thermodynamique de soluté  $i$ . La force motrice de cristallisation est donc défini par :

$$\Delta\mu_i = RT \ln\left(\frac{a_i}{a_i^*}\right) = RT \ln S_i \quad (1.2.2)$$

$$= RT \ln\left(\frac{\gamma_i c_i}{\gamma_i^* c_{i,s}}\right), \quad (1.2.3)$$

avec  $a_i^*$  est l'activité thermodynamique du soluté à l'équilibre,  $S_i$  est le rapport de sursaturation,  $c_i$  est la concentration du soluté,  $c_{i,s}$  est la concentration du soluté à l'équilibre,  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité du soluté et  $\gamma_i^*$  est le coefficient d'activité du soluté à l'équilibre. En cristallisation à faible sursaturation,  $\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} \rightarrow 1$  ce qui implique que  $\Delta\mu_i$  peut s'écrire  $RT \ln\left(\frac{c_i}{c_{i,s}}\right)$ . La cristallisation pourra se produire lorsque  $\Delta\mu_i > 0$  (WOLF, 2007).

La force motrice est souvent exprimée par différentes expressions de sursaturation : (avec toujours l'hypothèse  $\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} \rightarrow 1$ )

- Sursaturation absolue :

$$\Delta c_i = c_i - c_{i,s}, \quad (1.2.4)$$

- Sursaturation relative :

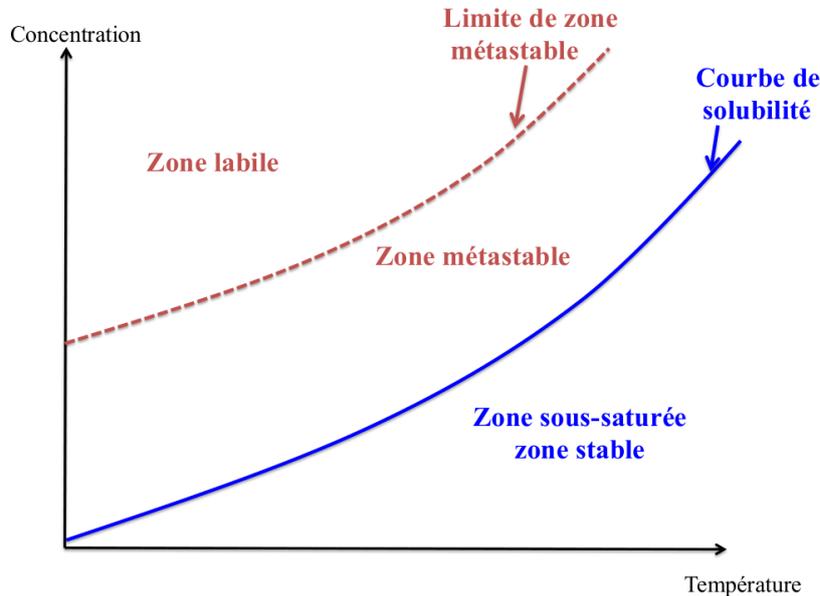
$$\sigma_i = \frac{c_i - c_{i,s}}{c_{i,s}} = \frac{\Delta c_i}{c_{i,s}}, \quad (1.2.5)$$

- Rapport de sursaturation :

$$S_i = \frac{c_i}{c_{i,s}} = \sigma_i + 1. \quad (1.2.6)$$

### ***Courbe de solubilité et de métastabilité***

La courbe de solubilité en fonction de la température à pression constante découpe le plan concentration-température en trois régions (figure 1.5) :



**Fig. 1.5:** Limites des zones métastable, stable et labile (MERSMANN, 2001)

- *La zone stable* est la zone sous-saturée où la solution a une concentration inférieure à la solubilité. Elle peut encore dissoudre du solide. Il n'y a donc pas de cristallisation dans cette zone et l'ajout de cristaux va entraîner une dissolution de ceux-ci (TAVARE, 1995).
- *La zone métastable* est la zone où la solution est sursaturée, mais la sursaturation n'est pas suffisante pour que les cristaux apparaissent spontanément. Dans cette zone, un cristal peut croître. En se plaçant dans cette zone, nous pouvons favoriser la croissance de cristaux de semence de même nature que le soluté en limitant l'apparition de cristaux supplémentaires (UCCHEDDU, 2011). D'un point de vue thermodynamique, la solution est instable et tend à revenir à l'équilibre, mais avec une cinétique très lente (LIBELLE, 2007).
- *La zone instable ou labile* est la zone d'apparition spontanée et intense de nuclei. La croissance de ces nucléi implique une diminution de la concentration afin de rétablir l'équilibre thermodynamique liquide-solide (UCCHEDDU, 2011).

#### **1.2.2 Dynamique de la cristallisation**

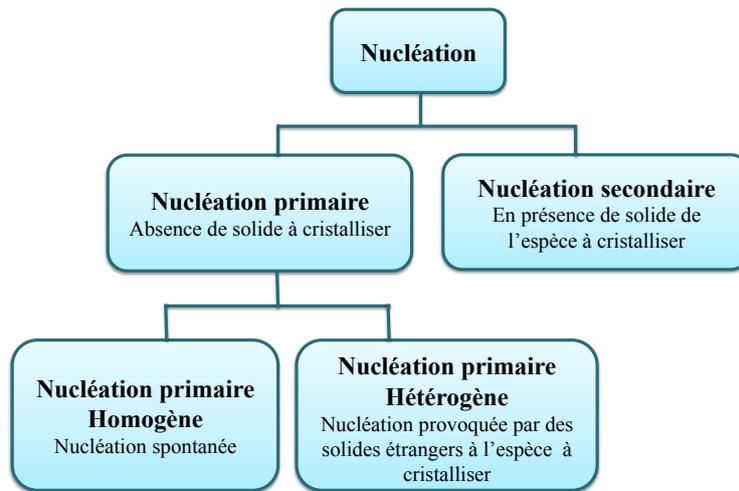
Le processus de cristallisation peut mettre en jeu deux étapes :

- Une étape de formation des nuclei, appelé nucléation.
- Une étape de développement de cristaux, la croissance.

---

## Nucléation

La nucléation est l'étape par laquelle une phase solide apparaît sous forme de nuclei qui sont des agrégats moléculaires de taille critique, au sein d'une solution sursaturée. Il existe deux catégories de nucléation : la nucléation primaire et la nucléation secondaire (figure 1.6). Les catégories que nous présentons sont celles que l'on rencontre dans les ouvrages de cristallisation (BECKMANN, 2013 ; JANCIC et GROOTSCHOLTEN, 1984 ; KASHCHIEV, 2002 ; PIORKOWSKA et RUTLEDGE, 2013).



**Fig. 1.6:** Classification des mécanismes de nucléation (BECKMANN, 2013)

La nucléation est primaire lorsque les germes apparaissent à partir d'une solution exempt de cristaux de l'espèce qui cristallise. Lorsque il n'y a aucune phase solide, elle est appelée nucléation primaire homogène. Dans le cas de formation de germes à la surface d'impuretés ou des parois du cristalliseur ou de l'agitateur, il s'agit d'une nucléation primaire hétérogène. Pour de plus amples détails, on peut citer les références suivantes : Myerson (MYERSON, 1999), Schmelzer (BOUKERCHE, 2005) et Gutzow (GUTZOW et SCHMELZER, 2013). La vitesse de nucléation primaire homogène se modélise par l'équation :

$$J_{p_1}(t) = k_{p_1} \exp \left( \frac{-b_{p_{\text{hom}}}}{T^3 \log^2 \left( \frac{c(t)}{c_s(t)} \right)} \right), \quad (1.2.7)$$

sachant que les paramètres  $k_{p_1} \left( \frac{[nbr]}{m^3 s} \right)$  et  $b_{p_{\text{hom}}} (K^3)$  sont le plus souvent considérés comme constants. Pour une modélisation plus précise, ces paramètres doivent être variables en fonction de la température et de la concentration du soluté (BAKIR, 2006 ; MERSMANN, BRAUN et LÖFFLMANN, 2000). La vitesse de nucléation primaire

hétérogène se modélise par l'équation :

$$J_{p_2}(t) = k_{p_2} \exp \left( \frac{-b_{p_{\text{hét}}}}{T^3 \log^2 \left( \frac{c(t)}{c_s(t)} \right)} \right), \quad (1.2.8)$$

sachant que les paramètres  $k_{p_2} \left( \frac{[nbr]}{m^3s} \right)$  et  $b_{p_{\text{hét}}}$  peuvent être variables en fonction de la température (KASHCHIEV, 2002 ; LAURET, 1998).

La nucléation secondaire ne peut se produire qu'en présence de cristaux de l'espèce à cristalliser. Suivant l'origine des nuclei, la nucléation secondaire est apparente, vraie ou de contact. La *nucléation secondaire de contact* correspond à la formation de germe par contact des cristaux entre eux ou sur des parties de la cuve. Dans la *nucléation secondaire surfacique*, les germes formés proviennent des interactions qui ont lieu entre les cristaux et la solution. La *nucléation secondaire apparente* a lieu lors de la présence de fragments cristallins, détachés de cristaux de semences au moment de leur introduction dans la solution (BAKIR, 2006 ; LAURET, 1998 ; WOLF, 2007). La vitesse de nucléation secondaire en cuve agitée est décrite par l'équation (LAURET, 1998) :

$$J_s = k_s \xi_s^{h_s} S^{i_s} M_T^{j_s}. \quad (1.2.9)$$

La description des paramètres de cinétique de nucléation est mentionnée dans le tableau 1.1, sachant que les exposants dépendent des matériaux cristallisés et surtout

Terme	Description
$J_s$	fréquence de nucléation secondaire [ $m^{-3}.s^{-1}$ ]
$\xi_s$	puissance transmise par l'agitateur [ $W.kg^{-1}$ ]
$M_T$	densité de la suspension dans la solution [ $kg.m^{-3}$ ]
$k_s$	constante cinétique dépendant de la température et du type de l'agitateur
$i_s, j_s, h_s$	exposants compris entre : $0.5 < i_s < 3$ , $0.5 < j_s < 2$ et $0 < h_s < 1$

**Tab. 1.1:** Description des termes intervenant dans la vitesse de nucléation secondaire (LAURET, 1998)

des conditions hydrodynamiques (LAURET, 1998).

La classification et les lois de nucléation que nous proposons sont celles que l'on rencontre le plus fréquemment dans les ouvrages de cristallisation industrielle de Mersmann (MERSMANN, 2001) de Jones (JONES, 2002) et de Tavare (TAVARE, 1995).

### Croissance

La croissance est l'étape où le nuclei se met à croître et cette croissance durera tant que le milieu restera sursaturé. La croissance représente le transport des molécules du

soluté vers le cristal. Dans le milieu sursaturé, le cristal créé par la nucléation ou bien amené par ensemencement va se mettre à croître, en consommant du soluté en excès. Ce phénomène s'arrête dès que la concentration de l'espèce atteint la saturation  $c_s$  (BAKIR, 2006 ; UCCHEDDU, 2011). Si on suppose que le cristal est défini par une seule taille  $L$ , la vitesse de croissance cristalline représente l'évolution de cette taille caractéristique  $L$  du cristal en fonction du temps et est définie par :

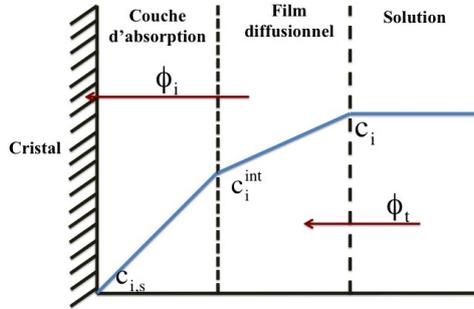
$$G(t) = \frac{dL(t)}{dt}, \quad (1.2.10)$$

Le volume et la surface de ce cristal peuvent être calculé respectivement par  $v_c = k_v L^3$  et  $s_c = k_s L^2$  où  $k_v$  et  $k_s$  sont respectivement les facteurs de forme de volume et de surface. Le processus de croissance se décompose en deux étapes successives : la diffusion du soluté depuis la solution vers la surface du cristal, suivi par l'intégration du soluté au cristal.

Dans la première étape, le soluté est transféré par diffusion à la surface du cristal, ceci est décrit par l'équation :

$$\phi_t = k_d(c_i - c_i^{\text{int}}) \quad (1.2.11)$$

où  $\phi_t$  est la densité massique de transfert de matière [ $kg/m^2/s$ ],  $k_d$  le coefficient de transfert de matière correspond à la diffusion [ $m/s$ ],  $c_i$  la concentration en solution [ $kg/m^3$ ] et  $c_i^{\text{int}}$  la concentration à l'interface entre le film diffusionnel et la couche d'absorption [ $kg/m^3$ ]. A la surface du cristal, la concentration est supposée égale à



**Fig. 1.7:** Profil de concentration autour d'un cristal (JONES, 2002)

la concentration à saturation (JONES, 2002).

Dans la deuxième étape, l'intégration du soluté dans la surface du cristal qui est fonction de la sursaturation à l'interface, est donnée par l'expression :

$$\phi_i = k_r(c_i^{\text{int}} - c_{i,s})^r \quad (1.2.12)$$

où  $\phi_i$  la densité massique d'intégration [ $kg/m^2/s$ ],  $k_r$  la constante cinétique d'intégration [ $kg^{-r+1}.m^{2r-3}.s^{-1}$ ],  $r$  l'ordre de la cinétique d'intégration et  $c_{i,s}$  la concentration à l'équilibre [ $kg/m^3$ ]. Plusieurs théories expliquent les détails du déroulement de l'intégration d'une molécule de produit dans un cristal. Comme ouvrages de référence,

on peut citer : Lauret (LAURET, 1998), Myerson (MYERSON, 1999), Mastai (MASTAI, 2012) et Beckmann (BECKMANN, 2013). La vitesse de croissance linéaire se modélise par l'équation :

$$G(t) = k_g(c(t) - c_s(t))^g. \quad (1.2.13)$$

La description des paramètres de cette vitesse est donnée dans le tableau 1.2. D'après cette dernière relation, on remarque que la vitesse de croissance dépend

Terme	Description
$G$	vitesse de croissance globale [ $m.s^{-1}$ ]
$k_g$	constante cinétique globale [ $kg^{-g}.m^{3g+1}.s^{-1}$ ]
$g$	exposant dépendant de la température
$c$	concentration en solution [ $kg.m^{-3}$ ]
$c_s$	concentration à l'équilibre [ $kg.m^{-3}$ ]

**Tab. 1.2:** Description des termes de cinétique de croissance

fortement de la force motrice de cristallisation, la sursaturation (KLEIN, BOISTELLE et DUGUA, 1989 ; LAURET, 1998 ; LIBELLE, 2007). Parmi les facteurs qui affectent la vitesse de croissance, on peut citer aussi : la présence d'impuretés, les conditions hydrodynamiques, la température, etc.

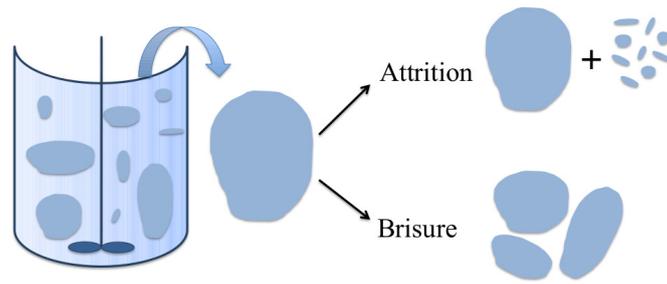
### ***Brisure et agglomération***

Au cours du temps, s'il y a cristallisation, la sursaturation diminue. Par conséquent, les vitesses de nucléation et de croissance diminuent. Des phénomènes comme la brisure et l'agglomération peuvent se produire en parallèle de la croissance et de la nucléation. Ces phénomènes contribuent à modifier le nombre, le faciès et la distribution de taille des cristaux. Ils sont fonction de la densité de population, de la taille et de l'hydrodynamique dans le cristalliseur.

La *brisure* est un mécanisme dans lequel le cristal se fragmente en cristaux plus petits suite à des chocs contre les parois du cristalliseur, sous l'action du cisaillement de la solution, ou lors de collisions entre les cristaux eux-mêmes. La vitesse d'agitation et la géométrie du cristalliseur sont des facteurs importants qui peuvent influencer l'environnement des cristaux. Par exemple la vitesse de brisure nette peut s'exprimer par :

$$R_{br}^{nette}(L, t) = \int_L^\infty a(\lambda)b(L, \lambda)n(\lambda, t)d\lambda - a(L)n(L, t) \quad (1.2.14)$$

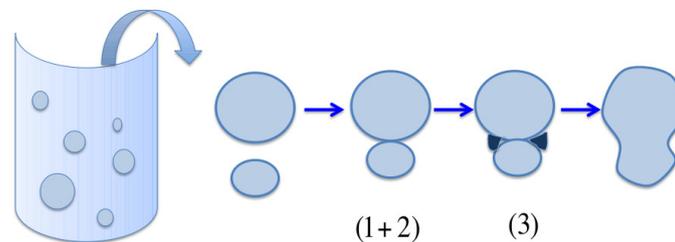
avec  $a(L)$  le noyau de brisure de particules de taille  $L$  [ $s^{-1}$ ] et  $b(L, \lambda)$  définit la probabilité que la brisure d'une particule de taille  $L$  donne un fragment de taille  $\lambda$  [ $m^{-1}$ ]. Un exemple des expressions de  $a$  et  $b$  est donné par :  $a(L) = 1$  [ $s^{-1}$ ] et  $b(L, \lambda) = \frac{6L^2}{\lambda^3}$  avec  $0 < \lambda < L$  [ $m^{-1}$ ] (MARCHISIO, DENNIS et R. O. FOX, 2002).



**Fig. 1.8:** Brisure et attrition des cristaux (ZHU, 2004)

Pour d'autres exemples des expressions de  $a$  et  $b$ , on peut citer la référence suivante de Marchisio : (MARCHISIO, DENNIS et R. O. FOX, 2002). Dans le cas où le cristal subit une érosion, il s'agit du mécanisme d'attrition (ZHU, 2004) (figure 1.8). Dans ce cas, de nouveaux germes sont créés. La brisure diffère de l'attrition par les tailles des cristaux produits.

L'agglomération des cristaux est la réunion de cristaux en une particule plus grosse. Au cours de l'agglomération, les cristaux se rapprochent et peuvent se lier par des ponts cristallins (KHALIL, 2011 ; LAURET, 1998). Ce phénomène peut être représenté par les trois étapes successives suivantes (MERSMANN, 2001) (figure (1.9)) : Collision entre les particules, association, consolidation de la liaison. Ce phénomène est favorisé



**Fig. 1.9:** Mécanisme d'agglomération de deux particules : (1+2) = collision + association, (3) = consolidation (KHALIL, 2011 ; MERSMANN, 2001)

par les cinétiques de cristallisation élevées, les sursaturations importantes, l'agitation et la présence d'impuretés (BAUER, 2004 ; LIBELLE, 2007). Dans ce travail, nous nous restreindrons au mécanisme de brisure dans l'étude du modèle de cristallisation du  $KCl$  traité au chapitre 2, comme ce produit ne s'agglomère pas dans les conditions étudiées.

### 1.2.3 Bilans de base du processus de cristallisation

Dans cette section, on présente une vision générale sur les bilans de base sur lesquels se fonde la construction d'un modèle qui décrit ce qui se passe dans le cristalliseur : le bilan de population, les bilan de matière et d'énergie. La réalisation

d'un modèle, pour décrire le processus, dépend du type de cristalliseur et de son mode de fonctionnement. Par conséquent, l'écriture des équations de bilans sur lesquelles se base un modèle qui décrit le processus dépend aussi du type et du mode de cristallisation. Dans cette partie, on présente les modes de fonctionnements des cristalliseurs puis une présentation générale des bilans de base dérivant ce qui se passe dans les cristalliseurs.

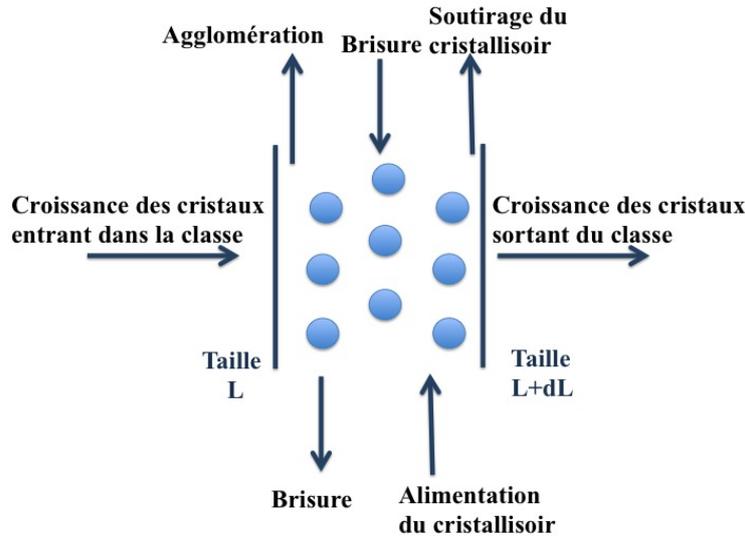
### **Modes de cristallisation**

L'opération de cristallisation peut être réalisée dans différents types de cristalliseurs. Le mode de fonctionnement du cristalliseur est le paramètre le plus important à connaître (TRAMBOUZE, 1984, 1993). Il existe 3 modes de cristallisation : Mode continu, mode semi-continu (en anglais semi-batch) et mode discontinu (en anglais batch). *Le mode continu* se caractérise par l'alimentation du cristalliseur et le soutirage du produit de façon continue. Pour *le mode semi-continu*, le cristalliseur est alimenté jusqu'à un volume défini et le produit est ensuite récupéré à la fin de processus. Enfin, dans *le mode discontinu*, il n'y a pas d'alimentation au cours du processus. Le soutirage du produit est réalisé en fin de processus. Dans ce travail, nous nous intéressons à la cristallisation en mode continu dans le chapitre 2 et à la cristallisation en mode semi-continu dans les chapitres 3 et 4.

### **Bilans de cristallisation**

Un modèle mathématique qui décrit le processus de cristallisation se base sur : une équation aux dérivées partielles pour représenter l'évolution de la population des cristaux en fonction du temps et de la taille, et des équations différentielles ordinaires pour représenter les bilans de matière et le bilan d'énergie. Ces bilans sont couplés avec les équations algébriques qui représentent les cinétiques de nucléation et de croissance, détaillées dans la section des mécanismes de cristallisation.

Dans une première partie, on commence par le bilan de population. Le formalisme du bilan de population est utilisé dans la description de l'évolution d'une population d'individus au cours du temps et de l'espace. Ce concept est utilisé dans plusieurs disciplines scientifiques. Il a été introduit par Hulbert (HULBERT et KATZ, 1964) ainsi que Mullin et Randolph (J. W MULLIN, 2009 ; A. RANDOLPH et LARSON, 1988). Ensuite il est revu, dans plusieurs applications, par plusieurs scientifiques, parmi eux on peut citer : Subramanian (SUBRAMANIAN et al., 1970), Ramkarishna (RAMKARISHNA, 2000 ; RAMKRISHNA, 1979), Mersmann (MERSMANN, 2001), Lanelli (LANELLI, MARTCHEVA et MILNER, 2005) et Yeoh (YEOH, CHEUNG et TU, 2014). L'application de ce concept au processus de cristallisation permet d'écrire l'évolution dans l'espace et dans le temps d'une population de cristaux. En effet, il consiste à faire un bilan en nombre des cristaux qui naissent, croissent, se brisent ou s'agglomèrent. La figure 1.10 illustre le concept de bilan de population. Mathématiquement, la base du bilan de population pour une classe de tailles donnée se résume dans la relation



**Fig. 1.10:** Concept du bilan de population pour des classes de taille supérieure à la taille critique (BECKMANN, 2013)

suivante :

$$\left( \begin{array}{c} \text{Nombre de cristaux} \\ \text{entrant dans la classe} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Nombre de cristaux} \\ \text{sortant dans la classe} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Accumulation de cristaux} \\ \text{dans la classe} \end{array} \right). \quad (1.2.15)$$

Pour un cristalliseur de volume  $V$  supposé homogène, on suppose  $n(L, t)$  la distribution en nombre de cristaux de taille  $L$  à l'instant  $t$  et  $G(L, t)$  la vitesse de croissance d'un cristal de taille  $L$  à l'instant  $t$ . En supposant que  $n$  et  $G$  sont uniformes sur tout le volume, l'écriture mathématique du bilan de population sur des cristaux dans la classe de taille  $[L; L + dL]$  se résume dans l'équation suivante :

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + \frac{\partial G(L, t)n(L, t)}{\partial L} + \frac{n(L, t)}{V(t)} \frac{dV(t)}{dt} + D(L, t) - B_n(L, t) + \sum_i \frac{Q_i^s n_i}{V} - \sum_i \frac{Q_i^e n_i^e}{V} = 0, \quad (1.2.16)$$

où

- $n(L, t)$  représente le nombre de cristaux par unité de volume et de longueur dans la classe de taille  $[L; L + dL]$ ,
- $\frac{\partial n(L, t)}{\partial t}$  exprime la variation de densité de population en fonction du temps,
- $\frac{\partial G(L, t)n(L, t)}{\partial L}$  décrit la différence entre le nombre de cristaux accédant à l'intervalle de taille  $dL$  par croissance et ceux sortant de cet intervalle par croissance  $\left( G(L, t) = \frac{dL(t)}{dt} \right)$ ,

- le terme  $n(L, t) \frac{dV(t)}{dt}$  prend en compte la variation du volume en fonction du temps,
- les paramètres  $B_n(L)$  et  $D(L)$  sont représentatifs respectivement des flux de naissance et de disparition dus aux mécanismes de nucléation, brisure et d'agglomération,
- les termes  $\sum_i \frac{Q_i^e n_i^e}{V}$  et  $\sum_i \frac{Q_i^s n_i}{V}$  représentent respectivement la somme de débit de cristaux respectivement entrant et quittant le cristalliseur (MERSMANN, 2001) où  $n_i = n(L_i, t)$ .

La modélisation mathématique complète de la cristallisation nécessite d'ajouter au bilan de population, les bilans de matière et le bilan d'énergie.

Le bilan de matière est utilisé pour représenter le passage du produit de l'état liquide à l'état solide et le passage éventuel du solvant à l'état vapeur. Il permet de décrire l'évolution dans le temps de la quantité de matière dans les différentes phases (liquide, solide ou gazeux). Pour compléter le modèle, on utilise le bilan d'énergie qui permet de représenter le transfert de chaleur entre l'extérieur et le cristalliseur, par l'intermédiaire d'une double enveloppe, ainsi que la variation de la température du cristalliseur sous l'effet du changement d'état liquide-solide (UCCHEDDU, 2011).

La phase qui suit la modélisation est l'utilisation pratique du modèle obtenu afin de résoudre le système d'équations sur lesquelles se base le modèle. La section suivante sera consacrée à une étude bibliographique des outils permettant d'exploiter et de trouver une solution numérique du modèle établi.

### 1.3 Exploitation numérique du modèle de cristallisation

Après l'obtention du modèle qui décrit le processus, l'étape consistant à l'exploiter numériquement est primordiale afin d'obtenir une simulation numérique du processus. Puisque la cristallisation est un procédé complexe et se caractérise par une dynamique non-linéaire complexe, liée aux différents phénomènes mis en jeu et à leurs cinétiques, il n'est pas aisé de résoudre le modèle qui le décrit. Ce modèle est basé sur le bilan de population décrit par une équation aux dérivées partielles hyperbolique du premier ordre qui est couplée avec les bilans de matière et d'énergie qui sont deux équations intégro-différentielles, et les équations différentielles algébriques (décrivant les cinétiques des phénomènes mis en jeu). Pour pouvoir exploiter numériquement le modèle, il faut transformer l'équation aux dérivées partielles du bilan de population en un ensemble d'équations différentielles ordinaires ou approximer la dérivée partielle à l'aide de méthodes numériques.

Plusieurs scientifiques ont analysé le bilan de population avec les divers phénomènes qui y interviennent comme les travaux de Bove, Mahoney et de Ramkrishna (BOVE, SOLBERG et HJERTAGER, 2005 ; MAHONEY et RAMKRISHNA, 2002a,b). Ces phénomènes complexes rendent l'étude du modèle qui décrit le processus réel difficile

à traiter (BORCHO, 2002; GERSTLAUER et al., 2006; ROFFEL et B.BETLEM, 2006). Un grand intérêt est donc porté de plus en plus à l'analyse et au développement de techniques numériques pour simuler et déterminer une solution à ces modèles. Dans ce contexte, on peut citer les travaux de Randolph (A. RANDOLPH et LARSON, 1988) et Ramkrishna (RAMKARISHNA, 2000). Différentes méthodes ont été utilisées pour résoudre ces modèles. Ces méthodes peuvent être classées en 3 catégories :

- méthode des moments,
- méthodes numériques directes (méthodes des différences finies, méthode des volumes finis, méthodes des éléments finis),
- méthodes globales (méthodes de quadrature des moments, méthode de collocation, méthodes stochastiques).

Nous allons présenter une vision générale de ces méthodes, mais nous ne détaillerons que la méthode des moments et la méthode des différences finies auxquelles nous nous intéresserons dans les chapitres suivants.

### 1.3.1 Méthode des moments

La méthode des moments est largement utilisée pour simuler divers procédés (HALL, 2005; MCGRAW, 1997) et notamment la cristallisation (A. D. RANDOLPH, 1988; ROHANI, 1986). Elle est basée sur l'évaluation de la dynamique de différents moments servant à déterminer des caractéristiques d'une distribution. En posant  $n(L, t)$  comme étant la densité de population en nombre de cristaux de taille  $L$  à l'instant  $t$  par unité de taille, le moment d'ordre  $i$  est défini par

$$\mu_i(t) = \int_0^{\infty} L^i n(L, t) dL. \quad (1.3.1)$$

Le moment d'ordre 0 est proportionnel à un nombre, le moment d'ordre 1 à une longueur, le moment d'ordre 2 à une surface, et le moment d'ordre 3 à un volume. Grâce aux moments, on peut calculer assez simplement des grandeurs moyennes telles que le diamètre moyen en nombre, en surface et en masse définis dans le tableau 1.3. En partant de la définition du moment d'ordre  $i$  (1.3.1), cette méthode

Distribution de taille des cristaux	Diamètre moyen	Unité
En nombre	$d_{1,0} = \frac{\mu_1}{\mu_0}$	$m$
En surface	$d_{3,2} = \frac{\mu_3}{\mu_2}$	$m$
En masse	$d_{4,3} = \frac{\mu_4}{\mu_3}$	$m$

**Tab. 1.3:** Grandeurs moyennes

permet de transformer l'équation aux dérivées partielles du bilan de population

1.2.16 en un ensemble d'équations différentielles ordinaires par multiplication de bilan de population par  $L^i$  et intégration de zero à l'infini. Pour illustrer cette méthode, on l'applique sur le bilan de population dans le cas d'un système fermé avec les hypothèses suivants : vitesse de croissance indépendante de taille, sans brisure, sans agglomération et une taille critique  $L_c$  qui tend vers 0.

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} = 0, \quad (1.3.2)$$

avec un taux de croissance  $G(t)$ , un taux de nucléation  $B(t)$ , une condition initiale  $n(L, 0) = n_0(L)$  et une condition frontière  $n(0, t) = \frac{B(t)}{G(t)}$ . La méthode débute par l'intégration sur  $[0, \infty[$  du bilan de population (1.3.2) multiplié par  $L^i$ . Dans une deuxième étape, on substitue dans cette dernière équation, la dérivée de moment d'ordre  $i$  donnée par

$$\text{Pour } i > 0, \quad \frac{d\mu_i(t)}{dt} = \int_0^\infty L^i \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} dL = - \int_0^\infty L^i G(t) \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} dL, \quad (1.3.3)$$

Par intégration par parties, du premier membre de droite, on obtient :

$$\frac{d\mu_i(t)}{dt} = -[L^i G(t) n(L, t)]_0^\infty + i \int_0^\infty L^{i-1} G(t) n(L, t) dL, \quad (1.3.4)$$

ce qui donne

$$\frac{d\mu_i(t)}{dt} = iG(t)\mu_{i-1}(t) + L_c^i B(t), \quad \text{pour } i > 0 \quad (1.3.5)$$

Pour le moment d'ordre 0, on obtient

$$\frac{d\mu_0(t)}{dt} = B(t). \quad (1.3.6)$$

Cette méthode ne fournit pas la distribution complète de taille des particules, ce qui constitue son principal inconvénient. L'utilisation d'une approche de reconstruction de distribution de taille des particules (FLOOD, 2002) est alors nécessaire. Cette approche sera traitée dans le chapitre 4.

### 1.3.2 Méthodes numériques directes

Dans la catégorie des méthodes numériques directes, on trouve la méthode des différences finies, la méthode des éléments finis et la méthode des volumes finis. Chaque méthode possède divers schémas qui dépendent des spécificités du modèle étudié (COSTA, MACIEL et FILHO, 2007 ; LEVEQUE, 1992 ; SEWELL, 2005).

---

### Méthode des différences finies

Il s'agit d'une méthode de discrétisation basée sur l'approximation des dérivées partielles. Cette discrétisation transforme les équations continues en équations discrètes et calcule la distribution de taille des particules en chaque nœud d'un maillage prédéfini, ce qui est un avantage de la méthode. En effet, une taille de maille arbitraire peut être utilisée pour discrétiser la taille des particules et le temps. Pour illustrer cette méthode, on considère l'équation de bilan de population (1.3.2) et on discrétise la densité de population  $n(L, t)$  en  $N_p$  éléments sur  $[L_0, L_{\max}]$  avec un pas  $\Delta L$ , soit :

$$n(L, t) \approx \begin{pmatrix} n(L_1, t) \\ n(L_2, t) \\ \vdots \\ n(L_{N_p-1}, t) \\ n(L_{N_p}, t) \end{pmatrix}. \quad (1.3.7)$$

Dans cette discrétisation, il existe divers schémas de différences finies :

- Le schéma est appelé différences finies à gauche (ou en arrière) si la dérivée est approximée sous cette forme

$$\frac{\partial n(L_k, t)}{\partial L} \approx \frac{n(L_k, t) - n(L_{k-1}, t)}{\Delta L} + \mathcal{O}(\Delta L), \quad (1.3.8)$$

pour  $\Delta L = L_k - L_{k-1}$  et  $k = 2, \dots, N$ .

- Le schéma est appelé différences finies à droite (ou en avant) si la dérivée est approximée sous cette forme

$$\frac{\partial n(L_k, t)}{\partial L} \approx \frac{n(L_{k+1}, t) - n(L_k, t)}{\Delta L} + \mathcal{O}(\Delta L). \quad (1.3.9)$$

- Le schéma est appelé différences finies centrées si la dérivée est approximée sous cette forme

$$\frac{\partial n(L_k, t)}{\partial L} \approx \frac{n(L_{k+1}, t) - n(L_{k-1}, t)}{2\Delta L} + \mathcal{O}(\Delta L^2). \quad (1.3.10)$$

En appliquant le schéma des différences finies à gauche sur l'équation de bilan de population (1.3.2), on obtient

$$\frac{\partial n(L_k, t)}{\partial t} \approx -G(t) \frac{n(L_k, t) - n(L_{k-1}, t)}{\Delta L}, \text{ pour } k = 2, \dots, N_p. \quad (1.3.11)$$

On obtient un système d'équations différentielles ordinaires qui va représenter le modèle. La condition frontière est fixée par la nucléation et la croissance, on a donc une condition de type Dirichlet,  $n(L_1, t) = \frac{B(t)}{G(t)}$ . Le pas  $\Delta L$  peut être constante ( $\frac{L_{\max} - L_0}{N_p}$ ) ou variable.

D'autres schémas ont été testés en cristallisation comme le schéma de Lax-Wendroff étudié par Bennet et Rohani (BENNETT et ROHANI, 2001). Ces auteurs ont montré les oscillations créées par ce schéma. Kumar et Ramkrishna (KUMAR et RAMKRISHNA, 1996a,b, 1997) ont aussi remarqué l'existence des oscillations pour quelques schémas de cette méthode. L'instabilité des quelques schémas de la méthode des différences finies est le désavantage le plus remarquable. Les avantages les plus importants de la méthode : la simplicité et la rapidité du calcul des dérivées.

### ***Méthodes des éléments finis et des volumes finis***

La méthode des éléments finis consiste à découper le domaine de taille en petits éléments, également appelés mailles, et à rechercher une formulation simplifiée du problème sur chaque élément. Le système d'équations est transformé en un système d'équations linéaires. Les systèmes d'équations pour tous les éléments sont ensuite rassemblés, ce qui forme une grande matrice. La résolution de ce système global donne la solution approchée au problème. Avec la méthode des éléments finis, l'équation du bilan de population, qui est une équation aux dérivées partielles hyperbolique, peut être résolue avec sa forme continue. Nicmanis et Hounslow (NICMANIS et HOUNSLOW, 1998) ont montré que l'approximation avec la méthode des éléments finis, dans le domaine de cristallisation, se caractérise par une complexité de mise en œuvre et un temps de calcul important. Récemment, Qamar, Hussan et Seidel (S. QAMAR, HUSSAIN et SEIDEL-MORGENSTERN, 2011) ont remarqué lors de la simulation d'un modèle de cristallisation en mode batch avec la méthode des éléments finis, que cette méthode est trop coûteuse en temps de calcul et se caractérise par une grande complexité de mise en œuvre. Comme ouvrages de référence, on cite les livres de Sewell (SEWELL, 2005) et Johnson (JOHNSON, 2009).

La méthode des volumes finis se base sur deux étapes importantes : le maillage et la discrétisation. Le maillage consiste à diviser le domaine en plusieurs intervalles réguliers appelés volumes de contrôle. La discrétisation est l'étape lors duquel les équations sont intégrées dans les volumes de contrôle. La méthode des volumes finis est largement utilisée dans le domaine de la mécanique des fluides. L'application de cette méthode dans la résolution des équations du bilan de population est illustrée dans les travaux de Ma, Tafti et Braatz (MA, TAFTI et BRAATZ, 2002), de Gunawan (GUNAWAN, FUSMAN et BRAATZ, 2004) et récemment dans ceux de Qamar et Rahman (Shamsul. QAMAR et REHMAN, 2013). Les méthodes des volumes finis et des éléments finis sont utilisées en simulation numérique de procédé mais elles ne sont pas attractives pour des problèmes de contrôle de procédé.

### **1.3.3 Méthodes globales**

#### ***Méthode de quadrature des moments***

Dans les années 1960, la méthode de quadrature des moments (QMOM) a été proposée par McGraw (MCGRAW, 1997) pour différentes applications utilisant des modèles de bilan de population. Elle est basée sur la théorie de quadrature

---

Mcgraw (MCGRAW, 1997) :

$$\mu_i(t) = \int_0^\infty n(L,t)L^i dL \approx \sum_{k=0}^{N_p} w_k n_k L_k^i, \quad \text{pour } k = 0, 1, 2, \dots, \infty, \quad (1.3.12)$$

où  $n_k \approx n(L_k, t)$ ,  $N_p$  est le nombre de points de quadrature,  $w_k$  sont les poids de quadrature correspondants aux points de quadrature et  $L_k$  sont les abscisses qui peuvent être déterminées par l'algorithme de Gordon (GORDON, 1968) ou par la résolution du système d'équations différentielles algébriques basée sur la minimisation de l'erreur commise en remplaçant l'intégrale de la définition du moment avec son approximation en quadrature. Par exemple, Marchisio a utilisé la méthode de quadrature des moments (QMOM) pour la résolution du bilan de population dans le cas d'un système comprenant de l'agglomération et de la brisure (MARCHISIO, PIKTURNA et al., 2003 ; MARCHISIO, RVIGIL et R. O. FOX, 2003). Parmi les désavantages de cette méthode, elle ne fournit pas la distribution de taille des particules complète.

### ***Méthodes de collocation et méthodes stochastique***

Les méthodes de collocation peuvent être classées en deux classes : méthodes de collocation orthogonale et méthode des ondelettes. La méthode de collocation orthogonale appartient à la catégorie des méthodes pondérées. Elle consiste à trouver une approximation de la fonction et non de sa dérivée. Cette méthode est utilisée par Villadsen et Stewart (VILLADSEN et STEWART, 1967) pour la résolution des équations aux dérivées partielles paraboliques et elliptiques. Ils ont utilisé les polynômes de Lagrange comme polynômes d'interpolation. La méthode des ondelettes est une méthode de collocation utilisée dans la résolution de bilan de population et elle se base sur l'interpolation. Plusieurs algorithmes sont utilisés pour améliorer l'efficacité de cette méthode comme le montrent les travaux de Liu (LIU et CAMERON, 2001, 2003), de Chen (CHEN, HWANG et SHIH, 1996) et de Bertoluzza (BERTOLUZZA, CANUTO et URBAN, 2000).

La méthode stochastique est basée sur l'évolution dynamique de la distribution de taille des particules en utilisant la théorie de dynamique stochastique de Monte Carlo (DMC). Elle est utilisée dans la simulation de différents opérations. L'application de cette méthode pour la simulation du bilan de population, dans plusieurs travaux, montre qu'elle nécessite un temps de calcul important (HASELTINE, PATIENCE et RAWLINGS, 2005 ; MEIMAROGLOU, ROUSSOS et KIPARISSIDES, 2006).

Dans ce travail, nous utiliserons la simplicité de la méthode des différences finies dans l'approximation des dérivées partielles de l'équation du bilan de population pour l'obtention de la distribution de taille des particules complète. De plus, comme la méthode des moments est une méthode de calcul rapide, elle est bien adaptée aux simulations réalistes en contrôle mais elle n'est applicable que dans le cas où  $G$  est indépendant de la taille. Notre choix de ces deux méthodes se base sur leurs avantages qui s'adaptent avec les modèles complexes que nous étudions. Ces dernières modèles

sont décrits par des équations aux dérivées partielles couplées avec des équations différentielles ordinaires et intégrales non linéaires. Les deux méthodes sont donc les plus simples à mettre en œuvre avec les non-linéarités et le couplage entre les équations du modèle. Plus particulièrement, la méthode des moments est la plus adaptée à la résolution numérique du problème de contrôle optimal du processus.

## 1.4 Modèle de cristallisation en mode continu avec dissolution des fines et classification de produit

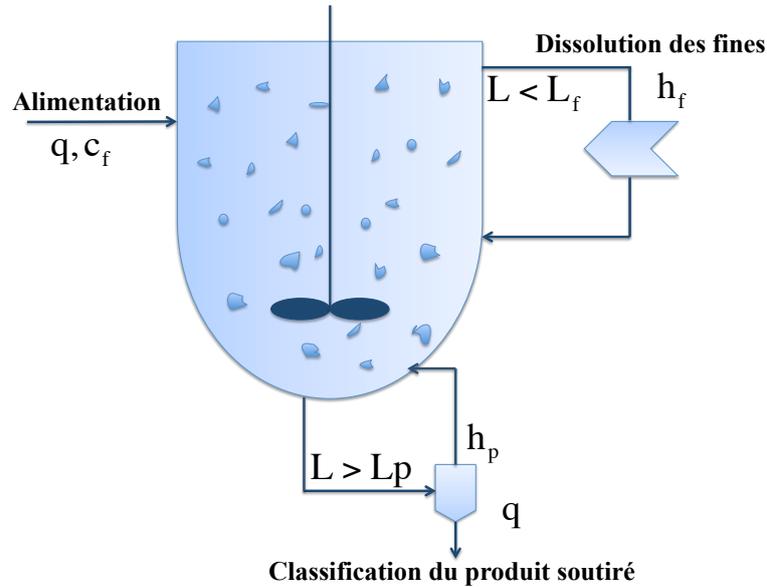
Un type de cristalliseur est le cristalliseur continu parfaitement agité avec dissolution des fines particules et classification du produit. Il s'agit d'une cuve munie de dispositifs capables d'améliorer ses performances. Ainsi, une re-circulation sélective des fines particules indésirables peut être mise en place en vue de les dissoudre. De même une unité de classification exploitant la différence des propriétés d'écoulement liées à la taille des cristaux est utilisée pour le prélèvement préférentiel des plus grosses particules (BECKMANN, 2013 ; FEVOTTE, 1992 ; JANCIC et GROOTSCHOLTEN, 1984). Pour une description plus détaillée de ce type de cristalliseur, on peut citer les références suivantes : Tavare (TAVARE, 1995), Myerson (MYERSON, 1999), Chianese (CHIANESE et KRAMER, 2012) et Beckmann (BECKMANN, 2013).

### 1.4.1 Modèle de cristallisation du chlorure de potassium

Dans ce travail nous nous intéressons plus particulièrement à l'étude de la cristallisation du chlorure de potassium en phase aqueuse dans ce type de cristalliseur. Depuis les années soixante-dix, plusieurs travaux ont été publiés dans l'étude sur ce type de cristallisation. On peut citer par exemple les travaux de Tadayyon (TADAYYON, 1999) sur la cristallisation du  $KCl - NaCl$ , de Rohani et Randolph sur la cristallisation du  $KCl - H_2O$  (CHIANESE et KRAMER, 2012 ; A. D. RANDOLPH, 1988 ; ROHANI, 1986).

Une étude détaillée sur la modélisation du processus de cristallisation continue du  $KCl$  en phase aqueuse avec les hypothèses suivantes :

- cristalliseur parfaitement agité,
- un soluté  $KCl$  et un solvant  $H_2O$ ,
- température constante,
- volume constant,
- vitesses de nucléation et de croissance non dépendantes de la taille,
- brisure,
- absence d'agglomération,



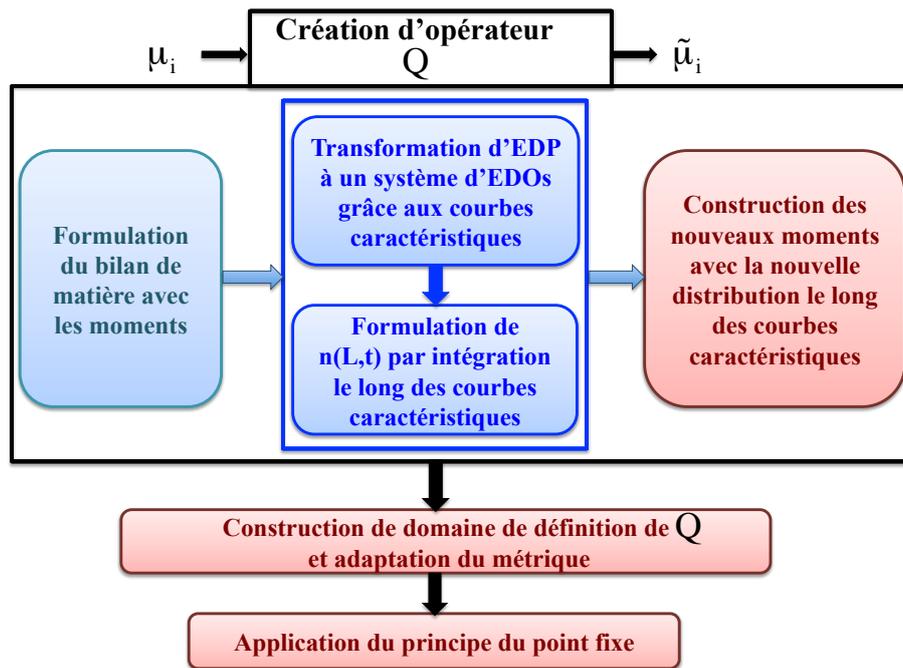
**Fig. 1.11:** Cristalliseur continu complexe avec dissolution des fines particules et classification de produit avec  $c_f$  la concentration d'alimentation,  $q$  le débit d'alimentation,  $h_f$  la fonction de dissolution des fines,  $h_p$  la fonction de classification du produit,  $L_f$  la taille des cristaux fins,  $L_p$  la taille des cristaux classifiés (VOLLMER et RAISCH, 2001).

sera présentée dans la première partie de chapitre 2 (rédigée sous forme d'article). La figure 1.11 donne une représentation schématique du cristalliseur continu avec dissolution des fines particules et classification du produit, dans lequel se déroulent la nucléation et la croissance. Ce processus est modélisé par le bilan de population couplé au bilan de matière sur le soluté.

#### 1.4.2 Étude mathématique de modèle

La deuxième partie du chapitre 2 porte sur l'existence et l'unicité de solution du modèle. Comme ce type de cristalliseur est complexe, l'étude d'existence et d'unicité de solution du modèle est compliquée et les travaux sur ce sujet sont rares. Parmi les travaux publiés sur ce sujet dans le cadre de processus de cristallisation, on trouve l'étude de Qamar (S. QAMAR, 2007-2008) sur l'existence et l'unicité locale de solution dans le cas mono-dimensionnel de modèle plus simple de cristalliseur discontinu (ou fermé) décrit par les bilans de population et de matière. Sa démonstration est basée sur les transformées de Laplace et les moments. Dans le même contexte et plus particulièrement l'étude théorique du bilan de population, l'équation aux dérivées partielles sur laquelle se base tous les modèles de cristallisation, on peut citer les travaux de Ramkrishna (RAMKRISHNA, 2000). Dans cette section nous présentons une vision générale sur la preuve d'existence et d'unicité de solution de modèle.

Les équations sur lesquelles se basent le modèle mathématique décrivent une réalité physique. Elles pourraient manifester des propriétés que l'on n'observe pas et seraient alors inappropriées à l'étude du phénomène physique. Une étude mathématique



**Fig. 1.12:** Diagramme de preuve d'existence et d'unicité de solution du modèle

de l'existence et l'unicité de solution du modèle est donc nécessaire. La preuve d'existence et d'unicité de solution du modèle que nous étudions se résume dans les étapes suivantes :

1. ré-écriture du bilan de matière avec les moments  $\mu_i$ ,
2. transformation de l'équation aux dérivées partielles du bilan de population en un système d'équations différentielles ordinaires en utilisant les courbes caractéristiques,
3. ré-formulation de la densité de population  $n(L, t)$  après intégration le long des courbes caractéristiques,
4. construction des nouveaux moments  $\tilde{\mu}_i$  avec la nouvelle densité de population le long des courbes caractéristiques,
5. création d'un opérateur  $Q$  qui opère sur les moments  $\mu_i$  vers les moments  $\tilde{\mu}_i$ ,
6. application du principe de point fixe de Banach sur l'opérateur établi.

Ces étapes sont illustrées dans le diagramme de la figure (1.12).

La preuve détaillée d'existence et d'unicité de solution du modèle de cristallisation continue du *KCl* avec dissolution des fines et classification de produit en tenant en compte du phénomène de brisure, sera présentée dans le chapitre 2.

---

## 1.5 Modèle de cristallisation de $\alpha$ -lactose monohydraté

Dans le domaine agro-alimentaire, de nombreux efforts ont été faits pour maîtriser le processus de cristallisation du lactose. Les travaux sur le lactose ont évolué au cours des décennies. Dans les années quatre-vingt-dix, Nickerson (NICKERSON, 1979) a travaillé sur le lactose en utilisant les anciens travaux faits sur la détermination des lois cinétiques de cristallisation du lactose (comme les travaux de Whittier (WHITTIER, 1925), de Haskins (HASKINS, HANN et HUDSON, 1942), de Nickerson (NICKERSON, 1979) et de Thurlby (THURLBY et SITNAL, 1976) ) pour modéliser sa cristallisation en mode discontinu. Récemment, un grand intérêt est porté à l'étude de la cristallisation du lactose. Dans ce contexte, nous citons les travaux récents de Bonlund (BONLUND, 1997), de Butler (BUTLER, 1998), de Hodges (HODGES, LOWE et PATERSON, 1993), de Vu (VU et al., 2006), de Mcsweeney (MCSWEENEY et P. F. FOX, 2009) et de Dincer (DINCER, 2000). Ces travaux se focalisent sur l'étude expérimentale des cinétiques de cristallisation des produits de la famille du lactose.

Le lactose existe sous diverses formes cristallines :  $\alpha$ -lactose monohydraté,  $\alpha$ -lactose anhydre,  $\beta$ -lactose anhydre ou sous forme d'un mélange de  $\alpha$  et  $\beta$  lactose. Le lactose est un sucre présent dans le lait. Il a pour formule  $C_{12}H_{22}O_{11}$  et il existe en solution sous deux formes anomériques :  $\alpha$  et  $\beta$ . Ces deux formes existent simultanément en solution, selon un équilibre réactionnel réversible qui s'appelle la mutarotation. L'échange entre les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  est décrit par la mutarotation avec des constantes cinétiques  $k_1$  et  $k_2$ .



Lorsque la température est supérieur à  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , le  $\beta$ -lactose est cristallisé. Lorsque la température est inférieur à  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , le  $\alpha$ -lactose est cristallisé avec l'intégration d'une molécule d'eau dans la structure de chaque molécule de  $\alpha$ -lactose pour obtenir des cristaux de  $\alpha$ -lactose monohydraté.

Le  $\alpha$ -lactose monohydraté a plusieurs propriétés qui le rendent utile dans la fabrication de gélules et de comprimés en pharmacie. En effet, c'est la forme la plus couramment utilisée du lactose lors de la formation des médicaments, pour un certain nombre de raisons (DAVE, p.d.) :

- il est utilisé comme support et stabilisateur d'arômes des produits pharmaceutiques en raison de sa saveur qui est douce,
- il est disponible sous forme de poudre de qualités différentes fonction de la distribution de taille des particules et ses propriétés d'écoulement,
- il est physiquement et chimiquement stable et facile à mélanger avec d'autres ingrédients,
- il se dissout facilement dans l'eau,
- il est ajouté aux comprimés et capsules en tant que charge, grâce à de bonnes propriétés physiques et à son prix bas.

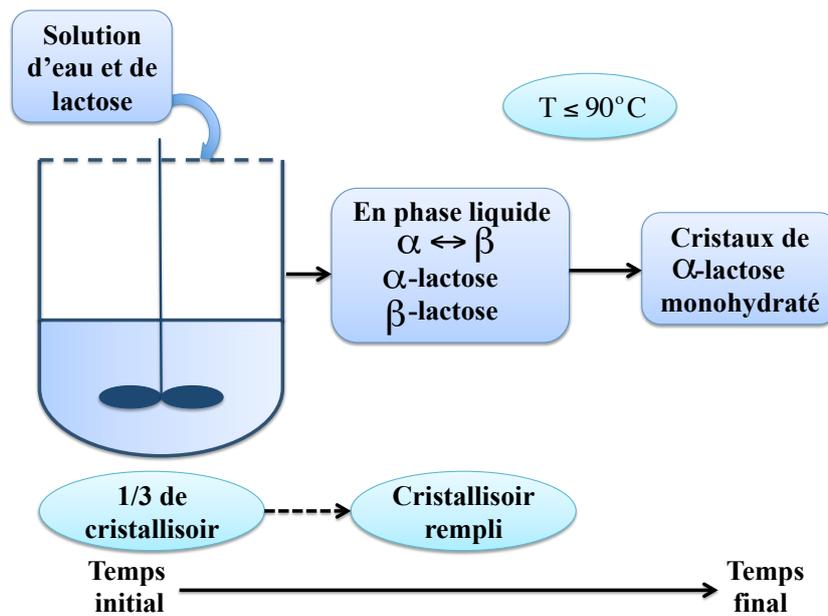


Fig. 1.13: Cristallisation de  $\alpha$ -lactose monohydraté

Sur le sujet de cristallisation de ce produit, Shi, Liang et Hartel (SHI, LIANG et HARTEL, 1990) ont étudié la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode continu. Parmi les travaux récemment développés, figurent ceux de McLeod (MCLEOD, 2007), de Mimouni (MIMOUNI, 2007 ; MIMOUNI, SCHUCK et BOUHALLAB, 2009) et Gernigon (GERNIGON, 2013). Ces travaux se focalisent sur l'étude expérimentale des cinétiques de cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté.

### 1.5.1 Description expérimentale du processus

Dans cette étude, on a comme soluté le lactose sous forme  $\alpha$  et  $\beta$ , comme solvant l'eau et comme solide obtenu à la fin de l'opération le  $\alpha$ -lactose monohydraté  $C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$ . Ce terme monohydraté se réfère à une molécule d'eau (le solvant) incorporée dans la structure du cristal par molécule de lactose. Le cristalliseur utilisé dans cette étude est une cuve de 10 L supposée parfaitement agitée. Dans une première étape, il est rempli jusqu'à 1,5 L avec une solution sursaturée dans laquelle  $\alpha$  et  $\beta$  sont à l'équilibre de mutarotation. La solution estensemencée avec des cristaux  $\alpha$ -lactose. Dans une seconde étape, le reste de la solution (composée d'eau et de lactose dissous) de concentration fixe est ajoutée à température constante et identique à la température de la première étape. En parallèle de l'ajout, la température de la cuve peut être modifiée afin de modifier la sursaturation du procédé. Le processus est schématisé sur la figure (1.13).

---

## 1.5.2 Modèle dynamique du processus

Le modèle mathématique qui décrit les divers phénomènes mis en jeu dans la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté comprend le bilan de population sur les cristaux de  $\alpha$ -lactose monohydraté, les bilans de matières sur le  $\alpha$ -lactose, le  $\beta$ -lactose et l'eau avec prise en compte de la mutarotation, et le bilan d'énergie. Dans cette étude, seuls les phénomènes de nucléation primaire et de croissance sont pris en compte dans la modélisation, en négligeant les phénomènes d'agglomération et de brisure.

La première partie du chapitre 3 expose une modélisation mathématique détaillée de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose. Dans une deuxième partie du chapitre, une étude mathématique de l'existence et de l'unicité de solution du modèle dynamique est présentée. L'idée de cette étude est similaire à l'étude du modèle de cristallisation du  $KCl$  en mode continu avec dissolution des fines et classification de produit.

Dans l'étude d'existence et d'unicité locale et globale de solution des modèles des chapitres 2 et 3, nous exploitons des techniques utilisées dans les preuves d'existence et d'unicité dans les problèmes IBVP (Initial Boundary Value Problem) de population des individus. Notre idée est basée sur l'analogie entre la population de cristaux et la population des individus :

- les entités : personne ou cristal individuel pouvant naître (nucléation), grandir (croissance) ou mourir (dissolution, brisure ...).
- les entités associées : ensemble de personnes s'associant (agglomération) pour former par exemple des familles (agglomérats) (ESPITALIER et al., p.d.).

Pour de plus amples détails et applications d'étude d'existence et d'unicité des problèmes IBVP (Initial Boundary Value Problem) de population des individus, on peut citer les références suivantes : Calsina (CALINA et SALDANA, 1994) et Mombaur (MOMBAUR, 2001).

## 1.6 Contrôle optimal de cristallisation solvatée en mode semi-continu

### 1.6.1 Généralités sur le contrôle des cristallisoirs

Dans plusieurs domaines des sciences de l'ingénieur faisant appel aux outils de contrôle optimal, la connaissance de l'état à chaque instant est nécessaire à la réalisation d'un objectif spécifique (comme par exemple une distribution de taille finale étroite ou une taille moyenne finale maximale). L'état d'un système est un ensemble de variables permettant de décrire l'évolution du procédé. En cristallisation, le cristallisoir est caractérisé par les concentrations, les températures dans la cuve et de la double-enveloppe, le volume du mélange et la masse du solide et sa distribution de taille. La mesure en ligne de ces variables est parfois impossible. Pour pallier cette

difficulté, on utilise les outils mathématiques pour analyser et étudier les propriétés de l'état et les algorithmes d'estimation de l'état (NAJIM et MURATET, 1987; TRÉLAT, 2005). Ces alternatives reposent sur la modélisation mathématique qui est formée d'équations dynamiques décrivant le processus et des lois mathématiques reliant les entrées et les sorties et les variables d'état.

Comme la cristallisation est une opération primordiale dans de nombreuses industries (chimique, pétrochimique, agro-alimentaire, pharmaceutique ...), les études sur les stratégies de contrôle de cette opération sont d'une grande importance pour obtenir des produits conformément aux cahiers de charges et aux exigences industrielles (ROFFEL et BETLEM, 2006). Selon Christofides (CHRISTOFIDES et al., 2008), 60% des produits finaux dans l'industrie chimique sont fabriqués sous forme de particules solides. Diverses propositions de stratégies de contrôle optimal de processus de cristallisation ont été publiées suite aux travaux de Jones (JONES, 1974; JONES et J. W. MULLIN, 1974) et Mullin (J. W. MULLIN et NYVLT, 1971). Plusieurs études ont été focalisées sur la détermination d'une trajectoire optimale de température qui, compte tenu des cinétiques de nucléation et de croissance, permet d'optimiser divers objectifs comme par exemple l'obtention d'une distribution de taille étroite. La majorité de ces études sont basées sur les mesures en ligne durant le processus de cristallisation. La production des particules avec une petite ou une grande taille moyenne est parmi les objectifs classiques de plusieurs travaux du contrôle en cristallisation en mode discontinu comme les travaux de Matthews (MATTHEWS et RAWLINGS, 1998) et Rawlings (RAWLINGS, MILLER et W. R. WITKOWSKI, 1993). Plusieurs applications ont été faites en utilisant cette approche directe, c'est-à-dire de contrôler le cristalliseur sur la base de mesures en ligne comme dans les travaux de Zhang (ZHOU et al., 2006), Hu (HU, ROHANI et JUTAN, 2005; HU, ROHANI, WANG et al., 2005), Sarkar (SARKAR, ROHANI et JUTAN, 2006) et Sheikhzadeh (SHEIKHZADEH, TRIFKOVIC et ROHANI, 2007) avec Rohani. On peut citer aussi les travaux de Zhou (ZHOU et al., 2006) dans le domaine pharmaceutique.

### 1.6.2 Généralités sur le contrôle optimal

Cette section présente les notions de base de la théorie de contrôle optimal et les méthodes numériques s'y afférant. Sur ces notions et ces méthodes sont basés les algorithmes de solveurs de contrôle optimal utilisés pour la résolution numérique des problèmes de contrôle de processus que nous présentons dans le chapitre 4.

Un problème de contrôle optimal consiste à déterminer un ensemble de trajectoire joignant un état initial à une cible finale (KNOWLES, 2012; SPEYER et JACOBSON, 2010). Pour modéliser le problème, on peut avoir recours à des équations différentielles, des équations intégrales ou des équations aux dérivées partielles. Pour un système ( $S$ ) dont l'état à chaque instant  $t$  est décrit par

$$x(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)) \in \omega \subset \mathbf{R}^n$$

on peut le commander à l'aide d'un contrôle (ou une commande)  $u(t) \in \mathbf{R}^m$ . Le but est de trouver le contrôle  $u(t)$  qui fait passer le système ( $S$ ) d'un état initial donné à un état final donné en optimisant certains critères.

---

## Formulations en contrôle optimal

Il existe trois formulations en contrôle optimal : La formulation de Lagrange, la formulation de Mayer et la formulation de Bolza (HIRIART-URRUTY, 2008 ; HULL, 2003 ; LOCATELLI, 2001). On considère un système de contrôle général dont l'évolution est décrite par un modèle d'état non linéaire donné par l'équation différentielle :

$$\dot{x}(t) = f(x(t), u(t)),$$

où  $x(t)$  représente le profil temporel de l'état du système et  $u(t)$  celui du contrôle. Un problème de contrôle optimal consiste à déterminer un contrôle  $u(t)$  qui permet à la fois :

- d'optimiser un critère de coût,
- de vérifier les conditions initiales et finales sur les profils temporels de l'état et de contrôle,
- de satisfaire des contraintes imposées au système qui peuvent être de nature instantanée ou de nature intégrale.

Les différentes formulations de problèmes de contrôle optimal dépendent du critère de coût à optimiser.

- *Formulation de Lagrange :*

On parle d'une formulation de Lagrange lorsque le critère de coût est sous forme d'intégrale. Il y a deux catégories de problèmes dans cette formulation : Problème à temps terminal fixé et problème à temps terminal libre.

*Problème de Lagrange à temps terminal fixé :*

Ce problème dans la formulation de Lagrange s'écrit sous la forme :

$$(\mathcal{L}) \begin{cases} \text{Critère de coût à optimiser} & J(x, u) := \int_{t_0}^{t_f} l(t, x(t), u(t)) dt \\ \text{Dynamique du système} & \dot{x}(t) = f(x(t), u(t)) \\ \text{Conditions initiales} & x(t_0) = x_0 \\ \text{Conditions finales} & x(t_f) = x_f \\ \text{Contraintes imposées au système} & \end{cases} \quad (1.6.1)$$

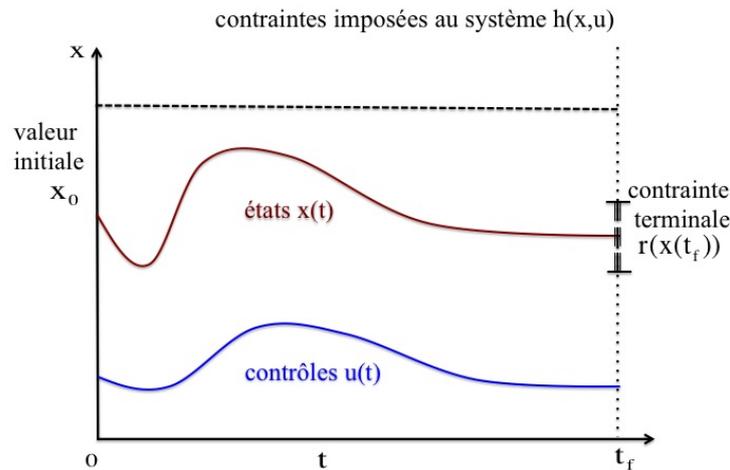
où  $x(t) = (x_1(t), \dots, x_n(t))$  est l'état du système et  $u(t) = (u_1(t), \dots, u_m(t))$  le contrôle. L'équation  $\dot{x}(t) = f(x(t), u(t))$  décrit l'évolution du système en fonction du temps  $t$ .  $f = (f_1(t), \dots, f_n(t))$  est de même dimension que  $x$  et le temps  $t_f > t_0$  est fixé.

*Problème de Lagrange à temps terminal libre :*

La valeur de  $t_f$  est alors une variable. Le problème aura la forme

$$(\mathcal{L}') \begin{cases} \text{Critère de coût à optimiser} & J(x, u, t_f) := \int_{t_0}^{t_f} l(t, x(t), u(t)) dt \\ \text{Dynamique du système} & \dot{x}(t) = f(x(t), u(t)) \\ \text{Conditions initiales} & x(t_0) = x_0 \\ \text{Contraintes imposées au système} & \end{cases} \quad (1.6.2)$$

où  $t_f$  est une inconnue. Le problème de contrôle optimal et ses variables sont illustrés dans la figure (1.14).



**Fig. 1.14:** Variables et contraintes de problème de contrôle optimal

■ *Formulation de Mayer :*

Pour cette formulation,  $J$  n'est pas du type intégral et il ne porte que sur l'état final  $x(t_f)$ . Le problème de cette formulation s'écrit

$$(\mathcal{M}) \left\{ \begin{array}{l} \text{Critère de coût à optimiser} \quad J(x, u) := g(x(t_f)) \\ \text{Dynamique du système} \quad \dot{x}(t) = f(x(t), u(t)) \\ \text{Conditions initiales} \quad x(t_0) = x_0 \\ \text{Conditions finales} \quad x(t_f) = x_f \\ \text{Contraintes imposées au système} \end{array} \right. \quad (1.6.3)$$

Un problème écrit selon la formulation de Mayer peut être à temps terminal fixé ou à temps terminal libre.

■ *Formulation de Bolza :*

Dans ce cas,  $J$  se compose d'une partie intégrale et d'une partie définie sur l'état final. Et le problème s'écrit sous la forme

$$(\mathcal{B}) \left\{ \begin{array}{l} \text{Critère de coût à optimiser} \quad J(x, u) := \int_{t_0}^{t_f} l(t, x(t), u(t)) dt + g(x(t_f)) \\ \text{Dynamique du système} \quad \dot{x}(t) = f(x(t), u(t)) \\ \text{Conditions initiales} \quad x(t_0) = x_0 \\ \text{Conditions finales} \quad x(t_f) = x_f \\ \text{Contraintes imposées au système} \end{array} \right. \quad (1.6.4)$$

### 1.6.3 Méthodes numériques en contrôle optimal

Dans cette section, nous présentons les principes généraux des méthodes numériques de résolution de problème de contrôle optimal. Il y a deux grandes classes de méthodes :

---

les méthodes directes et les méthodes indirectes.

### ***Méthodes indirectes***

Les méthodes indirectes sont basées sur l'utilisation du principe du maximum de Pontriaguine (PMP). Pour de plus amples détails et applications de ce principe, on cite les livres de Upreti (UPRETI, 2013), de Liberzon (LIBERZON, 2012), de Vinter (VINTER, 2010), de Gerdtz (GERDTS, 2012) et de Clarke (CLARKE, 2013).

### ***Méthodes directes***

Ces méthodes sont basées sur la discrétisation de contrôle et/ou de l'état du problème pour tout instant pour se ramener à un problème d'optimisation non linéaire en dimension finie qui sera résolu par des algorithmes de programmation non linéaire. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

- méthodes directes de tir et de multi-tirs : elles consistent à discrétiser seulement les contrôles. Les trajectoires des états sont intégrées explicitement. Pour de plus amples détails, on peut citer les références suivantes : Bock (BOCK et al., 2012), Diehl et Mombaur Moritz DIEHL et MOMBAUR, 2006, Sager (SAGER, 2005), Diehl et Bock (Moritz DIEHL, BOCK et al., 2005) et Knowles (KNOWLES, 2012).
- méthodes directes de collocation : elles consistent à discrétiser les contrôles et les états. Pour de plus amples détails et applications, on peut citer les références suivantes : Mohan (MOHAN et KAR, 2012), Stryk (STRYK, 1993) et Gerdtz (GERDTS, 2012).

#### **1.6.4 Techniques de reconstruction de distribution de taille de particules**

Dans l'étude de problème de contrôle optimal, l'équation aux dérivées partielles est transformée en un ensemble d'équations différentielles ordinaires grâce aux moments. Mais avec les moments, on n'a pas la distribution de taille de cristaux. Une reconstruction de distribution de taille de cristaux est donc nécessaire.

La reconstruction d'une distribution connaissant qu'un nombre fini de ses moments est une question très importante dans nombreux domaines de la science (processus chimique, traitement d'image, biotechnologie). Plusieurs méthodes ont été proposées et formulations mathématiques correspondantes ont été introduites dans la littérature au cours des dernières décennies. Parmi les approches les plus connues, on peut citer l'estimation paramétrique qui consiste à supposer une forme générale de distribution comme la loi de Weibull, la loi Log-normale ou la loi de Gauss, et de déterminer la forme la plus adaptée par la recherche des paramètres de cette distribution à partir des moments. Cette reconstruction basée sur des fonctions de distribution de taille connues est une méthode rapide, mais la méthode nécessite une connaissance a priori

de la forme de la distribution (DIEMER et OLSON, 2002; GIAYA et THOMPSON, 2004). Cependant, si on ne connaît pas la forme de distribution du processus, cette méthode n'est pas efficace.

Parmi les approches qu'on peut utiliser dans le cas de reconstruction sans connaître la distribution à l'avance, on peut citer l'approche d'inversion des moments. L'application de cette technique a prouvé qu'elle n'est pas trop efficace (FLOOD, 2002).

Dans cette section, on présente dans une première partie, le principe de technique d'inversion des moments. Dans la deuxième partie, nous adaptons l'approche mathématique maximum d'entropie pour l'appliquer à la construction de distribution de taille de particules en connaissant ses moments. Du fait de la différence d'ordre de grandeur existant entre ces moments (varie entre  $10^{-9} \frac{m^k}{m^3}$  avec  $k > 3$  et  $10^{10} nbr/m^3$ ), un changement de variable spécifique est appliqué pour la construction de la distribution de taille de cristaux.

### Technique d'inversion

Cette technique de catégorie de méthodes de reconstruction de distribution est basée sur l'inversion des moments. On note  $f$  la distribution de taille de particules qu'on cherche à reconstruire à partir de ses moments  $\mu_i(t) = \int_0^\infty f L^i dL$ . Cette approche d'inversion se base sur l'approximation du  $i^{\text{ème}}$  moment donnée par

$$\mu_i = \sum_{k=1}^{N_d} f_k L_{m,k}^i \Delta L_k dL,$$

où  $f_k$  est la valeur de la fonction de distribution  $f$  au point  $L_{m,k}$  taille moyenne arithmétique de la classe de taille de largeur  $\Delta L_k$  et  $N_d$  le nombre de points de discrétisation. L'écriture de cette approximation, de  $k = 1$  jusqu'à  $N_d$  donne :

$$\begin{aligned} \mu_0 &= f_1 \Delta L_1 + f_2 \Delta L_2 + \dots + f_{N_d} \Delta L_{N_d} dL & (1.6.5) \\ \mu_1 &= f_1 L_{m,1} \Delta L_1 + f_2 L_{m,2} \Delta L_2 + \dots + f_{N_d} L_{m,N_d} \Delta L_{N_d} dL \\ &\vdots \\ \mu_{N_d-1} &= f_1 L_{m,1}^{N_d-1} \Delta L_1 + f_2 L_{m,2}^{N_d-1} \Delta L_2 + \dots + f_{N_d} L_{m,N_d}^{N_d-1} \Delta L_{N_d} dL \end{aligned}$$

En re-écrivant l'ensemble de ces équations sous forme matricielle

$$\mu = Af, \quad (1.6.6)$$

on obtient :

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu_0 \\ \vdots \\ \mu_{N_d-1} \end{pmatrix} \quad f = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_{N_d} \end{pmatrix} \quad A_{N_d, N_d} = \begin{pmatrix} \Delta L_1 & \Delta L_2 & \dots & \Delta L_{N_d} \\ L_{m,1} \Delta L_1 & L_{m,2} \Delta L_2 & \dots & L_{m,N_d} \Delta L_{N_d} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ L_{m,1}^{N_d-1} \Delta L_1 & L_{m,2}^{N_d-1} \Delta L_2 & \dots & L_{m,N_d}^{N_d-1} \Delta L_{N_d} \end{pmatrix} \quad (1.6.7)$$

---

Ce système est un système linéaire d'équations dont la solution s'écrit :  $f = A^{-1}\mu$ . Plusieurs travaux dans la littérature ont testé l'approximation par cette méthode dans la reconstruction de diverses distributions connues (distribution normale et distribution log-normale) mais plusieurs inconvénients ont été identifiés (FLOOD, 2002). Parmi ces inconvénients l'obtention d'une mauvaise approximation lorsque le nombre des moments n'est pas très grand et la génération des valeurs négatives même avec l'augmentation de nombre de points de discrétisation.

### **Méthode du maximum d'entropie**

On présente une étude de la reconstruction d'une fonction positive par la méthode de Maximum Entropie en utilisant les informations contenues dans un nombre fini des moments de la fonction. La reconstruction d'une distribution positive à partir de ses moments est utilisée dans le domaine de problème inverse en mathématiques. En raison de son importance dans le contexte de la théorie des probabilités et des problèmes complexes d'analyse qui lui sont associés, le problème des moments a attiré l'attention d'un grand nombre de chercheurs de plusieurs domaines. En effet, ce problème a diverses applications très importantes dans des domaines comme la biologie, la physique, la stochastique, l'ingénierie et le traitement de signal (LI et PAN, 2004 ; MACKE, MURRAY et LATHAM, 2011 ; NAJIB, ARMINJON et SMAOUI, 2007).

*Principe du Maximum d'Entropie* : On note par  $p(x)$  une distribution de tailles de particules. On appelle entropie de la distribution  $p$ , la quantité

$$- \int_0^{\infty} p(x) \ln p(x) dx \quad (1.6.8)$$

Si on suppose que les moments de cette distribution donnés par

$$\mu_i = \int_0^{\infty} p(x)x^i dx, i = 0, \dots, N \quad (1.6.9)$$

sont connus sachant que  $p$  est intégrable et que  $0 < \mu_i < \infty$ . L'objectif principal est de reconstruire la distribution positive  $p$  à partir de ses moments qui sont déjà connus en utilisant le principe de maximum d'entropie. Le principe de la méthode du maximum d'entropie consiste à trouver la fonction  $p(x)$  qui maximise la fonction d'entropie

$$p \longrightarrow S[p] := - \int_0^{\infty} p(x) \ln p(x) dx \quad (1.6.10)$$

à partir de ses moments connus  $\mu_i = \int_0^{\infty} p(x)x^i dx, i = 0, \dots, N$ . D'où le problème revient à un problème d'optimisation ( $P$ )

$$(P) \quad \begin{array}{ll} \text{maximiser} & S[p] = - \int_0^{\infty} p(x) \ln p(x) dx \\ \text{sous contraintes} & \int_0^{\infty} p(x)x^i dx = \mu_i, i = 0, \dots, N \end{array}$$

La solution résultante est une fonction  $p^*(x)$ , qui est obtenue par les conditions d'optimalité. En écrivant la fonction de Lagrange donnée par

$$\mathcal{L}(p, \lambda) = -S[p] + \sum_{i=0}^N \lambda_i \left( \int_0^\infty x^i p(x) dx - \mu_i \right) \quad (1.6.11)$$

$$= \int_0^\infty p(x) \ln p(x) dx + \sum_{i=0}^N \lambda_i \left( \int_0^\infty x^i p(x) dx - \mu_i \right) \quad (1.6.12)$$

La différentiation de  $\mathcal{L}$  par rapport à  $p$

$$\frac{\partial \mathcal{L}(p, \lambda)}{\partial p(x)} = 0 \quad (1.6.13)$$

donne

$$\int_0^\infty (\ln p(x) + 1) dx + \sum_{i=0}^N \lambda_i \int_0^\infty x^i dx = 0, \quad (1.6.14)$$

ce qui donne

$$\ln p(x) = - \sum_{i=0}^N \lambda_i x^i - 1, \quad (1.6.15)$$

D'où

$$p^*(x) = \exp \left( - \sum_{i=0}^N \lambda_i x^i - 1 \right). \quad (1.6.16)$$

Ensuite, on remplace  $p(x)$  par son expression dans la fonction de Lagrange  $\mathcal{L}$ , on obtient :

$$\Psi(\lambda) = \int_0^\infty - \left( \sum_{i=0}^N \lambda_i x^i - 1 \right) \exp \left( - \sum_{i=0}^N \lambda_i x^i - 1 \right) dx \quad (1.6.17)$$

$$- \sum_{i=0}^N \lambda_i \left( \int_0^\infty x^i \exp \left( \sum_{i=0}^N \lambda_i x^i - 1 \right) dx - \mu_i \right), \quad (1.6.18)$$

ce qui donne

$$\Psi(\lambda) = - \int_0^\infty \exp \left( - \sum_{i=0}^N \lambda_i x^i - 1 \right) dx - \sum_{i=0}^N \lambda_i \mu_i. \quad (1.6.19)$$

Ce qui revient à une résolution du problème dual suivant

$$(D) \quad \min_{\lambda} \Phi(\lambda) := \int_0^\infty \exp \left( - \sum_{i=0}^N \lambda_i x^i - 1 \right) dx + \sum_{i=0}^N \lambda_i \mu_i. \quad (1.6.20)$$

Dans la résolution de ce problème, la formule de quadrature est utilisée dans l'approximation numérique de l'intégrale

$$\int_0^\infty f(L) dL \approx \sum_{k=0}^r w_k f_k,$$

d'où, le problème dual a la forme

$$(D) \quad \min_{\lambda} \Phi(\lambda) := \sum_{k=0}^r w_k \exp\left(-\sum_{i=0}^N \lambda_i x_k^i - 1\right) + \sum_{i=0}^N \lambda_i \mu_i, \quad (1.6.21)$$

ce qui donne

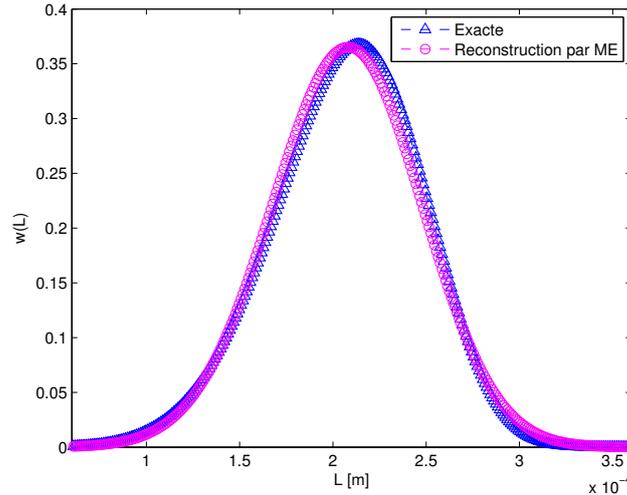
$$\frac{\partial \phi}{\partial \lambda_i} = p_i^* - \sum_{k=0}^r w_k \exp\left(-\sum_{i=0}^N \lambda_i x_k^i - 1\right) x_k^i. \quad (1.6.22)$$

Dans le cas de l'application du principe de maximum d'entropie en cristallisation, on a d'une part des moments d'ordres de grandeurs très différents (varient entre  $10^{-9}$  et  $10^{10}$ ) et d'autre part des tailles des particules allant de  $10^{-9} \frac{m^k}{m^3}$  avec  $k > 3$  à  $10^{-3} m \text{ nbr}/m^3$ . La résolution numérique du problème avec la méthode du maximum d'entropie devient délicate. Pour résoudre ce problème, on utilise un changement de variables de telle sorte que la méthode détaillée dans la section précédente soit faisable.

Nous avons testé la simulation numérique de reconstruction de distribution de taille de particules avec la méthode du maximum d'entropie pour des tailles très faibles. Nous présentons sur la figure 1.15 une comparaison entre la distribution exacte donnée par

$$w(L) = \begin{cases} (5000(L - \theta))^5 \exp(-(5000(L - \theta))^5), & L \geq \theta \\ 0 & L < \theta, \end{cases} \quad (1.6.23)$$

avec  $\theta = 1.371 \times 10^{-5} m$  et la distribution construite par la méthode du maximum d'entropie, sur l'intervalle  $[1, 5 \times 10^{-8} m; 4, 98 \times 10^{-4} m]$ . Cette comparaison montre



**Fig. 1.15:** Comparaison entre la distribution reconstruite par la méthode du maximum d'entropie et la distribution exacte sur  $[1.5 \cdot 10^{-8}, 4.980^{-4}]$

une bonne approximation par la méthode du maximum d'entropie pour des tailles

faibles. En effet, le calcul de l'erreur quadratique entre la distribution exacte et la distribution construite a pour expression

$$err_{\text{quad}} = \frac{1}{N_p} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_p} (w_{\text{ME}} - w_{\text{Exact}})^2} \quad (1.6.24)$$

La valeur de  $err_{\text{quad}}$  vaut 0,0046 pour un nombre de points de discrétisation  $N_p$  de 500 et un intervalle de taille  $\Delta L$  constant.

### Résumé

Nous avons présenté dans ce chapitre les principes de base de la modélisation mathématique des processus de cristallisation. Par ailleurs, le contexte de notre travail concernant les trois thèmes suivants : la modélisation mathématique de la cristallisation en mode continu avec dissolution des fines et classification du produit, la modélisation de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté et le contrôle optimal de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi-continu. Chaque thème sera présenté en détail dans les chapitres 2, 3 et 4.



---

# Étude mathématique et simulation d'une cristallisation en mode continu

---

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Étude mathématique</b> . . . . .	<b>39</b>
<b>2.2</b>	<b>Simulation numérique complémentaire</b> . . . . .	<b>66</b>

---

Dans une première partie rédigé sous la forme d'un article, nous présentons d'une part le modèle de la cristallisation du KCl en mode continu avec dissolution des fines et classification de produit et d'autre part l'étude mathématique de ce modèle. Cette dernière a pour objet de montrer l'existence et l'unicité de la solution du modèle. Enfin la résolution numérique du modèle est proposée et les résultats sont discutés. Dans une seconde partie, des compléments de simulation sont apportés.

## 2.1 Étude mathématique

---

# A mathematical model for continuous crystallization

A. Rachah      D. Noll      F. Espitalier      F. Baillon

## Abstract

We discuss a mixed suspension mixed product removal crystallizer operated at thermodynamic equilibrium. We derive and discuss the mathematical model based on population and mass balance equations, and prove local existence and uniqueness of solutions using the method of characteristics. We also discuss the global existence of solutions for continuous and batch mode. Finally, a numerical simulation of a continuous crystallizer in steady state is presented.

## 1 Introduction

Crystallization is a liquid-solid separation process, where solids are formed from a solution. The principal processes in crystallization include nucleation, crystal growth, breakage, attrition, and possibly agglomeration and secondary nucleation.

Nucleation is the phase where solute molecules dispersed in the surrounding solvent start to form clusters, which according to the operating conditions are arranged in a defined periodic manner. Crystal growth is the subsequent accretion process of nuclei, driven by supersaturation. Crystal birth and growth cease when the solid-liquid system reaches equilibrium due to the exhaustion of supersaturation.

Figure 1 shows a drawing of a continuous crystallizer with four possible external commands. This includes solute feed to maintain a satisfactory level of supersaturation, fines removal, used in industrial crystallizers to avoid a large quantity of extremely fine crystals hindering sustainable growth, product removal, continuous flow out of the container, and heating or cooling. Internal processes include crystal birth and growth, attrition and breakage, and possibly particle agglomeration. The process operates as follows: liquid solution is fed to the crystallizer. The supersaturation is generated by cooling. Due to supersaturation, crystals are formed from the solution and grow. Solution and crystals are continuously removed from the crystallizer by the product outlet (see several applications [6, 11, 12]).

Crystallization is modeled by a population balance equation, in combination with a molar balance and possibly a thermodynamic or energy balance. In this paper we discuss a mathematical model with the following assumptions. Crystals are characterized by a one-dimensional quantity called characteristic length  $L$ . The crystallizer is operated at isothermal conditions and ideal mixing due to stirring. Nucleation takes place at negligible size  $L = 0$ , crystal growth rate is size independent, and agglomeration is negligible. We derive the model equations, and validate the model mathematically by proving local existence and uniqueness of the solution. We also indicate how more general situations (size dependent growth, temperature dependence of saturation constant, agglomeration) can be integrated in the setting. Our proof expands on Gurtin (see [3]) and Calsina (see [4]), see also [2, 7].

The structure of the paper is as follows. In sections 2.1 and 2.2 the model of the mixed suspension mixed product removal (MSMPR) crystallizer is derived from population and mass balances. Local existence and uniqueness are proved in sections 3. Global existence is discussed in section 4. Finally, a numerical simulation of a continuous crystallizer in steady state is presented in section 5.

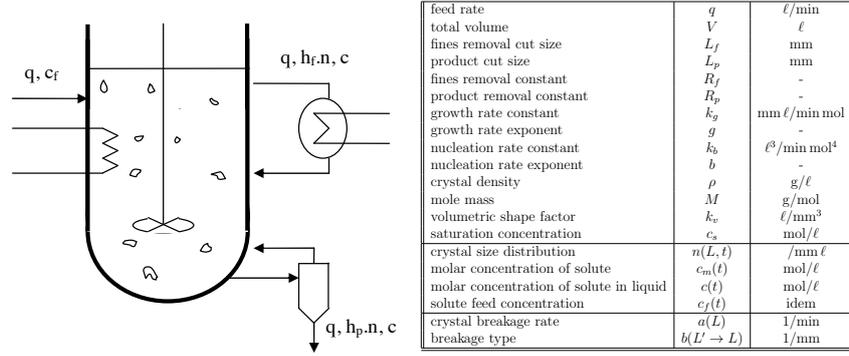


FIGURE 1: Continuous KCl-crystallizer [5] filled with liquid (solute and solvent) and solids (crystals). Internal processes are nucleation, growth, attrition and breakage, and possibly agglomeration. External phenomena include solute feed  $c_f$  at rate  $q$  (upper left) recycling of fines  $h_f$  (upper right), product removal  $h_p$  (lower right), stirring, and possibly heating or cooling to influence the saturation concentration  $c_s$ .

## 2 Modeling and process dynamics

### 2.1 Population balance equation

The population balance equation describes a first interaction between the population of solid crystals, classified by their size, the characteristic length  $L$ , and a second ageless population of solute molecules of the constituent in liquid phase. The equation models birth, growth and death of crystals, breakage and attrition.

We denote by  $n(L, t)$  the number of crystals of the constituent of characteristic length  $L$  in one cubic meter of the suspension at time  $t$ , or crystal size distribution (CSD), whose unit is  $[1/\text{mm} \cdot \ell]$ . By  $c(t)$  we denote the solute concentration of the constituent in the liquid phase, or in other words, the amount of solute per volume of the liquid part of the suspension, whose unit is  $[\text{mol}/\ell]$ . This second population is ageless. Now the population balance equation has the form

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + G(c(t)) \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} = -\frac{q}{V}(1 + h_f(L) + h_p(L)) n(L, t) \\ \quad \quad \quad -a(L) n(L, t) + \int_L^\infty a(L') b(L' \rightarrow L) n(L', t) dL' \\ n(L, 0) = n_0(L), \\ n(0, t) = \frac{B(c(t))}{G(c(t))} \end{cases}$$

---

Here the differential operator on the left describes the growth of the population of crystals of size  $L$ , while the terms on the right describe external effects like fines dissolution, product removal, flow into and out of the crystallizer, breakage and attrition. Extended modeling could also account for agglomeration of crystals [8,9].

The classification function  $h_p(L)$  describes the profile of the product removal filter, which removes large particles with a certain probability according to size. In the ideal case, assumed e.g. in [5], one has

$$(2) \quad h_p(L) = \begin{cases} R_p & \text{if } L \geq L_p \\ 0 & \text{if } L < L_p \end{cases}$$

where  $L_p$  is the product removal size and  $R_p$  the product removal rate. This corresponds to an ideal high-pass filter. Fines removal is characterized by the classification function  $h_f$ , which ideally is a low-pass filter of the form

$$(3) \quad h_f(L) = \begin{cases} 0 & \text{if } L > L_f \\ R_f & \text{if } L \leq L_f \end{cases}$$

where  $R_f$  is the fines removal rate, and  $L_f$  is the fine size. Notice that when  $R_p = R_f = 0$ , particles are removed indifferently of size due to flow out of the crystallizer with rate  $q/V$ . The case  $q = 0$  corresponds to batch mode, where the total mass in the suspension is preserved.

The growth rate  $G(c(t))$  in (1) is assumed independent of crystal size  $L$  and depends on the concentration of solute  $c(t)$  in the liquid phase. One often assumes a phenomenological formula

$$(4) \quad G(c(t)) = k_g (c(t) - c_s)^g,$$

where growth coefficient  $k_g$  and growth exponent  $g$  depend on the constituent, and where  $c_s$  is the saturation concentration, [5,6,10]. For theory it suffices to assume that  $G$  is locally Lipschitz with  $G(c) > 0$  for supersaturation  $c > c_s$ , and  $G(c) < 0$  for  $c < c_s$ , in which case crystals shrink.

The breakage integral on the right of (1) can be explained as follows. The term  $a(L)$  represents the breakage rate, i.e., the probability that a particle of size  $L$  is broken into two particles of smaller sizes  $L', L''$ . The term  $b(L \rightarrow L')$  is the conditional probability that a particle of size  $L$  is broken onto two pieces of size  $L'$  and  $L''$  with  $L' \geq L''$ , and

$$(5) \quad L^3 = L'^3 + L''^3,$$

where (5) assures that breakage does not change the overall crystal volume or mass. This means we have a sink term and source term. The sink term gathers particles leaving size  $L$  by being broken down to smaller sizes  $L' < L$ . This leads to

$$\mathcal{Q}_{\text{break}}^-(L, t) = \int_{2^{-1/3}L}^L a(L)b(L \rightarrow L')n(L, t)dL' = a(L)n(L, t) \int_{2^{-1/3}L}^L b(L \rightarrow L')dL' = a(L)n(L, t),$$

as  $b(L \rightarrow L')$  is a probability density. The source term at size  $L$  has the form

$$\mathcal{Q}_{\text{break}}^+(L, t) = \int_L^{2^{1/3}L} a(L')b(L' \rightarrow L)n(L', t)dL' + \int_{2^{1/3}L}^{\infty} a(L')b(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3})n(L', t)dL',$$

representing particles broken down from all possible larger sizes  $L' \geq L$  to size  $L$ . The left hand term counts those events where the larger particle has size  $L$ , the right hand term those where

the particle of size  $L$  is the smaller one. In the event  $b(L \rightarrow L') = b(L, (L^3 - L'^3)^{1/3})$ ,  $b$  will be symmetrized, so that the first integral has the form given on the right of (1).

Let us examine the mass balance of breakage. The total mass of crystals being broken is

$$m_{\text{break}}^-(t) = \int_0^\infty \mathcal{Q}_{\text{break}}^-(L, t) L^3 dL = \int_0^\infty a(L) n(L, t) L^3 dL.$$

On the other hand, the total mass of new crystals born due to breakage is

$$\begin{aligned} m_{\text{break}}^+(t) &= \int_0^\infty \mathcal{Q}_{\text{break}}^+(L, t) L^3 dL = \int_0^\infty \int_L^{2^{1/3}L} a(L') b(L' \rightarrow L) n(L', t) dL' L^3 dL \\ &\quad + \int_0^\infty \int_{2^{1/3}L}^\infty a(L') b(L' \rightarrow (L^3 - L'^3)^{1/3}) n(L', t) dL' L^3 dL \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L^3 dL dL' \\ &\quad + \int_0^\infty a(L') n(L', t) \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L^3 - L'^3)^{1/3}) L^3 dL dL' \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) \left\{ \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L^3 dL + \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L^3 - L'^3)^{1/3}) L^3 dL \right\} dL' \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) L'^3 dL = m_{\text{break}}^-(t), \end{aligned}$$

at all times  $t$ , because the term  $\{\dots\}$  equals

$$\begin{aligned} \{\dots\} &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L^3 dL + \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L^3 - L'^3)^{1/3}) L^3 dL \\ &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L^3 dL + \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L'^3 dL \\ &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) (L^3 + L'^3) dL = L'^3 \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL = L'^3. \end{aligned}$$

This confirms that breakage leaves the total crystal mass invariant. In contrast, if we compute the balance of number of individuals being broken, we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{\text{break}}^+(t) &= \int_0^\infty \mathcal{Q}_{\text{break}}^+(L, t) dL = \int_0^\infty \int_L^{2^{1/3}L} a(L') b(L' \rightarrow L) n(L', t) dL' dL \\ &\quad + \int_0^\infty \int_{2^{1/3}L}^\infty a(L') b(L' \rightarrow (L^3 - L'^3)^{1/3}) n(L', t) dL' dL \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL dL' \\ &\quad + \int_0^\infty a(L') n(L', t) \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L^3 - L'^3)^{1/3}) dL dL' \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) \left\{ \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL + \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L^3 - L'^3)^{1/3}) dL \right\} dL' \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) 2 dL = 2 \mathcal{Q}_{\text{break}}^-(t), \end{aligned}$$

---

because the term  $\{\dots\}$  equals

$$\begin{aligned}\{\dots\} &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L)dL + \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3})dL \\ &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L)dL + \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L)dL = 2.\end{aligned}$$

Not surprisingly, breakage doubles the total number of individuals of that part of the population which undergoes breakage.

Equation (1) goes along with initial and boundary conditions. The initial crystal distribution  $n_0(L)$  is called a *seed*. The boundary condition  $n(0, t) = B(c(t))/G(c(t))$  models birth of crystals at size  $L = 0$  and is governed by the ratio  $B/G$  of birth rate  $B(c)$  over growth rate  $G(c)$ . Again it is customary to assume a phenomenological law of the form

$$(6) \quad B(c(t)) = k_b ((c(t) - c_s)_+)^b$$

for the birth rate, where  $k_b$  is the nucleation or birth coefficient,  $b$  the birth exponent, and  $q_+ = \max\{0, q\}$ . For theory it is enough to assume that  $B$  is locally Lipschitz with  $B > 0$  for  $c > c_s$  and  $B = 0$  for  $c \leq c_s$ , meaning that nucleation only takes place in a supersaturated suspension.

## 2.2 Mole balance equation

We now derive a second equation which models the influence of various internal and external effects on the second population, the concentration  $c(t)$  of solute molecules in the liquid. In order to derive the so-called mole balance equation, we start by investigating the mass balance within the crystallizer. The total mass  $m$  of the suspension in the crystallizer is decomposed as

$$(7) \quad m = m_{\text{liquid}} + m_{\text{solid}} = m_{\text{solvent}} + m_{\text{solute}} + m_{\text{solid}}.$$

In this study we consider non-solvated crystallization, where solute molecules transit directly into solid state without integrating (or capturing) solvent molecules. We therefore have

$$(8) \quad \dot{m}_{\text{solvent}}^+ = \dot{m}_{\text{solvent}}^-.$$

In batch mode  $q = 0$  the total mass is preserved,  $\frac{dm}{dt} = 0$ , and the system is closed. We will then obtain the relation  $\frac{dm_{\text{solute}}}{dt} = -\frac{dm_{\text{solid}}}{dt}$ , but in continuous or semi-batch mode this equation has to be completed by external sources and sinks and, using (8), takes the form

$$(9) \quad \frac{dm}{dt} = \frac{dm_{\text{solute}}}{dt} + \frac{dm_{\text{solid}}}{dt} = \dot{m}_{\text{solute}}^+ - \dot{m}_{\text{solute}}^- + \dot{m}_{\text{solid}}^+ - \dot{m}_{\text{solid}}^-.$$

We will now have to relate this equation to the population balance equation (1). In analogy with (7) we decompose the total volume  $V$  of the suspension as  $V = V_{\text{liquid}} + V_{\text{solid}} = V_{\text{solute}} + V_{\text{solvent}} + V_{\text{solid}}$ . The liquid section is the dimensionless quantity

$$(10) \quad \varepsilon = \frac{V_{\text{liquid}}}{V} = 1 - \frac{V_{\text{solid}}}{V}.$$

A natural physical quantity to describe the solute population is the molar concentration of solute  $c_m = \frac{V_{\text{solute}} \rho}{V M}$ , which quantifies the amount of the solute constituent per volume of the suspension. Here  $\rho := \rho_{\text{solute}} = \rho_{\text{solid}}$  is the density of solute, and by assumption also the crystal density,  $M$  is the molar mass of the constituent,  $V$  the total volume of the suspension, and  $V_{\text{solute}}$  is the volume of solute in the suspension. The unit of  $c_m$  is [mol/ℓ].

This allows us now to introduce the molar concentration of solute in the liquid phase  $c = \varepsilon^{-1} c_m = \frac{V_{\text{solute}} \rho}{V_{\text{liquid}} M}$ , whose dimension is again [mol/ℓ]. This quantity leads to a more complicated form of the mole balance equation, but its use is dictated by the fact that growth term in the population balance (1) depends on  $c$  and not directly on  $c_m$ . We deduce the relation

$$(11) \quad m_{\text{solute}} = V \varepsilon c M.$$

In this study we will consider the total volume of the suspension as constant, which leads to the formula

$$(12) \quad \frac{dm_{\text{solute}}}{dt} = \frac{d(V \varepsilon c M)}{dt} = V \frac{d\varepsilon}{dt} c M + V \varepsilon \frac{dc}{dt} M.$$

Let us now get back to (9). We start by developing the expressions on the right hand side. Decomposing  $\dot{m}_{\text{solid}}^{\pm} = \dot{m}_{\text{fines}}^{\pm} + \dot{m}_{\text{product}}^{\pm} + \dot{m}_{\text{general}}^{\pm}$ , we have  $\dot{m}_{\text{fines}}^{+} + \dot{m}_{\text{product}}^{+} + \dot{m}_{\text{general}}^{+} = 0$ , meaning that we do not add crystals during the process. For crystal removal we have

$$\dot{m}_{\text{product}}^{-} = q k_v \rho \int_0^{\infty} h_p(L) n(L, t) L^3 dL,$$

which means that crystals of size  $L$  are filtered with a certain probability governed by the classification function  $h_p$ . Similarly, fines are removed according to

$$\dot{m}_{\text{fines}}^{-} = q k_v \rho \int_0^{\infty} h_f(L) n(L, t) L^3 dL$$

where  $h_f$  is the fines removal filter profile.

The quantity  $k_v$  is the volume shape factor of the crystals. Typical parameter values for KCl-crystallization are given in Table 1.

The term  $\dot{m}_{\text{general}}^{-} = q k_v \rho \int_0^{\infty} n(L, t) L^3 dL$  corresponds to a size indifferent removal of particles caused by the flow with rate  $q$ . The external terms for solute include  $\dot{m}_{\text{solute}}^{-} = \frac{q}{V} m_{\text{solute}}$ , meaning that due to the flow with rate  $q$  a portion of the solute mass is lost.

In the input we have  $\dot{m}_{\text{solute}}^{+} = q c_f M + \dot{m}_{\text{fines}}^{-}$ , where  $q c_f M$  means solute feed and is a control input. The second term  $\dot{m}_{\text{fines}}^{-}$  means that the mass which is subtracted from  $m_{\text{solid}}$  in the dissolution phase is recycled and added to  $m_{\text{solute}}$ . Altogether, fines therefore do not alter the mass balance. We now have related the dotted expressions to quantities used in the population balance equation.

Our next step is to relate the internal dynamics of the mass balance to the population balance equation. We start by noting that  $m_{\text{solid}}(t) = k_v \rho V \int_0^{\infty} n(L, t) L^3 dL$ . Therefore, differentiating with respect to time and substituting the integrated right hand side of the population balance

equation  $\int_0^\infty \{ \dots \} L^3 dL$  in (1) gives

$$\begin{aligned}
\frac{dm_{\text{solid}}(t)}{dt} &= k_v \rho V \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} L^3 dL \\
(13) \quad &= -k_v \rho V G(c(t)) \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} L^3 dL - k_v \rho q \int_0^\infty (1 + h_f(L) + h_p(L)) n(L, t) L^3 dL \\
&= 3k_v V \rho G(c(t)) \int_0^\infty n(L, t) L^2 dL - k_v \rho q \int_0^\infty (1 + h_f(L) + h_p(L)) n(L, t) L^3 dL,
\end{aligned}$$

where the third line uses integration by parts and also the fact that breakage conserves mass at all times

$$\int_0^\infty (\mathcal{Q}_{\text{break}}^+(L, t) - \mathcal{Q}_{\text{break}}^-(L, t)) L^3 dL = 0,$$

so that terms related to breakage cancel. Altogether, equation (9) becomes

$$\begin{aligned}
\frac{d(V \epsilon c M)}{dt} + 3k_v \rho V G(c(t)) \int_0^\infty n(L, t) L^2 dL - k_v \rho q \int_0^\infty (1 + h_f(L) + h_p(L)) n(L, t) L^3 dL \\
= -\frac{q}{V} V \epsilon c M + q c_f(t) M - q k_v \rho \int_0^\infty (1 + h_p(L)) n(L, t) L^3 dL.
\end{aligned}$$

Canceling the term  $q k_v \rho \int_0^\infty (1 + h_p(L)) n(L, t) L^3 dL$  on both sides gives

$$(14) \quad \frac{d(V \epsilon c M)}{dt} = q c_f M - q c \epsilon M - 3V k_v \rho G(c(t)) \int_0^\infty n(L, t) L^2 dL + q k_v \rho \int_0^\infty h_f(L) n(L, t) L^3 dL,$$

where  $c_f(t)$  is the feed concentration and  $\epsilon(t)$  is the void fraction (10) which takes the form

$$(15) \quad \epsilon(t) = 1 - k_v \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL.$$

Differentiating (15) with respect to time  $t$  yields

$$(16) \quad \frac{d\epsilon(t)}{dt} = -k_v \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} L^3 dL.$$

By substituting the population balance Eq.(1) in first step and using the partial integration in second step, the temporal variation of the liquid fraction is

$$\begin{aligned}
\frac{d\epsilon(t)}{dt} &= k_v G(c(t)) \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} L^3 dL + \frac{q}{V} k_v \int_0^\infty (1 + h_f(L) + h_p(L)) n(L, t) L^3 dL \\
(17) \quad &= -3k_v G(c(t)) \int_0^\infty n(L, t) L^2 dL + \frac{q}{V} k_v \int_0^\infty (1 + h_f(L) + h_p(L)) n(L, t) L^3 dL.
\end{aligned}$$

Solving (17) for  $3k_v G(c(t)) \int_0^\infty n(L, t) L^2 dL$  and multiplying by  $\rho$ , the mass balance of the solute in the liquid in (14) simplifies to

$$(18) \quad \frac{d(V \epsilon c M)}{dt} = q c_f M - q c \epsilon M + V \rho \frac{d\epsilon}{dt} - q \rho k_v \int_0^\infty (1 + h_p(L)) n(L, t) L^3 dL.$$

Finally, using (12), equation (18) is transformed to

$$(19) \quad M \frac{dc(t)}{dt} = \frac{q(\rho - Mc(t))}{V} + \frac{\rho - Mc(t)}{\varepsilon(t)} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} + \frac{qc_f(t)M}{V\varepsilon(t)} - \frac{q\rho}{V\varepsilon(t)} \left( \varepsilon(t) + k_v \int_0^\infty (1 + h_p(L))n(L, t)L^3 dL \right).$$

By substituting (15) into the last term of the right hand side in this last equation, the mass balance of the solute in the liquid phase is finally obtained as

$$(20) \quad M \frac{dc}{dt} = \frac{q(\rho - Mc)}{V} + \frac{\rho - Mc}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{qc_f M}{V\varepsilon} - \frac{q\rho}{V\varepsilon} (1 + k_v \nu(t))$$

with

$$(21) \quad \nu(t) = \int_0^\infty h_p(L)n(L, t)L^3 dL.$$

We shall assume  $0 \leq h_p(L) \leq R_p$  for all  $L$ , so that  $\nu(t) \leq R_p \mu(t)$  for all  $t$ . In the case where  $h_p$  in Eq.(21) is an ideal high pass filter, we obtain

$$(22) \quad \nu(t) = R_p \int_{L_p}^\infty n(L, t)L^3 dL.$$

### 3 Existence and uniqueness

In this chapter we develop our proof of local existence and uniqueness. This requires several preparatory steps.

#### 3.1 Moments and characteristics

In this section we present a transformation of the model using moments and characteristic curves. We consider the population balance equation

$$(23) \quad \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} = -G(c(t)) \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} - h(L)n(L, t) + w(L, t)$$

where

$$(24) \quad w(L, t) = \int_L^\infty a(L')b(L' \rightarrow L)n(L', t)dL'$$

is the source term due to breakage and attrition, and

$$(25) \quad h(L) = (q/V)(1 + h_f(L) + h_p(L)) + a(L) > 0$$

is the sink gathering all attenuating terms. The boundary value is given by

$$(26) \quad n(0, t) = \frac{B(c(t))}{G(c(t))}, \quad t \geq 0$$

and the initial condition is given by

$$(27) \quad n(L, 0) = n_0(L), \quad L \in [0, \infty)$$

coupled with the mole balance equation

$$(28) \quad \frac{dc(t)}{dt} = - \left( \frac{q}{V} + \frac{\epsilon'(t)}{\epsilon(t)} \right) c(t) + \frac{1}{\epsilon(t)} \left[ \frac{qc_f(t)}{V} + \frac{\rho}{M} \epsilon'(t) - \frac{q\rho}{VM} (1 + k_v R_p \nu(t)) \right] + \frac{q\rho}{VM}$$

$$c(0) = c_0$$

$$\text{where } \epsilon(t) = 1 - k_v \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL \quad \text{and} \quad \nu(t) = \int_0^\infty h_p(L) n(L, t) L^3 dL.$$

Introducing the third moment  $\mu(t) = \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL$ , we have  $\epsilon(t) = 1 - k_v \mu(t)$  and  $\epsilon'(t) = -k_v \mu'(t)$ .

**Lemma 1.** *Let  $c(t)$  be a non-negative function such that  $c(0) = c_0$  and suppose  $c(t)$  verifies the mole balance equation (28). Then*

$$(29) \quad c(t) = e^{\int_0^t - \left( \frac{q}{V} + \frac{-k_v \mu'(\tau)}{1 - k_v \mu(\tau)} \right) d\tau} \times \left( c_0 + \int_0^t \left[ \frac{1}{1 - k_v \mu(\tau)} \left[ \frac{qc_f(\tau)}{V} + \frac{\rho}{M} - k_v \mu'(\tau) - \frac{q\rho}{VM} (1 + k_v \nu(\tau)) \right] + \frac{q\rho}{VM} \right] e^{\int_0^\tau \left( \frac{q}{V} + \frac{-k_v \mu'(s)}{1 - k_v \mu(s)} \right) ds} d\tau \right).$$

**Proof:** By solving (28) with respect to  $c(t)$  using variation of the constant, we obtain

$$(30) \quad c(t) = e^{\int_0^t - \left( \frac{q}{V} + \frac{\epsilon'(\tau)}{\epsilon(\tau)} \right) d\tau} \times \left( c_0 + \int_0^t \left[ \frac{1}{\epsilon(\tau)} \left[ \frac{qc_f(\tau)}{V} + \frac{\rho}{M} \epsilon'(\tau) - \frac{q\rho}{VM} (1 + k_v R_p \nu(\tau)) \right] + \frac{q\rho}{VM} \right] e^{\int_0^\tau \left( \frac{q}{V} + \frac{\epsilon'(s)}{\epsilon(s)} \right) ds} d\tau \right).$$

Now by using  $\epsilon(t) = 1 - k_v \mu(t)$  and  $\epsilon'(t) = -k_v \mu'(t)$ , (30) transforms into

$$c(t) = e^{\int_0^t - \left( \frac{q}{V} + \frac{-k_v \mu'(\tau)}{1 - k_v \mu(\tau)} \right) d\tau} \times \left( c_0 + \int_0^t \left[ \frac{1}{1 - k_v \mu(\tau)} \left[ \frac{qc_f(\tau)}{V} + \frac{\rho}{M} - k_v \mu'(\tau) - \frac{q\rho}{VM} (1 + k_v \nu(\tau)) \right] + \frac{q\rho}{VM} \right] e^{\int_0^\tau \left( \frac{q}{V} + \frac{-k_v \mu'(s)}{1 - k_v \mu(s)} \right) ds} d\tau \right).$$

□

Next we introduce characteristic curves. For  $t_0$  and  $L_0$  fixed we let  $\phi_{t_0, L_0}$  be the solution of the initial value problem

$$\phi'(t) = G(c(t)), \quad \phi(t_0) = L_0.$$

Since the right hand side does not depend on  $L$ , we have explicitly

$$(31) \quad \phi_{t_0, L_0}(t) = L_0 + \int_{t_0}^t G(c(\tau)) d\tau.$$

We write specifically  $z(t) := \phi_{0,0}(t)$  the characteristic curve coming from the origin. Now we introduce a family of functions  $N_{t,L}$  which we use later to define  $n(L, t)$  via  $N_{t_0, L_0}(t) := n(\phi_{t_0, L_0}(t), t)$ . We let  $L = \phi_{t_0, L_0}(t)$ , then  $N_{t_0, L_0}$  satisfies

$$N'_{t_0, L_0}(t) = \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} \phi'_{t_0, L_0}(t) + \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} = \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} G(c(t)) + \frac{\partial n(L, t)}{\partial t}.$$

Therefore (23) transforms into

$$(32) \quad N'_{t_0, L_0}(t) = -h(\phi_{t_0, L_0}(t)) N_{t_0, L_0}(t) + w(\phi_{t_0, L_0}(t), t),$$

and we consequently use these ODEs to define the functions  $N_{t,L}$ . Integration of (32) gives

$$(33) \quad N_{t_0, L_0}(t) = \left( N_{t_0, L_0}(t_0) + \int_{t_0}^t w(\phi_{t_0, L_0}(\tau), \tau) \exp \left\{ \int_{t_0}^{\tau} h(\phi_{t_0, L_0}(\sigma)) d\sigma \right\} d\tau \right) \times \exp \left\{ - \int_{t_0}^t h(\phi_{t_0, L_0}(\tau)) d\tau \right\}.$$

We can exploit this for two possible situations, where  $N_{t_0, L_0}(t_0)$  can be given an appropriate value.

Before putting this to work, we will need two auxiliary functions  $\tau$  and  $\xi$ , which are easily defined using the characteristics. First we define  $\tau = \tau(t, L)$  implicitly by

$$(34) \quad \phi_{\tau, 0}(t) = L, \text{ or equivalently, } \phi_{t, L}(\tau) = 0,$$

or again,

$$(35) \quad \int_{\tau(t, L)}^t G(c(\sigma)) d\sigma = L.$$

Then we define  $\xi = \xi(t, L) = \phi_{t, L}(0)$ , which gives  $\xi = L + \int_t^0 G(c(\tau)) d\tau$ .

**Definition 1.** We define the tentative solution  $n(L_0, t_0)$  of the population balance equation (1) by the formula

$$(36) \quad n(L_0, t_0) = \begin{cases} \left( \frac{B(c(\tau_0))}{G(c(\tau_0))} + \int_{\tau_0}^{t_0} w(\phi_{\tau_0, 0}(s), s) \exp \left\{ \int_{\tau_0}^s h(\phi_{\tau_0, 0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \exp \left( - \int_{\tau_0}^{t_0} h(\phi_{\tau_0, 0}(s)) ds \right), & \text{if } L_0 < z(t_0) \\ \left( n_0(\phi_{t_0, L_0}(0)) + \int_0^{t_0} w(\phi_{t_0, L_0}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s h(\phi_{t_0, L_0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \exp \left( - \int_0^{t_0} h(\phi_{t_0, L_0}(s)) ds \right), & \text{if } L_0 \geq z(t_0) \end{cases}$$

The construction on the right uses  $N_{t,L}$ , respectively, (33) where  $\tau_0 = \tau(t_0, L_0)$ ,  $L_0 = \phi(t_0)$ ,  $z(t_0) = \phi_{0,0}(t_0)$  and  $t_0 \in [0, T]$ .

---

The formula is justified as follows. Let  $t_0, L_0$  be such that  $L_0 < z(t_0) = \phi_{0,0}(t_0)$ . This is the case where  $\tau_0 = \tau(t_0, L_0) > 0$ . Here we consider equation (32) for  $N_{\tau_0,0}$  with initial value  $N_{\tau_0,0}(\tau_0) = n(\phi_{\tau_0,0}(\tau_0), \tau_0) = n(0, \tau_0) = B(c(\tau_0))/G(c(\tau_0))$ . This uses the fact that  $\phi_{\tau_0,0}(\tau_0) = 0$  according to the definition of  $\phi_{\tau,0}$ . Integration clearly gives the upper branch of (36).

Next consider  $t_0, L_0$  such that  $L_0 \geq z(t_0)$ . Then  $\tau_0 < 0$ , so that we do not want to use it as initial value. We therefore apply (32), (33) to  $N_{t_0,L_0}$ , now with initial time 0. Then we get

$$N_{t_0,L_0}(t_0) = \left( N_{t_0,L_0}(0) + \int_0^{t_0} w(\phi_{t_0,L_0}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s h(\phi_{t_0,L_0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \times \exp \left( - \int_0^{t_0} h(\phi_{t_0,L_0}(s)) ds \right).$$

Here  $N_{t_0,L_0}(0) = n(\phi_{t_0,L_0}(0), 0) = n_0(\phi_{t_0,L_0}(0))$ , so we get the lower branch of (36) all right. This justifies the formula.

By using moments,  $c$ ,  $\phi_{t,L}$  and  $n(L, t)$  defined by (29), (31), (36), we will represent the problem of existence and uniqueness of the solution of (23), (28) as a fixed-point problem. We will introduce an operator  $\mathcal{Q}(w, \mu, \nu) = (\tilde{w}, \tilde{\mu}, \tilde{\nu})$  acting on a triplet  $(w, \mu, \nu)$ , where  $(\tilde{w}, \tilde{\mu}, \tilde{\nu})$  are new functions defined using the characteristics. We will prove that  $\mathcal{Q}$  is a self-map and a contraction with respect to specific metric, so that it has a fixed point, which will provide the solution of the population balance equation (1). The idea is given by the following diagram:

$$(w, \mu, \mu', \nu) \xrightarrow{(29)} c \xrightarrow{(31)} \phi_{t,L} \xrightarrow{(36)} n(L, t) \longrightarrow (\tilde{w}, \tilde{\mu}, \tilde{\mu}', \tilde{\nu}).$$

### 3.2 Closing the cycle

In this section we prove several facts which we will need later. Our first step is to close the cycle and pass from  $n(L, t)$ , defined via (36), back to the moment functions  $\mu, \nu$ . At least we hope to get back to  $\mu, \nu$  via a fixed-point argument. Since this is the objective of the proof, we need to give new names to the moment functions defined via  $n(L, t)$ , and we will call them  $\tilde{\mu}, \tilde{\nu}$ .

Integrating (36) with respect to  $L^3 dL$  is cut into two steps. Fixing  $t \geq 0$ , we first integrate  $n(L, t)L^i$  from  $L = 0$  to  $L = z(t) = \phi_{0,0}(t) > 0$ , and then from  $L = z(t)$  to infinity. In order to be allowed to do this, we need integrability hypotheses on  $w(L, t)$ . We assume that  $w \in E$ , where  $E$  is the Banach space

$$E = W_u^{1,\infty}(\mathbb{R}^+ \times [0, T]) \cap \mathcal{L}_u^1(\mathbb{R}^+ \times [0, T], L^2 dL) \cap \mathcal{L}_u^1(\mathbb{R}^+ \times [0, T], L^3 dL).$$

Specifically, as indicated by the subscript  $u$ , every  $w \in E$  is uniformly Lipschitz continuous in the first coordinate by use of the norm  $\|w\|_\infty + \|w\|_L$  with

$$\|w\|_L = \sup_{0 \leq t \leq T} \sup_{L \neq L'} \frac{|w(L, t) - w(L', t)|}{|L - L'|}.$$

Similarly, the  $\mathcal{L}_u^1$ -norms are understood in the sense

$$\|w\|_1 = \sup_{0 \leq t \leq T} \int_0^\infty |w(L, t)| L^2 dL < \infty, \quad \|w\|_1 = \sup_{0 \leq t \leq T} \int_0^\infty |w(L, t)| L^3 dL < \infty.$$

Integration of (36) with respect to  $L^3 dL$  gives

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}(t) &= \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL \\
 (37) \quad &= \int_0^{z(t)} \left( \frac{B(c(\tau))}{G(c(\tau))} + \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_\tau^s h(\phi_{\tau,0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
 &\quad \times \exp \left( - \int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) L^3 dL \\
 &+ \int_{z(t)}^\infty \left( n_0(\phi_{t,L}(0)) + \int_0^t w(\phi_{t,L}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s h(\phi_{t,L}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
 &\quad \times \exp \left( - \int_0^t h(\phi_{t,L}(s)) ds \right) L^3 dL.
 \end{aligned}$$

In the first integral  $\int_0^{z(t)}$  we use the change of variables  $L \rightarrow \tau = \tau(t, L)$ . Then

$$[0, z(t)] \ni L \mapsto \tau(t, L) \in [0, t], \quad dL = G(c(t)) d\tau.$$

In the second integral  $\int_{z(t)}^\infty$  we use the change of variables  $L \rightarrow \xi(t, L) := \phi_{t,L}(0)$ . Then

$$[z(t), \infty) \ni L \mapsto \xi \in [0, \infty), \quad dL = d\xi.$$

The inverse relation is  $L = \xi + \int_0^t G(c(\sigma)) d\sigma = \xi + z(t)$ . From (37) we therefore obtain

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}(t) &= \int_0^t \left( B(c(\tau)) + \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_\tau^s h(\phi_{\tau,0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
 (38) \quad &\quad \times \exp \left( - \int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) L(\tau)^3 d\tau \\
 &+ \int_0^\infty \left( n_0(\xi) + \int_0^t w(\phi_{0,\xi}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s h(\phi_{0,\xi}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
 &\quad \times \exp \left( - \int_0^t h(\phi_{0,\xi}(s)) ds \right) L(\xi)^3 d\xi,
 \end{aligned}$$

where  $L(\tau) = \int_\tau^t G(c(\sigma)) d\sigma$  and  $L(\xi) = \xi + \int_0^t G(c(\sigma)) d\sigma$ , and where we use  $\phi_{t,L}(s) = \phi_{0,\xi}(s)$  in the second integral. For fixed  $t$  the functions  $L \mapsto \tau(t, L)$  and  $\tau \mapsto L(\tau)$  are inverses of each other, and similarly,  $L \leftrightarrow \xi$  is one-to-one via the formula  $L = \xi - \int_0^t G(c(\sigma)) d\sigma$ . A similar formula is obtained for  $\tilde{\nu}$ :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\nu}(t) &= \int_0^t \left( B(c(\tau)) + \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_\tau^s h(\phi_{\tau,0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
 (39) \quad &\quad \times \exp \left( - \int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) h_p(\tau) L(\tau)^3 d\tau \\
 &+ \int_0^\infty \left( n_0(\xi) + \int_0^t w(\phi_{0,\xi}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s h(\phi_{0,\xi}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
 &\quad \times \exp \left( - \int_0^t h(\phi_{0,\xi}(s)) ds \right) h_p(\xi) L(\xi)^3 d\xi.
 \end{aligned}$$

Concerning  $\tilde{\mu}$ , we need to represent its derivative. Starting with

$$\tilde{\mu}'(t) = \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} L^3 dL$$

and substituting the population balance equation (23) gives

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}'(t) &= - \int_0^\infty \left[ G(c(t)) \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} + h(L)n(L, t) - w(L, t) \right] L^3 dL \\ (40) \quad &= 3G(c(t)) \int_0^\infty n(L, t)L^2 dL - \int_0^\infty h(L)n(L, t)L^3 dL + \int_0^\infty w(L, t)L^3 dL \end{aligned}$$

via integration by parts. Now we can substitute the expression (36) for  $n(L, t)$ . Using the same strategy of integration  $[0, z(t)]$  followed by  $[z(t), \infty)$  as in (38) we obtain

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}'(t) &= 3G(c(t)) \int_0^t \left( B(c(\tau)) + \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_\tau^s h(\phi_{\tau,0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\ &\quad \times \exp \left( - \int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) L(\tau)^2 d\tau \\ &+ 3G(c(t)) \int_0^\infty \left( n_0(\xi) + \int_0^t w(\phi_{0,\xi}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s h(\phi_{0,\xi}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\ &\quad \times \exp \left( - \int_0^t h(\phi_{0,\xi}(s)) ds \right) L(\xi)^2 d\xi \\ (41) \quad &- \int_0^t h(\phi_{\tau,0}(t)) \left( B(c(\tau)) + \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_\tau^s h(\phi_{\tau,0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\ &\quad \times \exp \left( - \int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) L(\tau)^3 d\tau \\ &- \int_0^\infty h(\phi_{t,L}(t)) \left( n_0(\xi) + \int_0^t w(\phi_{0,\xi}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s h(\phi_{0,\xi}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\ &\quad \times \exp \left( - \int_0^t h(\phi_{0,\xi}(s)) ds \right) L(\xi)^3 d\xi \\ &+ G(c(t)) \int_0^t w(\phi_{\tau,0}(t), t) L(\tau)^3 d\tau + \int_0^\infty w(\phi_{0,\xi}(t), t) L(\xi)^3 d\xi. \end{aligned}$$

This representation, which can also be obtained by a direct differentiation of (38), shows that  $\tilde{\mu}'$  is a continuous function if we assume that  $n_0(L)$  and  $h$  are continuous, and by continuity of  $w \in E$ .

In (38), (39) and (41) we can now substitute the expression  $B(c(t)) = k_b(c(t) - c_s)_+^b$  using (30). This means the moments  $\tilde{\mu}, \tilde{\nu}$ , and also  $\tilde{\mu}'$ , are defined by way of the characteristics, which are by themselves defined via the original moments  $\mu, \nu$ , closing the cycle.

We also need to get back to the function  $w(L, t)$ . The element obtained by closing the cycle will be denoted  $\tilde{w}(L, t)$ , and the fixed-point argument will have to show  $w = \tilde{w}$ , just as for the moments. We introduce

$$\beta(L, L') = \begin{cases} a(L)b(L \rightarrow L'), & \text{if } L \geq L' \\ 0, & \text{else} \end{cases}$$

then we can write

$$\tilde{w}(L', t) = \int_{L'}^{\infty} a(L)b(L \rightarrow L')n(L, t)dL = \int_0^{\infty} \beta(L, L')n(L, t)dL$$

which is essentially like the moment integral (38), the function  $L^3$  being replaced by  $\beta(L, L')$ . Applying the same technique as in the case of (38), we obtain

$$(42) \quad \begin{aligned} \tilde{w}(L', t) = & \int_0^t \left( B(c(\tau)) + \int_{\tau}^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_{\tau}^s h(\phi_{\tau,0}(\sigma))d\sigma \right\} ds \right) \\ & \times \exp \left( - \int_{\tau}^t h(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) \beta(L(\tau), L') d\tau \\ & + \int_0^{\infty} \left( n_0(\xi) + \int_0^t w(\phi_{t,L}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s h(\phi_{t,L}(\sigma))d\sigma \right\} ds \right) \\ & \times \exp \left( - \int_0^t h(\phi_{t,L}(s)) ds \right) \beta(L(\xi), L') d\xi, \end{aligned}$$

which expresses  $\tilde{w}$  in terms of  $(w, \mu, \nu)$ . In particular, this shows continuity of  $\tilde{w}$ . We can summarize the way our construction goes by the following diagram:

$$(43) \quad (w, \mu, \mu', \nu) \xrightarrow{(29)} c \xrightarrow{(31)} \phi_{t,L} \xrightarrow{(36)} n(L, t) \xrightarrow{(42),(38),(39),(41)} (\tilde{w}, \tilde{\mu}, \tilde{\mu}', \tilde{\nu}).$$

This means we can now represent the problem of existence and uniqueness of the solution of (23), (28) as a fixed-point problem for (43). We introduce an operator  $\mathcal{Q}$  acting on a triple  $(w, \mu, \nu)$  such that  $\mathcal{Q}(w, \mu, \nu) = (\tilde{w}, \tilde{\mu}, \tilde{\nu})$  according to (43). We let  $\tilde{w}$  be the right hand side of (42),  $\tilde{\mu}$  be the right hand side of (38), and we define  $\tilde{\nu}$  as the right hand side of (39). Notice that  $\mathcal{Q}$  uses  $w, \mu, \mu', \nu$  as inputs. We therefore have to consider  $\mathcal{Q}$  as self-mapping of the Banach space  $E \times C^1[0, T] \times C[0, T]$ , with arguments  $w \in E$ ,  $\mu \in C^1[0, T]$ ,  $\nu \in C[0, T]$ .

Let us make the following assumptions:  $n_0$  is continuous,  $n_0 \geq 0$ , and

$$(H_1) \quad \begin{aligned} \mu_{0,\infty} &:= \max_{0 \leq L < \infty} n_0(L) < +\infty, & \mu_{0,1} &:= \int_0^{\infty} n_0(L)dL < +\infty, \\ \mu_{0,2} &:= \int_0^{\infty} n_0(L)L^2 dL < +\infty, & \mu_{0,3} &:= \int_0^{\infty} n_0(L)L^3 dL < +\infty. \end{aligned}$$

**Lemma 2.** *Under the above hypotheses, suppose  $w \in E$ ,  $\mu \in C^1[0, T]$ ,  $\nu \in C[0, T]$  are given functions. Define  $\tilde{w}$ ,  $\tilde{\mu}$  and  $\tilde{\nu}$  via (42), (38), (39) using the construction in (43). Then  $\tilde{w} \in E$ ,  $\tilde{\mu} \in C^1[0, T]$  and  $\tilde{\nu} \in C[0, T]$ .*

**Proof:** As  $n_0(L)$  is continuous by hypothesis,  $\int_0^{\infty} n_0(L)L^2 dL < +\infty$ ,  $\int_0^{\infty} n_0(L)L^3 dL < +\infty$  and  $w \in E$ , we have  $\tilde{w} \in E$ .

The statement is clear for  $\tilde{\nu}$ , which is represented explicitly using the right hand side of (39). The representation of  $\tilde{\mu}'$  given by (41) shows that  $\tilde{\mu}'$  is a continuous function. Then  $\tilde{\mu} \in C^1[0, T]$ .  $\square$

### 3.3 Setting up the space

In this section we define a space  $X_T$  on which  $\mathcal{Q}$ , defined through (43), acts as a self map and a contraction. Let us start with some hypotheses, giving rise to suitable constants. We assume continuity of  $a$  and  $b$  and that

$$(H_2) \quad \|a\|_\infty := \max_{0 \leq L < \infty} a(L) < +\infty, \quad \|a\|_L = \sup_{0 \leq L < L'} \left| \frac{a(L) - a(L')}{L - L'} \right| < \infty,$$

and

$$(H_3) \quad \|b\|_\infty := \max_{0 \leq L \leq L'} b(L' \rightarrow L) < +\infty, \quad \|b\|_L := \sup_{L \geq 0} \sup_{L \leq L' < L''} \left| \frac{b(L \rightarrow L') - b(L \rightarrow L'')}{L' - L''} \right| < \infty.$$

Let us now consider initial conditions. As we expect the function  $w \in E$  to satisfy (42), it should satisfy this at  $t = 0$ , which leads to the initial condition

$$(H_4) \quad w(L, 0) = \int_L^\infty a(L')b(L' \rightarrow L)n_0(L')dL' =: w_{L,0} \leq J \quad \text{for all } L.$$

As  $\mu \in C^1[0, T]$  is expected to be the moment function of  $n(L, t)$  and to coincide with  $\tilde{\mu}$ , it must satisfy the initial condition  $\mu(0) = \int_0^\infty n_0(L)L^3 dL = \mu_{0,3}$ , and similarly  $\nu(0) = \int_0^\infty n_0(L)h_p(L)L^3 dL =: \nu_{0,3}$  for  $\nu \in C[0, T]$ . For  $\mu'$  we have to put

$$\mu'(0) = 3G(c_0) \int_0^\infty n_0(L)L^2 dL - \int_0^\infty h(L)n_0(L)L^3 dL + \int_0^\infty w(L, 0)L^3 dL =: \mu'_0,$$

We have

**Lemma 3.** *Suppose  $\mu, \mu', \nu, w$  satisfy the above initial conditions. Let  $\tilde{w}, \tilde{\mu}, \tilde{\nu}$  be defined as the right hand sides of (42), (38) and (39),  $\tilde{\mu}'$  by the right hand side of (41). Then  $\tilde{w}(L, 0) = w_{L,0}$ ,  $\tilde{\mu}(0) = \mu_{0,3}$ ,  $\tilde{\nu}(0) = \nu_{0,3}$ , and  $\tilde{\mu}'(0) = \mu'_0$ .*

**Proof:** Passing to the limit  $t \rightarrow 0^+$  in (38), (41), (39) and (42) shows that the initial conditions for  $\tilde{\mu}, \tilde{\mu}', \tilde{\nu}$  and  $\tilde{w}$  are satisfied.  $\square$

In other words, the operator  $\mathcal{Q}$  respects initial values. This suggest defining the following subset  $X_T$  of  $E \times C^1[0, T] \times C[0, T]$ .

$$X_T = \{(w, \mu, \nu) \in E \times C^1[0, T] \times C[0, T] : 0 \leq w(L, t) \leq J \text{ for all } L \geq 0 \text{ and } 0 \leq t \leq T, \\ |\mu'(t)| \leq K', 0 \leq \mu(t) \leq K, 0 \leq \nu(t) \leq R_p \mu(t) \text{ for all } 0 \leq t \leq T, \\ w(L, 0) = w_{L,0}, \mu(0) = \mu_{0,3}, \mu'(0) = \mu'_0, \nu(0) = \nu_{0,3}\}.$$

The idea is now to adjust  $T > 0$ , and  $J > 0, K > 0, K' > 0$  such that  $\mathcal{Q} : X_T \rightarrow X_T$  becomes a contraction. This involves two steps. First we have to assure that  $\mathcal{Q}(X_T) \subset X_T$ , and then we have to prove contractibility.

To show  $\mathcal{Q}(X_T) \subset X_T$ , we clearly need  $\mu_{0,3} < K$  and  $\nu_{0,3} \leq \mu_{0,3}$ . Notice next that  $0 \leq \mu \leq K$  implies

$$\frac{1}{\epsilon(t)} = \frac{1}{1 - k_v \mu(t)} \leq \frac{1}{1 - k_v K}$$

so we would like to choose  $K$  such that  $k_v K < 1$ . This is possible as long as we have

$$(H_5) \quad \mu_{0,3} k_v < 1.$$

Notice that this is equivalent to  $\epsilon(0) > 0$ , which is perfectly reasonable physically. We also make the assumption

$$(H_6) \quad \|h_{f,p}\|_\infty := \max_{0 \leq L < \infty} h_{f,p}(L) < +\infty, \quad \|h_{f,p}\|_L = \sup_{0 \leq L < L'} \frac{|h_{f,p}(L) - h_{f,p}(L')|}{|L - L'|} < \infty,$$

where  $h_{f,p}$  stands for  $h_f$  or  $h_p$ . As a consequence of  $(H_6)$  and  $(H_2)$ , the function  $h = (q/V)(1 + h_f + h_p) + a$  also satisfies  $\|h\|_\infty < \infty$  and  $\|h\|_L < \infty$ .

**Remark 1.** Notice that  $(H_6)$  is a realistic hypothesis, but is not satisfied for the ideal high and low pass filters (2) and (3). It is easy to extend our result to piecewise Lipschitz functions  $h_{f,p}$  in order to include the ideal filters formally, but in order to keep things simple, we use  $(H_6)$ .

### 3.4 The main result

In this section we present the main result of local existence and uniqueness.

Let us start by defining the complete metric. Observe that a Banach space norm on  $E \times C^1[0, T] \times C[0, T]$  is

$$\|m\| = \|w\|_L + \|w\|_1 + \|w\|_1 + \|\mu'\|_\infty + |\mu(0)| + \|\nu\|_\infty,$$

where  $m = (w, \mu, \nu) \in E \times C^1[0, T] \times C[0, T]$  and  $\|w\|_L = \sup_{t \in [0, T], L \neq L'} |w(L, t) - w(L', t)| / |L - L'|$ ,  $\|w\|_1 = \sup_{t \in [0, T]} \int_0^\infty w(L, t) L^2 dL$ ,  $\|w\|_1 = \sup_{t \in [0, T]} \int_0^\infty w(L, t) L^3 dL$ . Since  $\mu(0)$  is fixed for elements  $m = (w, \mu, \nu) \in X_{T,K}$ , we obtain a metric  $\text{dist}(m_1, m_2)$  on  $X_T$  by

$$(44) \quad \text{dist}(m_1, m_2) = \|w_1 - w_2\|_L + \|w_1 - w_2\|_1 + \|w_1 - w_2\|_1 + \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty + \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty,$$

where  $m_i = (w_i, \mu_i, \nu_i) \in X_T$ ,  $i = 1, 2$ . Completeness of the metric follows from closedness of  $X_T$  in  $E \times C^1[0, T] \times C[0, T]$ .

**Theorem 1.** *Suppose  $(H_1) - (H_6)$  are satisfied. Then  $T > 0$  can be chosen sufficiently small so that  $\mathcal{Q} : X_T \rightarrow X_T$  is a self-map and a contraction with respect to the metric (44) on  $X_T$ . Consequently,  $\mathcal{Q}$  has a fixed point  $(w^*, \mu^*, \nu^*)$ .*

**Proof: 1) Proving self-map**

As a consequence of  $m \in X_T$  we have  $|\epsilon'(t)| = k_v |\mu'(t)| \leq k_v K'$  on  $[0, T]$ . Using these bounds on  $\epsilon, \epsilon'$ , we get

$$(45) \quad c(t) \leq c_T := \left( c_0 + T \frac{1}{1 - k_v K} \left( \frac{q c_{fT}}{V} + \frac{\rho}{M} + k_v K' \right) + T \frac{q \rho}{VM} \right) \exp \left\{ \frac{2T k_v K'}{1 - k_v K} \right\}$$

on  $[0, T]$ , where we assume  $c_{fT} := \max_{0 \leq t \leq T} |c_f(t)| < \infty$ . Notice that we have convergence  $c_T \rightarrow c_0$  as  $T \rightarrow 0^+$ .

From (45) we obtain  $B(c(t)) \leq k_b(c_T - c_s)^b =: B_T$  on  $[0, T]$ , where  $B_T \rightarrow k_b(c_0 - c_s)^b$  as  $T \rightarrow 0^+$ . This leads to the estimate

$$(46) \quad \begin{aligned} \tilde{\mu}(t) &\leq \int_0^t B_T L(\tau)^3 d\tau + \int_0^t \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) ds L(\tau)^3 d\tau \\ &\quad + \int_0^\infty n_0(\xi) L(\xi)^3 d\xi + \int_0^\infty \int_0^t w(\phi_{t,L}(s), s) e^{\int_t^s h(\phi_{0,\xi}(\sigma)) d\sigma} ds L(\xi)^3 d\xi \\ &\leq T(B_T L(T)^3 + \|w\|_\infty L(T)^3) + \mu_{0,3} + e^{T\|h\|_\infty T} \|w\|_1 =: k_1(T) \end{aligned}$$

on  $[0, T]$ , with  $\|w\|_1 = \sup_{0 \leq t \leq T} \int_0^\infty w(L, t) L^3 dL < \infty$  because of  $w \in E$ . Therefore,  $k_1(T) \rightarrow \mu_{0,3}$  as  $T \rightarrow 0^+$ . Since  $\mu_{0,3} < K$ , we can arrange  $\tilde{\mu}(t) < K$  for all  $t \in [0, T]$  by choosing  $T > 0$  sufficiently small.

Concerning  $\tilde{\nu}$ , the expressions (38) and (39) clearly imply  $\tilde{\nu} \leq R_p \tilde{\mu}$ . Now let us estimate  $\tilde{\mu}'$ . Passing to the limit in (40) and using continuity of  $\tilde{\mu}'$ , established through (41), yields

$$\tilde{\mu}'(t) \rightarrow 3G(c_0)\mu_{0,2} - \int_0^\infty h(L)n_0(L)L^3 dL + \int_0^\infty w(L, 0)L^3 dL = \mu'_0.$$

Therefore, as soon as  $-K' < \mu'_0 < K'$ , we can choose  $T > 0$  sufficiently small to guarantee  $-K' \leq \tilde{\mu}'(t) < K'$  on  $[0, T]$ . Finally, for  $\tilde{w}$  we also have  $\tilde{w}(L, t) \rightarrow w(L, 0) = w_{L,0}$  as  $t \rightarrow 0^+$  uniformly over  $L \in [0, \infty)$ , so it suffices to choose  $J > w_{L,0}$  for all  $L$ . We have to show that  $\tilde{w} \in E$ , and in particular,  $|\tilde{w}(L'', t) - \tilde{w}(L', t)| \leq C|L'' - L'|$ . This follows from the uniform Lipschitz property of  $\beta$  with respect to the second variable in hypothesis  $(H_3)$ . Altogether we have

**Lemma 4.** *Suppose  $(H_1) - (H_6)$  are satisfied, then we can fix  $K > \mu_0$  such that  $k_v K < 1$ . Suppose further that  $-K' < \mu'_0 < K'$ . Then  $\mathcal{Q}(X_T) \subset X_T$  for  $T > 0$  sufficiently small.*

## 2) Proving contractibility

We now proceed to the core of the proof, where we show that  $\mathcal{Q}$  is a contraction with respect to a suitable Banach space metric on  $X_T$ . By applying Banach fixed-point principle we will then ultimately conclude.

By using the metric (44), We intend to prove  $\text{dist}(\mathcal{Q}(m_1), \mathcal{Q}(m_2)) \leq \gamma \text{dist}(m_1, m_2)$  for some  $0 < \gamma < 1$ . Let  $m_1 = (w_1, \mu_1, \nu_1)$ ,  $m_2 = (w_2, \mu_2, \nu_2) \in X_T$ . Let  $c_1, c_2$  be the corresponding expressions (29). Obtain the characteristic curves  $\phi_{t,L}^1, \phi_{t,L}^2$  from (31). Define  $N_{t,L}^1(s) = n(\phi_{t,L}^1(s), s)$ , and similarly  $N_{t,L}^2$ . Finally, define  $\tilde{w}_1, \tilde{w}_2$  via formula (42),  $\tilde{\mu}_1, \tilde{\mu}_2$  via formula (38),  $\tilde{\mu}'_1, \tilde{\mu}'_2$  via (41), and  $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$  via (39). We have to prove an estimate of the form  $\|\tilde{\mu}'_1 - \tilde{\mu}'_2\|_\infty \leq T c \text{dist}(m_1, m_2)$  and similar ones for each of the six norm expressions in (44). By choosing  $T > 0$  sufficiently small, we will then get a space  $X_T$  such that  $\mathcal{Q} : X_T \rightarrow X_T$  is a contraction with respect to the distance (44).

### (i) Estimating $c_1 - c_2$

The key to prove our contractibility estimates is of course to prove this first for the building elements, that is  $c_1 - c_2$ ,  $\phi^1 - \phi^2$ , etc., as those arise in the moment expressions. We start by estimating  $c_1 - c_2$ .

From (29) we get a decomposition  $c(t) = a(t) + b(t)$  with

$$(47) \quad a(t) = c_0 \exp \left\{ - \int_0^t \left( \frac{q}{V} - \frac{k_v \mu'(\tau)}{1 - k_v \mu(\tau)} \right) d\tau \right\}$$

$$(48) \quad b(t) = \int_0^t \left[ \frac{1}{1 - k_v \mu(\tau)} \left[ \frac{qc_f(\tau)}{V} + \frac{\rho}{M} - k_v \mu'(\tau) - \frac{q\rho}{VM} (1 + k_v \nu(\tau)) \right] + \frac{q\rho}{VM} \right] \\ \times \exp \left\{ \int_t^\tau \left( \frac{q}{V} - \frac{k_v \mu'(s)}{1 - k_v \mu(s)} \right) ds \right\} d\tau.$$

We estimate (47) and (48) separately. Let us examine (47). We have

$$a_1(t) - a_2(t) = c_0 \exp \left( - \int_0^t \frac{q}{V} d\tau \right) \left[ \exp \int_0^t \frac{k_v \mu'_1(\tau)}{1 - k_v \mu_1(\tau)} d\tau - \exp \int_0^t \frac{k_v \mu'_2(\tau)}{1 - k_v \mu_2(\tau)} d\tau \right]$$

hence  $|a_1(t) - a_2(t)| \leq c_0 |e^{A_1(t)} - e^{A_2(t)}|$ . Now we use the estimate  $|e^a - e^b| \leq \max\{e^a, e^b\} |a - b|$  to obtain

$$|a_1(t) - a_2(t)| \leq c_0 \max\{e^{A_1(t)}, e^{A_2(t)}\} |A_1(t) - A_2(t)|.$$

We therefore have to estimate the maximum  $\max\{e^{A_1}, e^{A_2}\}$  and  $|A_1 - A_2|$ . We find

$$|A_1(t) - A_2(t)| \leq \int_0^t \left( \frac{k_v}{1 - k_v \mu_1(\tau)} |\mu'_1(\tau) - \mu'_2(\tau)| + k_v |\mu'_2(\tau)| \left| \frac{1}{1 - k_v \mu_1(\tau)} - \frac{1}{1 - k_v \mu_2(\tau)} \right| \right) d\tau \\ \leq \frac{k_v}{1 - k_v K} \int_0^t |\mu'_1(\tau) - \mu'_2(\tau)| d\tau + k_v K' \frac{k_v}{(1 - k_v K)^2} \int_0^t |\mu_1(\tau) - \mu_2(\tau)| d\tau.$$

On  $[0, T]$  we can estimate  $\|A_1 - A_2\|_\infty \leq C_1 T \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty$  for a certain  $C_1 > 0$ , using  $\|\mu_1 - \mu_2\|_\infty \leq TC_2 \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty$  for a certain  $C_2$ . Moreover, concerning the maximum, we have

$$|A_i(t)| \leq t \frac{k_v K}{1 - k_v K}.$$

Altogether, we have therefore proved an estimate of the form

$$\|a_1 - a_2\|_\infty \leq c_0 e^{T \frac{k_v K'}{1 - k_v K}} C_1 T \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty.$$

For the second term (48) we have

$$b_1(t) - b_2(t) = \int_0^t e^{-(q/V)(t-\tau)} \tilde{b}_1(\tau) \left[ \exp \int_t^\tau - \frac{k_v \mu'_1(s)}{1 - k_v \mu_1(s)} ds - \exp \int_t^\tau - \frac{k_v \mu'_2(s)}{1 - k_v \mu_2(s)} ds \right] d\tau \\ + \int_0^t e^{-(q/V)(t-\tau)} \exp \int_t^\tau - \frac{k_v \mu'_2(s)}{1 - k_v \mu_2(s)} ds \cdot (\tilde{b}_1(\tau) - \tilde{b}_2(\tau)) d\tau,$$

where  $\tilde{b}_i(t) = \frac{1}{1 - k_v \mu_i(t)} \left[ \frac{qc_f(t)}{V} + \frac{\rho}{M} - k_v \mu'_i(t) - \frac{q\rho}{VM} (1 + k_v \nu_i(t)) \right] + \frac{q\rho}{VM}$ . Now for  $t \in [0, T]$ ,

$$|\tilde{b}_i(t)| \leq \frac{1}{1 - k_v K} \left[ \frac{qc_f T}{V} + \frac{\rho}{M} + \frac{q\rho}{VM} k_v K \right] + \frac{q\rho}{VM} =: C_3.$$

Put  $B_i(t, \tau) = \int_\tau^t \frac{k_v \mu'_i(s)}{1 - k_v \mu_i(s)} ds$ , then  $|B_i(t, \tau)| \leq \frac{k_v K}{1 - k_v K} (t - \tau)$  for  $0 \leq \tau \leq t$ . Therefore  $b_1 - b_2$  can be estimated as

$$|b_1(t) - b_2(t)| = \left| \int_0^t e^{-(q/V)(t-\tau)} \tilde{b}_1(\tau) (e^{B_1(t,\tau)} - e^{B_2(t,\tau)}) d\tau \right. \\ \left. + \int_0^t e^{-(q/V)(t-\tau)} e^{B_2(t,\tau)} (\tilde{b}_1(\tau) - \tilde{b}_2(\tau)) d\tau \right| \\ \leq C_3 \int_0^t |e^{B_1(t,\tau)} - e^{B_2(t,\tau)}| d\tau + e^{t \frac{k_v K}{1 - k_v K}} \int_0^t |\tilde{b}_1(\tau) - \tilde{b}_2(\tau)| d\tau$$

$$\leq C_3 e^{tk_v K/(1-k_v K)} \int_0^t |B_1(t, \tau) - B_2(t, \tau)| d\tau + e^{t \frac{k_v K}{1-k_v K}} \int_0^t |\tilde{b}_1(\tau) - \tilde{b}_2(\tau)| d\tau.$$

We have

$$\begin{aligned} |B_1(t, \tau) - B_2(t, \tau)| &\leq \int_\tau^t \frac{k_v}{1-k_v K} |\mu'_1(s) - \mu'_2(s)| ds + \int_\tau^t k_v K \left| \frac{1}{1-k_v \mu_1(s)} - \frac{1}{1-k_v \mu_2(s)} \right| ds \\ &\leq (t-\tau) \frac{k_v}{1-k_v K} \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty + (t-\tau) \frac{k_v^2 K}{(1-k_v K)^2} \|\mu_1 - \mu_2\|_\infty \\ &\leq (t-\tau) \left[ \frac{k_v}{1-k_v K} + t C_2 \frac{k_v^2 K}{(1-k_v K)^2} \right] \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty \end{aligned}$$

Integrating gives  $\int_0^t |B_1(t, \tau) - B_2(t, \tau)| d\tau \leq C_3 t^2 \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty$ , where  $C_3 t \rightarrow k_v/(1-k_v K)$  as  $t \rightarrow 0^+$ .

$$\begin{aligned} |\tilde{b}_1(t) - \tilde{b}_2(t)| &= \frac{1}{1-k_v \mu_1(t)} \left[ \frac{qc_f(t)}{V} + \frac{\rho}{M} - k_v \mu'_1(t) - \frac{q\rho}{VM} (1+k_v \nu_1(t)) \right] \\ &\quad - \frac{1}{1-k_v \mu_2(t)} \left[ \frac{qc_f(t)}{V} + \frac{\rho}{M} - k_v \mu'_2(t) - \frac{q\rho}{VM} (1+k_v \nu_2(t)) \right] \\ &= \left[ \frac{qc_f(t)}{V} + \frac{\rho}{M} - \frac{q\rho}{VM} \right] \left( \frac{1}{1-k_v \mu_1(t)} - \frac{1}{1-k_v \mu_2(t)} \right) \\ &\quad \left[ \frac{k_v}{1-k_v \mu_1(t)} \mu'_1(t) - \frac{k_v}{1-k_v \mu_2(t)} \mu'_2(t) \right] \\ &\quad - \frac{q\rho}{VM} \left[ \frac{k_v}{1-k_v \mu_1(t)} \nu_1(t) - \frac{k_v}{1-k_v \mu_2(t)} \nu_2(t) \right] \\ &= I_1(t) + I_2(t) + I_3(t) \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} |I_1(t)| &= \left| \left[ \frac{qc_f(t)}{V} + \frac{\rho}{M} - \frac{q\rho}{VM} \right] \left( \frac{1}{1-k_v \mu_1(t)} - \frac{1}{1-k_v \mu_2(t)} \right) \right| \\ &\leq \left[ \frac{qc_f T}{V} + \frac{\rho}{M} - \frac{q\rho}{VM} \right] \frac{k_v}{1-k_v K^2} |\mu_1(t) - \mu_2(t)| \\ &\leq \left[ \frac{qc_f T}{V} + \frac{\rho}{M} - \frac{q\rho}{VM} \right] \frac{k_v}{1-k_v K^2} T C_2 \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty \end{aligned}$$

and by using the same estimation on  $|A_1(t) - A_1(t)|$  we obtain

$$\begin{aligned} |I_2(t)| &= \left| \frac{k_v}{1-k_v \mu_1(t)} \mu'_1(t) - \frac{k_v}{1-k_v \mu_2(t)} \mu'_2(t) \right| \leq C_1 \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty \\ |I_3(t)| &= \frac{q\rho}{VM} \left| \frac{k_v}{1-k_v \mu_1(t)} \nu_1(t) - \frac{k_v}{1-k_v \mu_2(t)} \nu_2(t) \right| \\ &= \frac{q\rho}{VM} \left| \frac{k_v}{1-k_v \mu_1(t)} (\nu_1(t) - \nu_2(t)) - k_v \nu_2(t) \left( \frac{k_v}{1-k_v \mu_2(t)} - \frac{k_v}{1-k_v \mu_1(t)} \right) \right| \\ &\leq \frac{q\rho}{VM} \frac{k_v}{1-k_v \mu_1(t)} \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty + \frac{k_v K}{(1-k_v K)^2} \|\mu_1 - \mu_2\|_\infty \\ &\leq \frac{q\rho}{VM} \frac{k_v}{1-k_v \mu_1(t)} \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty + \frac{k_v K}{(1-k_v K)^2} T C_2 \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty \end{aligned}$$

these give us

$$\begin{aligned} \|\tilde{b}_1(t) - \tilde{b}_2(t)\|_\infty &\leq \left[ \left( \frac{qc_f T}{V} + \frac{\rho}{M} - \frac{q\rho}{VM} \right) \frac{k_v}{1 - k_v K^2} T C_2 + C_1 + \frac{k_v K}{(1 - k_v K)^2} T C_2 \right] \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty \\ &\quad + \frac{q\rho}{VM} \frac{k_v}{1 - k_v \mu_1(t)} \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty \leq C_5 \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty + C_6 \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty \end{aligned}$$

hence

$$\|b_1 - b_2\|_\infty \leq \left( e^{t \frac{k_v K}{1 - k_v K}} C_3 t^2 + C_5 e^{t \frac{k_v K}{1 - k_v K}} \right) T \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty + e^{t \frac{k_v K}{1 - k_v K}} C_6 T \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty$$

by using the previous estimates we obtain

$$\begin{aligned} \|c_1 - c_2\|_\infty &\leq e^{T k_v K / (1 - k_v K)} (C_3 T^2 C_3 + C_5 + c_0 C_1) T \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty + e^{t \frac{k_v K}{1 - k_v K}} C_6 T \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty \\ &\leq C_7 T \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty + C_8 T \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty, \end{aligned}$$

which establishes the desired contraction estimates for  $c_1 - c_2$ . Naturally, we also get estimates for  $G(c_1) - G(c_2)$  and  $B(c_1) - B(c_2)$ , which are

$$(49) \quad \|G(c_1) - G(c_2)\|_\infty \leq k_g \|c_1 - c_2\|_\infty \leq k_g C_7 T \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty + k_g C_8 T \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty$$

and

$$(50) \quad \begin{aligned} \|B(c_1) - B(c_2)\|_\infty &\leq 2k_b C_T (1 + C_T) T \|c_1 - c_2\|_\infty \\ &\leq 2k_b C_T (1 + C_T) C_7 T \|\mu'_1 - \mu'_2\|_\infty + 2k_b C_T (1 + C_T) C_8 T \|\nu_1 - \nu_2\|_\infty. \end{aligned}$$

**(ii) Estimating characteristics  $\phi^1 - \phi^2$**

From (49) we readily get an estimate for characteristics. Putting  $\phi_{t_0, L_0}^i(t) = L_0 + \int_{t_0}^t G(c_i(\tau)) d\tau$ ,  $i = 1, 2$ , we have

$$\begin{aligned} |\phi_{t_0, L_0}^1(t) - \phi_{t_0, L_0}^2(t)| &\leq \int_{t_0}^t |G(c_1(\tau)) - G(c_2(\tau))| d\tau \leq |t - t_0| \|G(c_1) - G(c_2)\|_\infty \\ &\leq |t - t_0| C_9 \lfloor m_1 - m_2 \rfloor. \end{aligned}$$

That means

$$(51) \quad |\phi_{t_0, L_0}^1(t) - \phi_{t_0, L_0}^2(t)| \leq C_9 T \lfloor m_1 - m_2 \rfloor$$

for all  $t_0, t \in [0, T]$  and every  $L_0$ . The estimate (49) for  $G(c_1) - G(c_2)$  also leads to immediate estimates for  $L(\tau)$  and  $L(\xi)$ , namely

$$(52) \quad |L_1(\tau) - L_2(\tau)| \leq \int_\tau^t |G(c_1(\sigma)) - G(c_2(\sigma))| d\sigma \leq T \|G(c_1) - G(c_2)\|_\infty$$

$$(53) \quad |L_1(\xi) - L_2(\xi)| \leq \int_0^t |G(c_1(\sigma)) - G(c_2(\sigma))| d\sigma \leq T \|G(c_1) - G(c_2)\|_\infty.$$

**(iii) Estimating  $\tilde{\mu}'_1 - \tilde{\mu}'_2$**

Formula (41) naturally decomposes into a sum of 6 expressions  $\tilde{\mu}'(t) = A(t) + B(t) + \dots + F(t)$ , and we estimate  $A_1(t) - A_2(t), \dots, F_1(t) - F_2(t)$  separately. Writing  $A(t) = 3G(c_i(t)) \int_0^t \mathcal{I}(t, \tau) d\tau$  with the obvious meaning of  $\mathcal{I}(t, \tau)$  in (41), we have

$$\begin{aligned} A_1(t) - A_2(t) &= 3G(c_1(t)) \int_0^t \mathcal{I}_1(t, \tau) d\tau - 3G(c_2(t)) \int_0^t \mathcal{I}_2(t, \tau) d\tau, \\ &= 3[G(c_1(t)) - G(c_2(t))] \int_0^t \mathcal{I}_1(t, \tau) d\tau + G(c_2(t)) \int_0^t [\mathcal{I}_1(t, \tau) - \mathcal{I}_2(t, \tau)] d\tau. \end{aligned}$$

By (49) and boundedness of  $\int_0^t \mathcal{I}_1(t, \tau) d\tau$ , the first term on the right is bounded by  $C\|G(c_1(t)) - G(c_2(t))\|_\infty \leq C'T \lfloor m_1 - m_2 \rfloor$ . Similarly, in the second term on the right we use boundedness of  $G(c_2(t))$ , which leaves us to estimate the expression  $\int_0^t [\mathcal{I}_1(t, \tau) - \mathcal{I}_2(t, \tau)] d\tau$ . Now  $\mathcal{I}(t, \tau)$  can be decomposed as  $\mathcal{I}(t, \tau) = (B(c(\tau))L(\tau)^2 + \mathcal{N}(t, \tau))\mathcal{M}(t, \tau)$ . That means, suppressing arguments and writing  $\mathcal{B} = B(c)L(\tau)^2$  for simplicity

$$\mathcal{I}_1 - \mathcal{I}_2 = (\mathcal{B}_1 + \mathcal{N}_1) [\mathcal{M}_1 - \mathcal{M}_2] + [\mathcal{B}_1 - \mathcal{B}_2 + \mathcal{N}_1 - \mathcal{N}_2] \mathcal{M}_2.$$

Then it suffices to estimate the terms  $\mathcal{B}_1 - \mathcal{B}_2$ ,  $\mathcal{N}_1 - \mathcal{N}_2$  and  $\mathcal{M}_1 - \mathcal{M}_2$  separately, and use this in tandem with boundedness of  $B, \mathcal{M}, \mathcal{N}$  over the set  $t, \tau \in [0, T]$ . While estimate  $\mathcal{B}_1 - \mathcal{B}_2$  is handled using (50) and (52), we consider

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_1(t, \tau) - \mathcal{M}_2(t, \tau) &= \exp\left(-\int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}^1(\sigma)) d\sigma\right) L_1(\tau)^2 - \exp\left(-\int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}^2(\sigma)) d\sigma\right) L_2(\tau)^2 \\ &= \exp\left(-\int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}^1(\sigma)) d\sigma\right) [L_1(\tau)^2 - L_2(\tau)^2] \\ &\quad + \left[\exp\left(-\int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}^1(\sigma)) d\sigma\right) - \exp\left(-\int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}^2(\sigma)) d\sigma\right)\right] L_2(\tau)^2. \end{aligned}$$

Here the first line uses (52), while the second line uses  $|e^{-a} - e^{-b}| \leq |a - b|$  for  $a, b > 0$  and

$$\int_\tau^t h(\phi_{\tau,0}^1(\sigma)) - h(\phi_{\tau,0}^2(\sigma)) d\sigma \leq \text{lip}(h) \int_\tau^t |\phi_{\tau,0}(\sigma) - \phi_{\tau,0}(\sigma)| d\sigma \leq \text{lip}(h) T^2 C_9 \lfloor m_1 - m_2 \rfloor$$

where we assume that  $h$  is globally Lipschitz continuous on  $[0, \infty)$  with constant  $\text{lip}(h)$ . Now we use (51) to conclude that  $|A_1(t) - A_2(t)| \leq CT \lfloor m_1 - m_2 \rfloor$  as claimed. For the term  $B_1(t) - B_2(t)$  we decompose  $B(t) = 3G(c(t)) \int_0^\infty \mathcal{J}(t, \xi) d\xi$ , with  $\mathcal{J}(t, \xi) = (n_0(\xi) + \mathcal{K}(\tau, \xi)\mathcal{E}(t, \xi)) L(\xi)^3$ , then

$$B_1(t) - B_2(t) = 3G(c_1(t)) \int_0^\infty [\mathcal{J}_1(t, \xi) - \mathcal{J}_2(t, \xi)] d\xi + 3[G(c_1(t)) - G(c_2(t))] \int_0^\infty \mathcal{J}_2(t, \xi) d\xi,$$

so we have to show boundedness of  $\int_0^\infty \mathcal{J}_2(t, \xi) d\xi$  over  $t \in [0, T]$ , and a Lipschitz estimate for the expression  $\int_0^\infty [\mathcal{J}_1(t, \xi) - \mathcal{J}_2(t, \xi)] d\xi$ . Boundedness requires  $\int_0^\infty n_0(\xi) L(\xi)^2 d\xi < \infty$ , and also  $\sup_{0 \leq t \leq T} \int_0^\infty w_i(L, t) L^2 dL < \infty$ , which is clear since  $w_1, w_2 \in E$ . Now we concentrate on the Lipschitz estimate, where we have

$$\begin{aligned} \int_0^\infty [\mathcal{J}_1(t, \xi) - \mathcal{J}_2(t, \xi)] d\xi &= \int_0^\infty [\mathcal{K}_1(t, \xi)\mathcal{E}_1(t, \xi) - \mathcal{K}_2(t, \xi)\mathcal{E}_2(t, \xi)] L(\xi)^2 d\xi \\ &= \int_0^\infty \mathcal{K}_1(t, \xi) [\mathcal{E}_1(t, \xi) - \mathcal{E}_2(t, \xi)] L(\xi)^2 d\xi \\ &\quad + \int_0^\infty \mathcal{E}_2(t, \xi) [\mathcal{K}_1(t, \xi) - \mathcal{K}_2(t, \xi)] L(\xi)^2 d\xi. \end{aligned}$$

Here the first term uses  $\mathcal{E}_1(t, \xi) - \mathcal{E}_2(t, \xi) = \exp\left(-\int_0^t h(\phi_{0,\xi}^1(s))ds\right) - \exp\left(-\int_0^t h(\phi_{0,\xi}^2(s))ds\right)$ , which is readily treated using (51) and the hypothesis that  $h$  is globally Lipschitz continuous. The second term requires estimation of

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_1(t, \xi) - \mathcal{K}_2(t, \xi) &= \int_0^t w_1(\phi_{0,\xi}^1(s), s) \exp\left\{\int_0^s h(\phi_{0,\xi}^1(\sigma))d\sigma\right\} \\ &\quad - w_2(\phi_{0,\xi}^2(s), s) \exp\left\{\int_0^s h(\phi_{0,\xi}^2(\sigma))d\sigma\right\} ds, \end{aligned}$$

which uses (51) in tandem with Lipschitz continuity of  $h$  and a uniform Lipschitz estimate  $|w(L, t) - w(L', t)| \leq \|w\|_L |L - L'|$  on  $t \in [0, T]$ . Estimation of the third and fourth block in (41), that is  $C_1 - C_2$  and  $D_1 - D_2$ , follows the same lines. From the last line in (41) we get the remaining two terms  $E_1 - E_2$  and  $F_1 - F_2$ , which are estimated in much the same way as the corresponding  $w_1 - w_2$  terms in the expression  $B_1 - B_2$ . We need once again the Lipschitz property of  $w_i$  in the first coordinate, and moreover,  $\max_{0 \leq t \leq T} \int_0^\infty w(L, t)L^3 dL < \infty$ , which is guaranteed by  $w_i \in E$ . This concludes the estimation of  $\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2$ .

#### (iv) Estimating the remaining terms

We have to estimate in much the same way the expressions  $\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2$  and  $\tilde{w}_1 - \tilde{w}_2$ . The first expression clearly follows the same line as in the previous section, now based on (38), while the second estimate uses (42). Naturally, for  $\tilde{w}_1 - \tilde{w}_2$  we have to repeat this three times for the different norms involved, the principle being the same.

Altogether, we obtain  $\mathcal{Q} : X_T \rightarrow X_T$  is a contraction with respect to the metric (44) on  $X_T$ .

In conclusion,  $\mathcal{Q} : X_T \rightarrow X_T$  is a self-map and a contraction with respect to the metric (44) on  $X_T$ . Consequently,  $\mathcal{Q}$  has a fixed point  $(w^*, \mu^*, \nu^*)$ .  $\square$

It is now clear from inspecting (43) that  $c^*$ , defined through (29), and  $n^*$ , defined through (36), are solutions of the crystallizer model (23) – (28) on  $[0, T]$ .

## 4 Global existence of solutions

In this section we investigate the existence of global solutions. Recall that our model assumes that the mass of solvent is invariant, which includes the case of batch crystallization, or the continuous mode. Since the molar masses of solids and liquid of the constituent are assumed equal, as is the case in KCl-crystallization used in our simulation study, the total mass of constituent  $m_{\text{solute}} + m_{\text{solid}}$  is also constant. This gives the lower bound

$$(54) \quad \epsilon(t) \geq \frac{V_{\text{solvent}}}{V} > 0$$

for the void fraction  $\epsilon(t)$  at all times  $t$ . Using (11) and the above mass conservation of constituent, we have

$$V\epsilon c M \leq V\epsilon_0 c_0 M + m_{\text{solid}}(0),$$

which by (54) gives the upper bound

$$c(t) \leq \frac{\epsilon_0 c_0}{\epsilon(t)} + \frac{m_{\text{solid}}(0)}{VM\epsilon(t)} \leq \frac{V\epsilon_0 c_0}{V_{\text{solvent}}} + \frac{m_{\text{solid},0}}{V_{\text{solvent}}M} =: c_\infty.$$

---

Since  $c(t) > c_s$ , we deduce that  $c(t)$  is bounded.

**Theorem 2.** *Suppose the total volume of slurry  $V$  and the total mass of the constituent are held constant during the process. Then the crystallizer model (23) – (28) has a global solution.*

**Proof:** 1) The proof of the local existence theorem shows that for initial data  $c_0 > c_s$  and  $n_0(L)$  there exists times  $T > 0$  small enough such that  $\mathcal{Q} : X_T \rightarrow X_T$  is a contraction with respect to the distance (44). As the construction only depends on the norm  $\|n_0(L)\|_1$  of the initial seed, we may define  $T_{1/2}(c_0, \nu_0)$  as the largest  $T > 0$  such that for initial data  $c_s < c(0) \leq c_0$  and  $\|n_0\|_1 \leq \nu_0$ , we have  $\text{dist}(\mathcal{Q}(m_1), \mathcal{Q}(m_2)) \leq \frac{1}{2}\text{dist}(m_1, m_2)$ . In particular, the solution  $c(t)$ ,  $n(L, t)$  of (23) – (28) is guaranteed to exist at least on the interval  $[0, T_{1/2}(c(0), \|n_0(\cdot)\|_1)]$ .

As a consequence of the above, if we let  $\ell(c_0, \|n_0\|_1, T)$  be the Lipschitz constant of  $\mathcal{Q}$  on  $X_T$  with initial data  $c_0$  and  $n_0(L)$ , then by construction  $\ell(c_0, \|n_0\|_1, T_{1/2}(c_0, \|n_0\|_1)) = \frac{1}{2}$ .

2) Using the boundedness of  $c(t)$ , there exist constants  $G_0, B_0$  such that  $G(c(t)) \leq G_0$  and  $B(c(t))/G(c(t)) \leq B_0$ . Now let  $\tilde{n}(L, t)$  be the solution of (23) with constant speed of growth  $G_0$  and constant birth rate  $n(0, t) = B_0$ . Then  $n(L, t) \leq \tilde{n}(L, t)$  on any finite interval of existence of the solution  $n(L, t)$ . Indeed,  $\tilde{n}$  is the solution of a linear population balance equation which exists on any finite interval. Moreover, since in the model for  $\tilde{n}$  more crystals nucleate and the speed of growth is faster, while breakage, fines dissolution and product removal are treated the same way, the linear model has a larger number of crystals at all sizes  $L$ .

3) Let us define  $\tilde{n}(T) = \sup_{t \leq T} \int_0^\infty \tilde{n}(L, t) dL$ , then  $\|n(\cdot, t)\|_1 \leq \tilde{n}(T)$  for all  $L$  and all  $t \leq T$  as long as  $n(L, t)$  exists on  $[0, T]$ . Now fix  $T^* > 0$ . We will prove that the solutions  $c(t)$  and  $n(L, t)$  exists on  $[0, T^*]$ . Put  $T_{1/2} := T_{1/2}(c_\infty, \tilde{n}(T^*))$ . Then the solution  $c(t)$ ,  $n(L, t)$  exists on  $[0, T_{1/2}]$ . If  $T_{1/2} \geq T^*$  we are done, so suppose  $T_{1/2} < T^*$ .

In order to extend the solution further to the right, we take  $c(T_{1/2})$  and  $n(\cdot, T_{1/2})$  as new initial data. Since  $c(T_{1/2}) \leq c_\infty$  and  $\|n(\cdot, T_{1/2})\|_1 \leq \tilde{n}(T_{1/2}) \leq \tilde{n}(T^*)$ , the new initial data are still bounded by  $c_\infty$  and  $\tilde{n}(T^*)$ . That means, the new solution will exist at least on  $[0, T_{1/2}]$  with  $T_{1/2} = T_{1/2}(c_\infty, \tilde{n}(T^*))$  the same as before. Patching together, we have now existence of a solution of (23) – (28) on  $[0, 2T_{1/2}]$ . If  $2T_{1/2} \geq T^*$  we are done, otherwise we use  $c(2T_{1/2})$  and  $n(L, 2T_{1/2})$  as new initial data. Then we still have  $c(2T_{1/2}) \leq c_\infty$  and  $\|n(\cdot, 2T_{1/2})\|_1 \leq \tilde{n}(2T_{1/2}) \leq \tilde{n}(T^*)$ , so we have the same bound as before, and the local existence proof will again work at least on  $[0, T_{1/2}]$ . After a finite number of steps we reach  $T^*$ , which proves that the solution exists on  $[0, T^*]$ .  $\square$

**Remark 2.** Since  $G(c)$  and  $B(c)$  are only locally Lipschitz functions in general, we should not expect global existence of solutions in all cases. For instance, in evaporation crystallization the solvent mass is driven to 0 in finite time  $T$ , which leads to  $c(t) \rightarrow \infty$  as  $t \rightarrow T$ , even though the mass of constituent may remain bounded.

## 5 Numerical tests

In this section we present a numerical simulation for the continuous crystallizer in steady state with fines dissolution, product classification, and negligible attrition. This case is instructive as it shows that the system has a one-parameter family of possible steady states, which are oscillatory or even unstable and in practice need feedback control. See e.g. [1, 5].

The population and mole balance equations at the equilibrium  $(c_{ss}, n_{ss}(L))$  are maintained through the steady-state feed concentration  $c_{fss}$ , where  $c_{ss}$  and  $n_{ss}(L)$  are respectively the corresponding steady state values for solute  $c(t)$  and CSD  $n(L, t)$ . For fixed  $c_{ss}$ , the population balance equation has a unique solution  $n_{ss}$

$$(55) \quad n_{ss}(L) = n_{ss}(0) \exp \left\{ -\frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)} \int_0^L h_{f+p}(l) dl \right\}$$

where  $n_{ss}(0) = \frac{B(c_{ss})}{G(c_{ss})}$ . Then we obtain

$$(56) \quad n_{ss}(L) = \frac{B(c_{ss})}{G(c_{ss})} \begin{cases} \exp \left\{ -\frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)} (1 + R_1)L \right\} & 0 \leq L < L_f \\ \exp \left\{ -\frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)} (R_1L_f + L) \right\} & L_f \leq L < L_p \\ \exp \left\{ -\frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)} (R_1L_f - R_2L_p + (1 + R_2)L) \right\} & L_p \leq L \end{cases}$$

with

$$\epsilon_{ss} = 1 - k_v \int_0^\infty n_{ss}(L) L^3 dL$$

and

$$\eta_{ss} = k_v \int_{L_p}^\infty n_{ss}(L) L^3 dL,$$

which as we realize are both functions of  $c_{ss}$  alone. Our findings are

$$\int_0^\infty n_{ss}(L) L^3 dL = I_1 + I_2 + I_3, \quad \int_0^\infty n_{ss}(L) L^3 dL = I_3$$

where

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{k_b}{k_g} (c_{ss} - c_s)^3 \int_0^{L_f} \exp -aLL^3 dL \\ &= \frac{k_b}{k_g} (c_{ss} - c_s)^3 \left( e^{-aL_f} \left( -\frac{L_f^3}{a} - \frac{3L_f^2}{a^2} - \frac{6L_f}{a^3} - \frac{6}{a^4} \right) + \frac{6}{a^4} \right) \end{aligned}$$

with

$$a = \frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)} (1 + R_1)$$

and

$$\begin{aligned} I_2 &= \frac{k_b}{k_g} (c_{ss} - c_s)^3 e^{-\frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)}} \int_{L_f}^{L_p} \exp -bLL^3 dL \\ &= \frac{k_b}{k_g} (c_{ss} - c_s)^3 e^{-\frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)}} \left( e^{-bL_p} \left( -\frac{L_p^3}{b} - \frac{3L_p^2}{b^2} - \frac{6L_p}{b^3} - \frac{6}{b^4} \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{-bL_f} \left( \frac{L_p^3}{b} + \frac{3L_p^2}{b^2} + \frac{6L_p}{b^3} + \frac{6}{b^4} \right) \right) \end{aligned}$$

with

$$b = \frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)}$$

and

$$\begin{aligned} I_3 &= \frac{k_b}{k_g}(c_{ss} - c_s)^3 e^{-\frac{q}{Vk_g(c_{ss}-c_s)}(R_1L_f - R_2L_p)} \int_{L_p}^{\infty} e^{-cL} L^3 dL \\ &= \frac{k_b}{k_g}(c_{ss} - c_s)^3 e^{-\frac{q}{Vk_g(c_{ss}-c_s)}(R_1L_f - R_2L_p)} e^{-cL_p} \left( \frac{L_p^3}{c} + \frac{3L_p^2}{c^2} + \frac{6L_p}{c^3} + \frac{6}{c^4} \right) \end{aligned}$$

with

$$c = \frac{q}{Vk_g(c_{ss} - c_s)}(1 + R_2).$$

Now we have to substitute these numbers in the steady state mole balance equation,  $c' = 0$ ,  $\epsilon' = 0$ . This gives

$$c_{fss} = (\rho(1 + R_2\eta_{ss}) - (\rho - Mc_{ss})\epsilon_{ss})$$

This means that for a given steady state concentration,  $c_{ss}$ , there exists a unique possible steady state feed concentration  $c_{fss}$ . Of course there are limiting values, determined by the constraint  $0 \leq \epsilon_{ss} \leq 1$ . In fact, the case  $c_{ss} = c_s$  gives  $n_{ss} = 0$ ,  $\epsilon_{ss} = 1$ , so no crystal production at all. This correspond to the feed  $c_{fss} = c_{ss} = c_s$ . In the other end, the limiting case  $\epsilon_{ss} = 0$ , no liquid left, everything is crystal. For the simulation, we use the finite difference upwind schemed. We then transform the system into an ODE system and run an ODE solver. A simulation of the nonlinear model is shown in figure 2. The mass density function  $m(L, t) = \rho k_v n(L, t)L^3$  is the form the more intuitive rather the number density function  $n(L, t)$  in which represented the crystal size density. The feed concentration is kept constant at  $c_{fss} = 4.4 \text{ mol/l}$ . The corresponding steady state value for solute concentration  $c(t)$  is  $c_{ss} = 4.091 \text{ mol/l}$ .

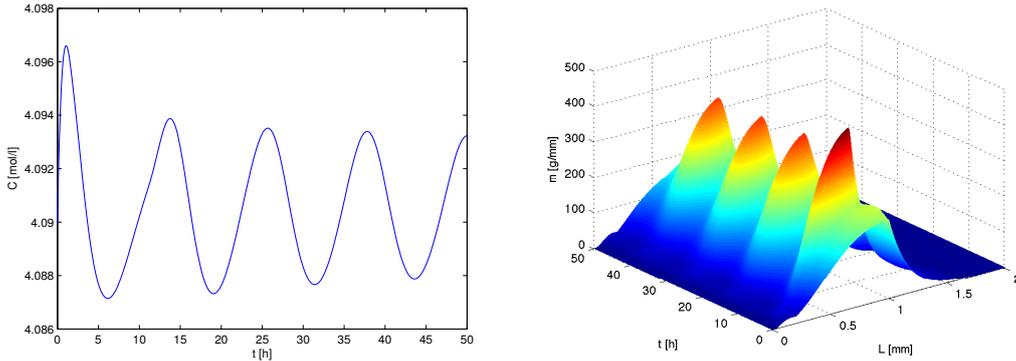


FIGURE 2: Simulation of continuous crystallizer with fines dissolution, product removal, and negligible attrition at steady state. Solute concentration (left) and mass density  $m(L, t) = \rho k_v n(L, t)L^3$  (right) show sustained oscillations and even instability, which may degrade product quality.

## References

- [1] P. Apkarian, L. Hosseini-Ravanbod, D. Noll. "Time-domain constrained structured  $H_\infty$  synthesis". *Int. J. Rob. Nonlin. Control* 21(2):2011,197 - 217.
- [2] J.M. Cushing (1989). "A competition model for size-structured species". *SIAM J. Appl. Math.* 49(1):838-858.
- [3] M.E. Gurtin, R.C. MacCamy (1974). "Non-linear age-dependent population dynamics." *Archive for Rational Mechanics and Analysis.* 54, 281-300.
- [4] A. Calsina, J. Saldaña (1995). "A model of physiologically structured population dynamics with a nonlinear individual growth rate." *Journal of Mathematical Biology*, 33, 335-364.
- [5] U. Vollmer, J. Raisch (2001). " $H_\infty$ -control of a continuous crystallizer." *Control Engineering Practice*, 9, 837 – 845.
- [6] A. D. Randolph, M. A. Larson, (1988) "Theory of Particulate Processes", 2nd ed., Academic Press, San Diego, 1988
- [7] H.L. Smith (1994). "Existence and uniqueness of global solutions for a size-structured model of an insect population with variable instar duration". *Rocky Mountain Journal of Mathematics*, 24(1):311-334.
- [8] A. Mersmann (2001). "Crystallization Technology Handbook." Marcel Dekker, New York.
- [9] A. G. Jones (2002). "Crystallization process systems." Butterworth-Heinemann.
- [10] N. N. Tavaré(1995). "Industrial crystallization : Process simulation, analysis and design." New York and London.
- [11] A. Gerstlauer, C. Gahn, H. Zhou, M. Rauls, M. Schreiber (2006). "Application of population balances in the chemical industry current status and future needs" *Chemical Engineering Science*, 61, 205–217.
- [12] D. W. Griffin, D. A. Mellichamp, M F. Doherty (2010). "Reducing the mean size of API crystals by continuous manufacturing with product classification and recycle" *Chemical Engineering Science*, 65, 5770–5780.

---

## 2.2 Simulation numérique complémentaire

Les cristallisoirs continus fonctionnent pendant une très longue période de temps et servent à la production de grandes quantités de produits. Ils doivent être exploités en régime permanent (état stationnaire). Les cristallisoirs continus avec dissolution des fines et classifications de produit sont caractérisés par l'instabilité de la qualité des cristaux. Cette instabilité se manifeste par des oscillations temporelles des variables caractérisant le produit. Dans la pratique un contrôle rétroactif de ce type de cristallisoir est nécessaire (APKARIAN, HOSSEINI-RAVANBOD et NOLL, 2011; VOLLMER et RAISCH, 2001). Dans cette section, nous présentons la simulation numérique de régime permanent et de régime transitoire d'un cristallisoir MSMPR (Mixed suspension mixed product removal) et de modèle de cristallisoir continu avec dissolution de fines et classification de produit. Par ailleurs, nous comparons entre la densité de population analytique et la densité de population simulée en régime permanent.

### 2.2.1 Simulation d'un cristallisoir continu (MSMPR)

Dans cette section on simule, un cristallisoir continu sans classification, dissolution des fines et sans brisure (JONES, 2002; TAVARE, 1995). Cela correspond à un cristallisoir parfaitement agité pour la solution et le solide (MSMPR : Mixed suspension mixed product removal). L'objectif de cette section est de valider notre résolution numérique et de montrer que la concentration et la masse ne possèdent pas d'oscillations.

Dans ce cas les équations de bilans de population et de matière sont données par :

$$\begin{cases} \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + G(c(t)) \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} = -\frac{q}{V} n(L, t), & L \in [0, \infty[, \quad t > 0 \\ n(L, 0) = n_0(L), & L \in [0, \infty[ \\ n(0, t) = \frac{B(c(t))}{G(c(t))}, & t > 0 \end{cases}$$

$$M \frac{dc(t)}{dt} = \frac{q(\rho - Mc(t))}{V} + \frac{\rho - Mc(t)}{\varepsilon(t)} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} + \frac{qc_f M}{V\varepsilon(t)} - \frac{q\rho}{V\varepsilon(t)}(1 + k_v) \quad (2.2.1)$$

sachant que dans le cas de  $h_f = h_p = 0$ ,  $\varepsilon$  s'écrit sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} &= k_v G(c(t)) \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} L^3 dL + \frac{q}{V} k_v \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL \\ &= -3k_v G(c(t)) \int_0^\infty n(L, t) L^2 dL + \frac{q}{V} k_v \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

### **Méthode des différences finies**

Dans cette section, on discrétise la variable spatiale  $L$  par la méthode des différences finies et on transforme notre système en un système d'équations différentielles

ordinaires pour expliciter cette discrétisation, soit le vecteur  $x$  définit par

$$x_k(t) = n(L_k, t), \quad k \in [0; N_p - 1] \quad \text{et} \quad x_{N_p}(t) = c(t) \quad (2.2.3)$$

Dans ce cas,  $n(0, t) = \frac{B(c(t))}{G(c(t))}$  s'écrit

$$x_0(t) = \frac{k_b}{k_g}(x_n(t) - c_s)^{b-g},$$

et

$$x'_k(t) = -k_g(x_n(t) - c_s) \frac{x_k(t) - x_{k-1}(t)}{\Delta L} - \frac{q}{V}(L_k)x_k(t),$$

pour  $k = 1, \dots, N_p - 1$  avec  $N_p$  est le nombre de points de discrétisation.

$$x'_n(t) = -\left(\frac{q}{V} + \frac{\varepsilon'(t)}{\varepsilon(t)}\right)c(t) + \frac{1}{\varepsilon(t)}\left[-\frac{q\rho}{VM} + \frac{qc_f}{V} + \frac{\rho}{M}\varepsilon'(t)\right] + \frac{q\rho}{VM}.$$

### **Méthode des moments**

L'écriture générale d'équations différentielles ordinaires obtenues lors de l'application de la méthode des moments est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0(t)}{dt} &= B(c(t)) - \frac{q}{V}\mu_0(t) \\ \frac{d\mu_i(t)}{dt} &= iG(c(t))\mu_{i-1}(t) - \frac{q}{V}\mu_i(t), \quad i > 0 \end{aligned}$$

Cet écriture nous permet d'obtenir les équations suivantes

$$\frac{d\mu_3(t)}{dt} = 3G(c(t))\mu_2(t) - \frac{q}{V}\mu_3(t), \quad (2.2.4)$$

$$\frac{d\mu_2(t)}{dt} = 2G(c(t))\mu_1(t) - \frac{q}{V}\mu_2(t), \quad (2.2.5)$$

$$\frac{d\mu_1(t)}{dt} = G(c(t))\mu_0(t) - \frac{q}{V}\mu_1(t), \quad (2.2.6)$$

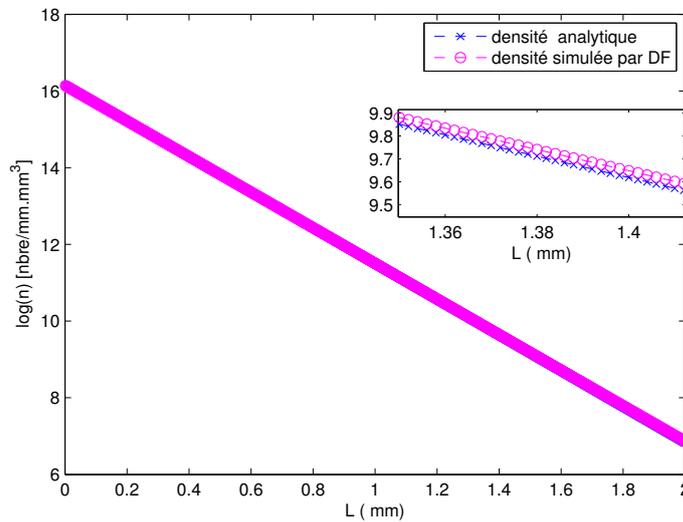
$$\frac{d\mu_0(t)}{dt} = G(c(t))n_0(t) - \frac{q}{V}\mu_0(t) = B(c(t)) - \frac{q}{V}\mu_0(t). \quad (2.2.7)$$

## Régime stationnaire

Pour valider le modèle qui décrit le processus, nous présentons dans la figure 2.3 une comparaison entre la densité de population analytique et la densité de population simulée dans le cas de cristalliseur continu sans dissolution des fines et classification en régime permanent. La solution analytique s'écrit :

$$n(L) = n_0 \exp\left(\frac{-L - L_0}{G\tau}\right) \quad (2.2.8)$$

avec  $n_0 = \frac{B}{G}$ ,  $B = k_b(c_{\text{sortie}} - c_s)^b$  la vitesse de nucléation et  $G = k_g(c_{\text{sortie}} - c_s)^g$  la vitesse de croissance,  $c_{\text{sortie}}$  la concentration de sortie et  $\tau = \frac{V}{q}$  le temps de séjour. En régime permanent, la densité de suspension dans le cas d'un cristalliseur du type



**Fig. 2.1:** Comparaison entre la densité de population analytique et la densité simulée dans le cas d'un cristalliseur MSMPR en régime permanent

MSMPR avec  $G$  indépendante de taille, sans agglomération, sans brisure, peut être calculée par l'expression suivante :

$$M_T = 6\rho k_v n_0 (G\tau)^4. \quad (2.2.9)$$

En couplant cette expression avec le bilan de matière sur le  $KCl$ , on peut calculer la densité de suspension et la concentration de sortie en régime permanent. Dans le tableau 2.1, on présente une comparaison entre le calcul analytique basé sur le bilan de matière, l'approximation par la méthode des moments et l'approximation par la méthode de différences finies pour calculer les valeurs de concentration de sortie, de masse de suspension et de fraction de vide. Cette comparaison montre un bon accord entre l'approche analytique et les approches numériques (méthode des moments et méthode des différences finies) et donc une validation de la simulation du modèle qui décrit le processus.

	Analytique	Approximation par MM	Approximation par DF
$M_T$ [g/L]	28,90	28,90	28,89
$c_{\text{sortie}}$ [mol/L]	4,07	4,07	4,07
$\varepsilon$	0,98	0,98	0,98

**Tab. 2.1:** Valeurs de masse de suspension  $M_T$ , de concentration de sortie  $c_{\text{sortie}}$  et de fraction de vide  $\varepsilon = 1 - \frac{M_T}{\rho}$  calculés avec le bilan de matière (analytique), la méthode des moments et la méthode de différences finies.

### Régime transitoire

Dans cette section, on présente les résultats numériques obtenus après approximation des dérivées partielles de  $n$  par rapport à  $L$  par discrétisation en différences finies avec une comparaison avec la méthode des moments. Dans ces tests numériques dont les résultats sont montrés dans la figure 2.2. Le nombre de classes utilisé dans ces simulations vaut 1000. Les paramètres de ces simulations numériques sont présentés dans le tableau 2.2. Les 2 méthodes présentent un bon accord. Pour comparer entre

Paramètre	Description	Valeur	Unité
$L_0$	taille initiale	0	mm
$L_{\text{max}}$	taille maximale	2	mm
$N_p$	nombre des points de discrétisation	1000	—
$\Delta L$	pas de discrétisation	0,002	mm

**Tab. 2.2:** Paramètres de simulation

les résultats numériques de chaque méthode, nous avons calculé l'erreur quadratique donnée par l'expression

$$err = \frac{1}{N_p} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_p} (c_{\text{DF}} - c_{\text{MM}})^2}. \quad (2.2.10)$$

Elle vaut  $3,4663 \times 10^{-4}$ . Le modèle est validé et on peut s'intéresser à la simulation d'un cristalliseur continu avec dissolution des fines et classification de produit.

### 2.2.2 Régimes permanent et transitoire d'un cristalliseur continu avec classification et dissolution des fines

#### Régime permanent

Le type de cristalliseur continu avec classification et dissolution des fines se caractérise par l'instabilité du produit non seulement en régime transitoire, mais aussi en

régime permanent, c'est ce que nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre (section d'article). En régime permanent, nous avons l'expression analytique de solution de modèle qui décrit le processus. Cette solution analytique s'écrit :

$$n(L) = n_0 \begin{cases} \exp\left\{-\frac{q}{Vk_g(c_{\text{sortie}} - c_s)}(1 + R_1)L\right\} & \text{si } 0 \leq L < L_f \\ \exp\left\{-\frac{q}{Vk_g(c_{\text{sortie}} - c_s)}(R_1L_f + L)\right\} & \text{si } L_f \leq L < L_p \\ \exp\left\{-\frac{q}{Vk_g(c_{\text{sortie}} - c_s)}(R_1L_f - R_2L_p + (1 + R_2)L)\right\} & \text{si } L_p \leq L \end{cases} \quad (2.2.11)$$

avec  $n_0 = \frac{k_b(c_{\text{sortie}} - c_s)^b}{k_g(c_{\text{sortie}} - c_s)}$ .

Nous présentons dans la figure 2.4 une comparaison entre la solution analytique et la solution simulée par la méthode des différences finies pour valider le modèle présenté dans la publication. Il existe un bon accord entre les distributions calculées par le modèle et la solution analytique présentée entre  $t = 153 h$  et  $t = 196 h$ . La solution analytique est obtenue pour une concentration  $c_{\text{sortie}}$  calculée comme la moyenne des concentrations de sortie ( $t = 153 h$  et  $t = 196 h$ ).

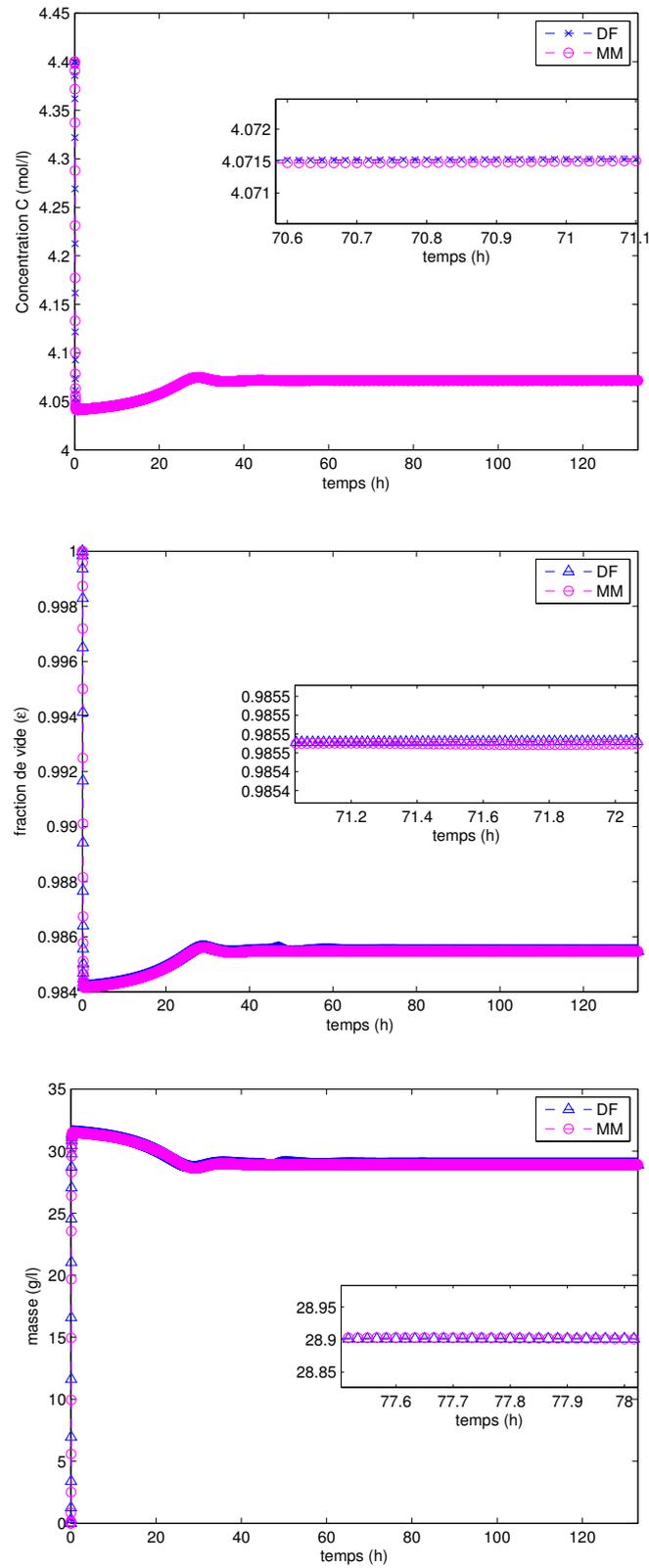
### Régime transitoire

Nous présentons dans cette section le régime transitoire du processus de cristallisation du *KCl* avec classification et dissolution des fines en mode continu. Ce régime est caractérisé par des oscillations temporelles des variables caractérisant le produit. La figure 2.5 illustre ces oscillations dans le profils de concentration  $c$ , de fraction de vide  $\varepsilon$  et dans la masse  $m$  de cristaux produits. Nous remarquons aussi la présence de ces oscillations dans la distribution de taille de particules représentée par la fonction de densité de population en masse  $m(L, t) = \rho k_v n(L, t)L^3$  schématisée dans la figure 2.6. Notons que dans cette étude numérique on n'a pas de cristaux dans le courant d'alimentation ( $n_0(L) = 0$ ).

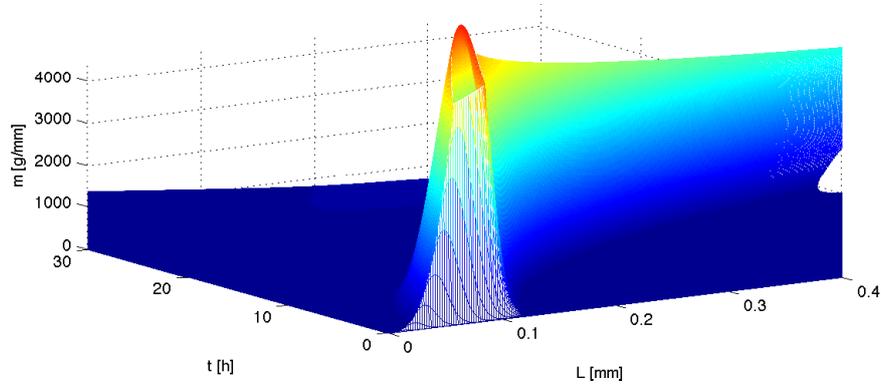
Nous présentons dans la figure 2.7 une superposition de profils de concentration calculée à partir de la solution analytique en régime stationnaire (pour  $n_e(L) = n_{ss}$ ) et le profil de concentration calculé en initialisant les variables à partir des données du courant d'entrée. Dans cette superposition, nous remarquons que les deux profils se superposent parfaitement à partir de 182.5 h.

### Résumé

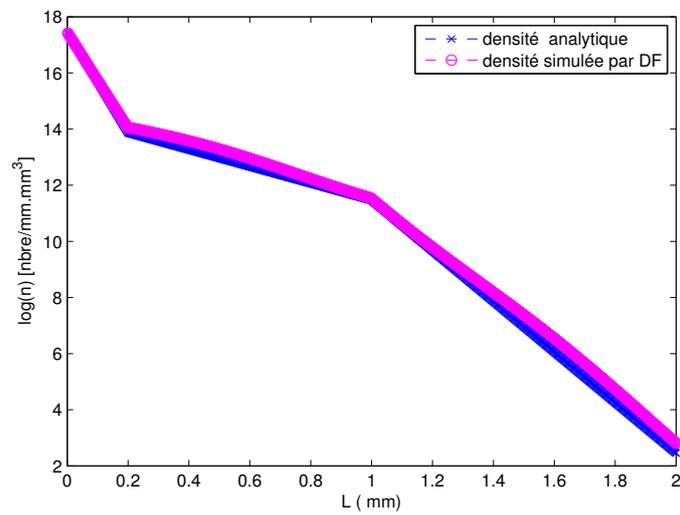
Nous avons présenté dans ce chapitre le modèle mathématique de cristallisation avec dissolution de fines et classification du produit de *KCl* en phase aqueuse en mode continu. Ce modèle est décrit par une équation aux dérivées partielles hyperbolique couplée avec une équation intégro-différentielle. Sur un plan théorique, nous avons prouvé l'existence et l'unicité de la solution du modèle non linéaire. Dans la démonstration d'existence et d'unicité, nous avons utilisé les courbes caractéristiques et le principe du point fixe de Banach. Par ailleurs, nous avons présenté la simulation numérique du processus.



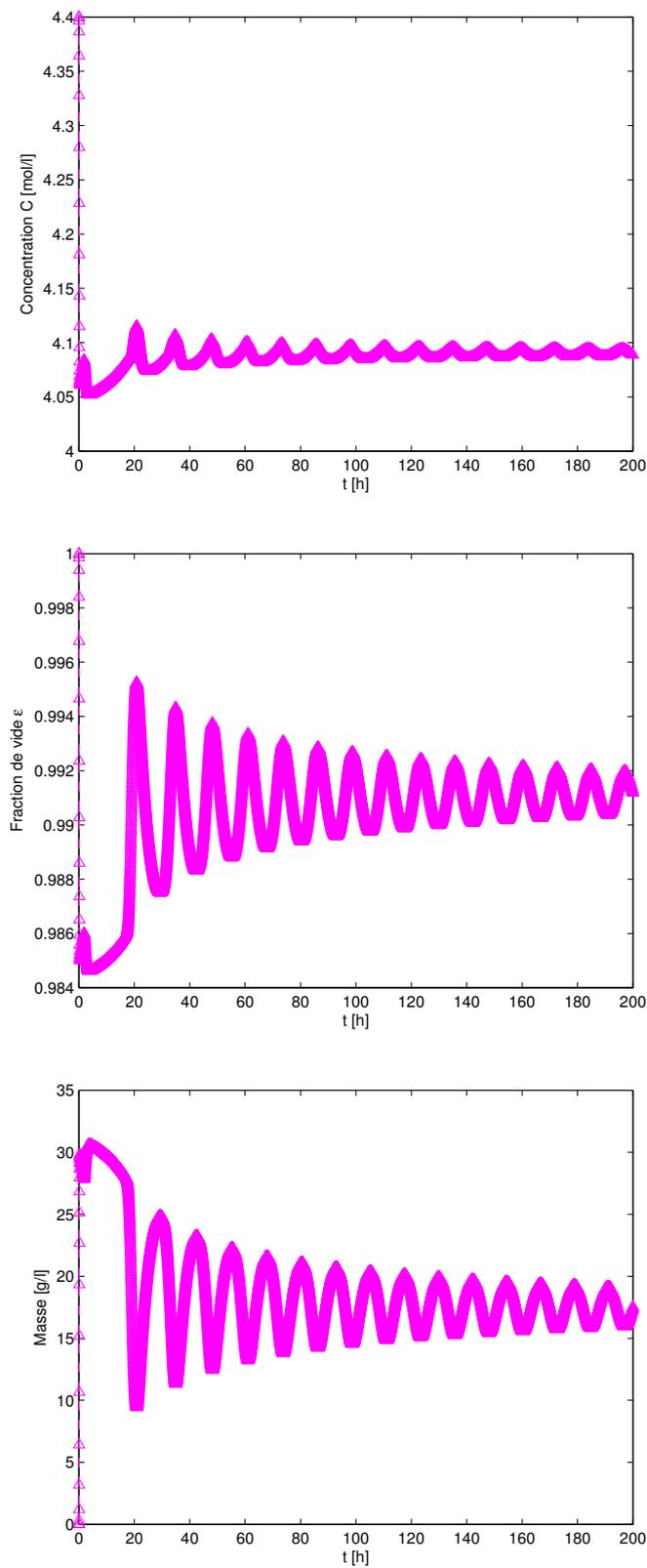
**Fig. 2.2:** Concentration en soluté, fraction volumique  $\epsilon$  et densité de suspension dans le cas de cristalliseur continu type MSMPR en régime transitoire



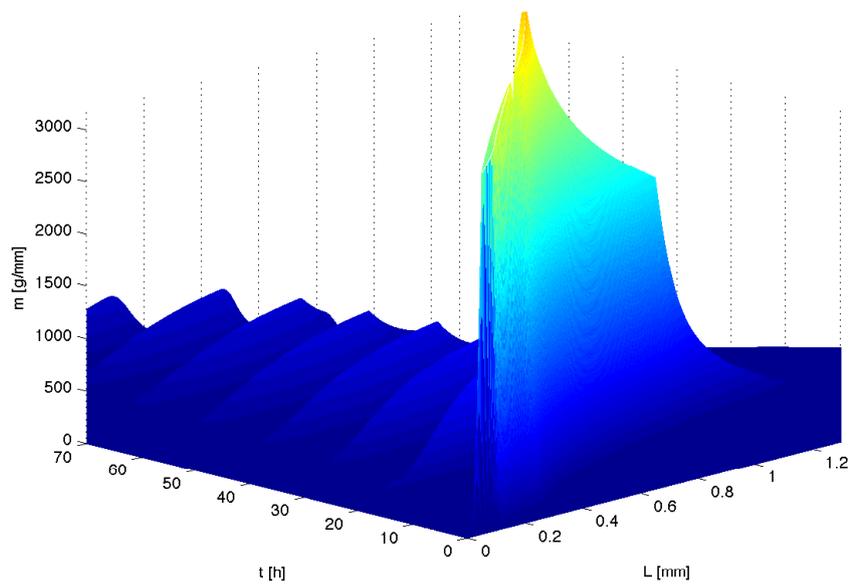
**Fig. 2.3:** Fonction de densité de population en masse  $m(L, t) = \rho k_v n(L, t) L^3$  dans le cas d'un cristalliseur MSMPR en régime transitoire



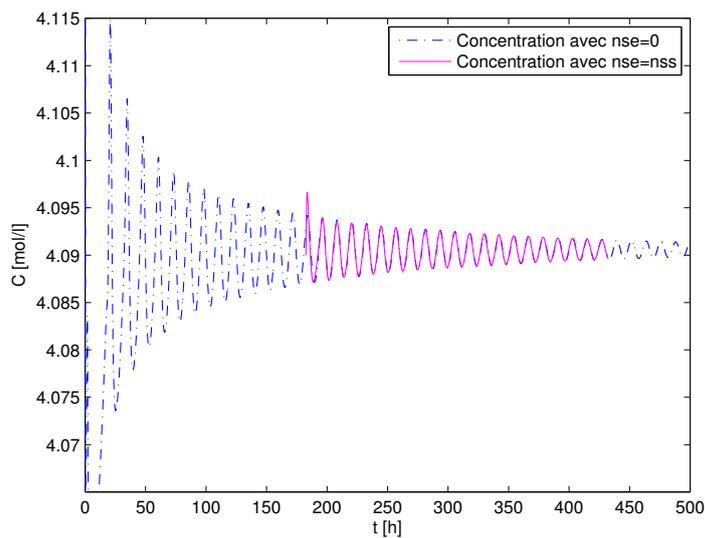
**Fig. 2.4:** Comparaison entre les densités de population analytique et simulée dans le cas d'un cristalliseur avec dissolution des fines et classification en régime permanent avec  $c_{ss} = 4,09 \text{ mol/l}$ .



**Fig. 2.5:** Concentration en soluté, fraction volumique  $\varepsilon$  et densité de suspension dans le cas d'un cristalliseur continu avec dissolution des fines et classification en régime transitoire.



**Fig. 2.6:** Fonction de densité de population en masse  $m(L, t) = \rho k_v n(L, t) L^3$  dans le cas d'un cristalliseur avec dissolution des fines et classification en régime transitoire.



**Fig. 2.7:** Profils de concentration : Avec  $n_e(L) = 0$  et  $c_e = c_0 = 4,4 \text{ mol/l}$  (magenta) ; Avec  $n_e(L) = n_{ss}(L)$  et  $c_e = c_{ss} = 4,09 \text{ mol/l}$  (bleu).

---

## Étude mathématique de la cristallisation du $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi-continu

---

Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article. Nous développons d'une part le modèle mathématique de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté et d'autre part l'étude mathématique de ce modèle. Cette dernière a pour objet de montrer l'existence et l'unicité de la solution du modèle.

---

# MATHEMATICAL MODELLING FOR SOLVATED CRYSTALLIZATION

A. RACHAH, D. NOLL, F. ESPITALIER, F. BAILLON

ABSTRACT. We present a mathematical model for solvated crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate based on population, mass and energy balance equations. We prove global existence and uniqueness of solutions under realistic conditions for a system operated in batch or semi-batch mode.

## 1. INTRODUCTION

Crystallization is the unitary operation of formation of solids from a liquid solution. In process engineering crystallization is an important separation technique used in the chemical, pharmaceutical, food, material and semiconductor industries. Crystallizers can be operated in batch, semi-batch or continuous mode.

Semi-batch crystallization is widely used in the pharmaceutical and fine chemical industry for the production of solids in a variety of operating modes. In the food-processing industry, there has been growing interest in the crystallization of lactose in recent years [10, 11, 13]. For a number of reasons,  $\alpha$ -lactose monohydrate is the most commonly used form of lactose in making medications. It is affordable, physically and chemically stable, easy to mix, it readily dissolves in but does not absorb water. Lactose monohydrate is available as a powder in different grades, density, and flowability. Here we present a mathematical model of solvated crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate.

Two forms of lactose ( $\alpha$ - and  $\beta$ -lactose) exist simultaneously in aqueous solution, the exchange being described by the process of mutarotation with exchange rates  $k_1, k_2$ . For temperatures  $T \leq 90$  °C only  $\alpha$ -lactose crystallizes, with the specificity that a water molecule is integrated in the crystal. Nucleation and growth of crystals are the basic mechanisms, which may be complemented by modeling attrition, breakage, agglomeration and secondary nucleation effects. Here we are interested in semi-batch crystallization, where the container is initially only partially filled.

Mathematical models of crystallization are known for a variety of processes, but solvated crystallization of  $\alpha$ -lactose has not been discussed in the literature within a complete model including population, molar and energy balances. The model we derive here includes breakage and attrition, but does not include agglomeration, as the latter is generally considered to be negligible. We validate the model mathematically by proving global existence of solutions based on physically meaningful hypotheses. Our proof expands on Glutin (see [18]) and Calsina (see [19]), see also [16, 17].

The structure of the paper is as follows. In first section we present the mathematical model of semi-batch solvated crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate. In the second part we justify the model by proving global existence and the uniqueness of solutions under realistic hypotheses.

## 2. MODELLING AND DYNAMICS OF PROCESS

In this section we present the population, mass and energy balance equations which describe the dynamic model of crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate.

**2.1. Population balance equation.** The population balance equation describes a first interaction between the population of solid crystals, classified by their size and the characteristic length  $L$ . The population balance equation models birth, growth and death of crystals due to breakage and is given by

$$(1) \quad \frac{\partial(V(t)n(L,t))}{\partial t} + G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) \frac{\partial(V(t)n(L,t))}{\partial L} = -a(L)V(t)n(L,t) + \int_L^\infty a(L')b(L' \rightarrow L)V(t)n(L',t)dL'$$

$$(2) \quad n(L,0) = n_0(L)$$

$$(3) \quad n(0,t) = \frac{B(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))}{G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))}$$

Here  $n(L,t)$  is the distribution of  $\alpha$ -lactose crystals (CSD), that is, the number of  $\alpha$ -lactose crystals per unit volume  $1m^3$  and per unit length  $1m$ , expressed as *number*  $\cdot m^{-3} \cdot m^{-1}$ . The quantities  $c_\alpha(t), c_\beta(t)$  are the dimensionless concentrations of  $\alpha$ - and  $\beta$ -lactose in the liquid phase, that is

$$(4) \quad m_\alpha = c_\alpha m_{\text{H}_2\text{O}}, \quad m_\beta = c_\beta m_{\text{H}_2\text{O}},$$

where  $m_\alpha, m_\beta$  represent the mass of  $\alpha$ - respectively  $\beta$ -lactose in the liquid phase,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  the mass of water not integrated in crystals.

The total volume of slurry  $V(t)$  in the crystallizer is a dependent variable given in (18),  $G(c_\alpha, c_\beta, T)$  is the temperature-dependent growth coefficient of  $\alpha$ -crystals, or the *velocity* of crystal growth in  $m \cdot s^{-1}$ , assumed independent of crystal size  $L$ .

The boundary condition  $n(0,t)$  involves the temperature dependent birth coefficient  $B(c_\alpha, c_\beta, T)$ , the velocity of nucleation or crystal birth in *number*  $\cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ . The initial condition  $n(L,0)$  represents the *crystal seed*  $n_0(L)$ .

The breakage integral on the right of (1) can be explained as follows. The term  $a(L)$  represents the breakage rate, i.e., the probability that a particle of size  $L$  is broken into two particles of smaller sizes  $L', L''$ . The term  $b(L \rightarrow L')$  is the conditional probability that a particle of size  $L$  is broken onto two pieces of size  $L'$  and  $L''$  with  $L' \geq L''$ , and

$$(5) \quad L^3 = L'^3 + L''^3,$$

where (5) assures that breakage does not change the overall crystal volume or mass. The sink term gathers particles leaving size  $L$  by being broken down to smaller sizes  $L' < L$ . This leads to

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{\text{break}}^-(L,t) &= \int_{2^{-1/3}L}^L a(L)b(L \rightarrow L')n(L,t)dL' = a(L)n(L,t) \int_{2^{-1/3}L}^L b(L \rightarrow L')dL' \\ &= a(L)n(L,t), \end{aligned}$$

as  $b(L \rightarrow L')$  is a probability density. The source term at size  $L$  has the form

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{\text{break}}^+(L,t) &= \int_L^{2^{1/3}L} a(L')b(L' \rightarrow L)n(L',t)dL' \\ &\quad + \int_{2^{1/3}L}^\infty a(L')b\left(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}\right)n(L',t)dL', \end{aligned}$$

representing particles broken down from all possible larger sizes  $L' \geq L$  to size  $L$ . The left hand term counts those events where the larger particle has size  $L$ , the right hand term those where the particle of size  $L$  is the smaller one. In the event  $b(L \rightarrow L') = b(L, (L^3 - L'^3)^{1/3})$ ,  $b$  will be symmetrized, so that the first integral has the form given on the right of (1).

Let us examine the mass balance of breakage. The total mass of crystals being broken is

$$m_{\text{break}}^-(t) = \int_0^\infty \mathcal{Q}_{\text{break}}^-(L, t) L^3 dL = \int_0^\infty a(L) n(L, t) L^3 dL.$$

On the other hand, the total mass of new crystals born due to breakage is

$$\begin{aligned} m_{\text{break}}^+(t) &= \int_0^\infty \mathcal{Q}_{\text{break}}^+(L, t) L^3 dL \\ &= \int_0^\infty \int_L^{2^{1/3}L} a(L') b(L' \rightarrow L) n(L', t) dL' L^3 dL \\ &\quad + \int_0^\infty \int_{2^{1/3}L}^\infty a(L') b\left(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}\right) n(L', t) dL' L^3 dL \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L^3 dL dL' \\ &\quad + \int_0^\infty a(L') n(L', t) \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}) L^3 dL dL' \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) \left\{ \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L^3 dL + \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}) L^3 dL \right\} dL' \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) L^3 dL = m_{\text{break}}^-(t), \end{aligned}$$

at all times  $t$ , because the term  $\{\dots\}$  equals

$$\begin{aligned} \{\dots\} &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L^3 dL + \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}) L^3 dL \\ &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L^3 dL + \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) L'^3 dL \\ &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) (L^3 + L'^3) dL = L^3 \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL = L^3. \end{aligned}$$

This confirms that breakage leaves the total crystal mass invariant. In contrast, if we compute the balance of number of individuals being broken, we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{\text{break}}^+(t) &= \int_0^\infty \mathcal{Q}_{\text{break}}^+(L, t) dL = \int_0^\infty \int_L^{2^{1/3}L} a(L') b(L' \rightarrow L) n(L', t) dL' dL \\ &\quad + \int_0^\infty \int_{2^{1/3}L}^\infty a(L') b\left(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}\right) n(L', t) dL' dL \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL dL' \\ &\quad + \int_0^\infty a(L') n(L', t) \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}) dL dL' \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) \left\{ \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL + \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}) dL \right\} dL' \\ &= \int_0^\infty a(L') n(L', t) 2 dL = 2 \mathcal{Q}_{\text{break}}^-(t), \end{aligned}$$

quantity	symbol	unit
breakage rate	$b(L)$	$s^{-1}$
daughter size distribution	$\beta(L' \rightarrow L)$	$m^{-1}$
agglomeration rate	$\alpha(L' \rightarrow L)$	$m^3 \#^{-1} s^{-1}$
crystal seed	$n_0(L)$	$\# / m.m^3$

TABLE 1. Size related quantities

because the term  $\{\dots\}$  equals

$$\begin{aligned} \{\dots\} &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL + \int_0^{2^{-1/3}L'} b(L' \rightarrow (L'^3 - L^3)^{1/3}) dL \\ &= \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL + \int_{2^{-1/3}L'}^{L'} b(L' \rightarrow L) dL = 2. \end{aligned}$$

Not surprisingly, breakage doubles the total number of individuals of that part of the population which undergoes breakage.

**2.2. Crystal mass and solvent mass balance.** We consider the mass  $m_{\text{cry}}(t)$  of monohydrated  $\alpha$ -lactose crystals as a function of time and relate it to the crystal size distribution  $n(L, t)$  through

$$m_{\text{cry}}(t) = k_v \rho_{\text{cry}} \int_0^\infty V(t) n(L, t) L^3 dL.$$

Therefore, we have

$$(6) \quad \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} = \rho k_v \int_0^\infty \frac{d(V(t)n(L, t))}{dt} L^3 dL,$$

the initial condition associated with (6) being

$$(7) \quad m_{\text{cry},0} = k_v \rho_{\text{cry}} V_0 \int_0^\infty n_0(L) L^3 dL.$$

The particularity of solvated crystallization is that the variations of solvent mass,  $\frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$ , and of crystal mass,  $\frac{dm_{\text{cry}}}{dt}$ , are coupled. The fact that  $\alpha$ -lactose crystals integrate a water molecule means that molecular weights of the solid and liquid phase of  $\alpha$ -lactose are related as

$$(8) \quad R = \frac{M_{\text{cry}}}{M_\alpha} = 1.0525 > 1.$$

Therefore, if we temporarily define the mass of water inside crystals as  $m_{\text{H}_2\text{O} \subset \text{cry}}$ , we have

$$m_{\text{H}_2\text{O} \subset \text{cry}} = \left(1 - \frac{1}{R}\right) m_{\text{cry}}.$$

In consequence,

$$(9) \quad \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dm_{\text{H}_2\text{O} \subset \text{cry}}}{dt} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm = -\left(1 - \frac{1}{R}\right) \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm,$$

where  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm$  includes external sources and sinks, like the feed of water during the semi-batch mode. The interpretation is that the variation of the free water mass  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  is governed by the inclusion of water molecules in crystals where it is bound, and by external sources and sinks.

---

Combining (9) and (6) allows us now to establish the solvent mass balance.

$$(10) \quad \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt} = (R^{-1} - 1)3k_v\rho_{\text{cry}}G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))V(t) \int_0^\infty n(L, t)L^2 dL + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm(t).$$

**2.3. Mass balance of  $\alpha$ -lactose.** The next step concerns the mass balance for  $\alpha$ -lactose in the liquid phase. The variation of mass  $m_\alpha$  of  $\alpha$ -lactose in the liquid phase is related to the variation of crystal mass  $m_{\text{cry}}$  and the mass  $m_\beta$  of  $\beta$ -lactose via

$$(11) \quad \begin{aligned} \frac{dm_\alpha(t)}{dt} &= -\frac{1}{R} \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} - k_1(T(t))m_\alpha(t) + k_2(T(t))m_\beta(t) + \dot{m}_\alpha^\pm(t) \\ &= -\frac{1}{R} \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} + m_{\text{H}_2\text{O}}(t) [-k_1(T(t))c_\alpha(t) + k_2(T(t))c_\beta(t)] + \dot{m}_\alpha^\pm(t). \end{aligned}$$

The factor  $1/R$  in the first term takes (8) into account, while the second term models loss and gain of  $\alpha$ -lactose in the liquid phase due to mutarotation. The third term  $\dot{m}_\alpha^\pm$  regroups external sources and sinks for  $\alpha$ -lactose. By definition of the concentrations we have  $m_\alpha = c_\alpha m_{\text{H}_2\text{O}}$ , so that

$$\frac{dm_\alpha(t)}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \frac{dc_\alpha(t)}{dt} + c_\alpha(t) \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt}.$$

This leads to

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \frac{dc_\alpha(t)}{dt} + c_\alpha(t) \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt} &= m_{\text{H}_2\text{O}}(t) [-k_1(T(t))c_\alpha(t) + k_2(T(t))c_\beta(t)] \\ &\quad - \frac{1}{R} \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} + \dot{m}_\alpha^\pm(t). \end{aligned}$$

Substituting (10) gives

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\alpha}{dt} - c_\alpha \left(1 - \frac{1}{R}\right) \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = -\frac{1}{R} \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} + m_{\text{H}_2\text{O}} [-k_1c_\alpha + k_2c_\beta] + \dot{m}_\alpha^\pm - c_\alpha \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm,$$

which can be simplified to

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\alpha}{dt} + \left[\frac{1}{R} - c_\alpha \left(1 - \frac{1}{R}\right)\right] \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}} [-k_1c_\alpha + k_2c_\beta] + \dot{m}_\alpha^\pm - c_\alpha \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm.$$

We can interpret the source term  $\dot{m}_\alpha^\pm$  as  $\dot{m}_\alpha^\pm = \dot{c}_\alpha^\pm m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm + c_\alpha^\pm \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm$ . Then we obtain

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\alpha}{dt} + \left[\frac{1}{R} - c_\alpha \left(1 - \frac{1}{R}\right)\right] \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} &= m_{\text{H}_2\text{O}} [-k_1c_\alpha + k_2c_\beta] + \dot{c}_\alpha^\pm m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm \\ &\quad + (c_\alpha^\pm - c_\alpha) \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm. \end{aligned}$$

Dividing by  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  gives the equation

$$(12) \quad \frac{dc_\alpha}{dt} = -\frac{1}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \left[\frac{1}{R} - c_\alpha \left(1 - \frac{1}{R}\right)\right] \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} - k_1c_\alpha + k_2c_\beta + \dot{c}_\alpha^\pm \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm}{m_{\text{H}_2\text{O}}} + (c_\alpha^\pm - c_\alpha) \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm}{m_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Our study uses  $\dot{c}_\alpha^\pm = 0$  and  $c_\alpha^- = 0$ , and  $c_\alpha^+$  constant, which means the fraction of  $\alpha$ -lactose in the feed does *not* change, even though the feed rate  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm(t)$  is time-varying and may be used to control the process.

2.4. **Mass balance of  $\beta$ -lactose.** Proceeding in analogous fashion for the mass balance of  $\beta$ -lactose, we have

$$(13) \quad \frac{dm_\beta(t)}{dt} = k_1 m_\alpha(t) - k_2 m_\beta(t) + \dot{m}_\beta^\pm(t),$$

which accounts for mutarotation and feed. Using  $\frac{dm_\beta(t)}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \frac{dc_\beta(t)}{dt} + c_\beta(t) \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt}$  in tandem with (10), we obtain

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\beta}{dt} - c_\beta \left(1 - \frac{1}{R}\right) \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}} [k_1 c_\alpha - k_2 c_\beta] + \dot{m}_\beta^\pm - c_\beta \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm.$$

Again we interpret  $\dot{m}_\beta^\pm$  as  $\dot{m}_\beta^\pm = \dot{c}_\beta^\pm m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm + c_\beta^\pm \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm$ , then

$$(14) \quad \frac{dc_\beta}{dt} = \frac{c_\beta}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \left(1 - \frac{1}{R}\right) \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} + k_1 c_\alpha - k_2 c_\beta + \dot{c}_\beta^\pm \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm}{m_{\text{H}_2\text{O}}} + (c_\beta^\pm - c_\beta) \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm}{m_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

The crucial point about equations (12) and (14) is that on substituting (6), the state  $m_{\text{cry}}$  disappears. Our study uses  $\dot{c}_\beta^\pm = 0$  and  $c_\beta^- = 0$ . Since in our experiment, we have only a source and no sink, then  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^- = 0$ , so that the source term is  $c_\beta^+ \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^+}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$ , with  $c_\beta^+$  fixed. For the same reason, we are left with a source term  $c_\alpha^+ \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^+}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$  on the mass balance of  $\beta$ -lactose. We shall switch to the notation  $q_{\text{H}_2\text{O}} := \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^+$ , then the source term will given by  $c_\beta^+ \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$ .

2.5. **Relating volume of slurry to masses.** The total volume of slurry  $V(t)$  in the crystallizer is a dependent variable, which we now express as a function of the states  $m_\alpha$ ,  $m_\beta$ , and  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ . Observe that we have the relations

$$(15) \quad V_\alpha = m_\alpha \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1}, V_\beta = m_\beta \rho_{\text{lac},\beta}^{-1}, V_{\text{cry}} = m_{\text{cry}} \rho_{\text{cry}}^{-1}, V_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1},$$

with the obvious meanings, so that the total volume is

$$(16) \quad V(t) = V_\alpha(t) + V_\beta(t) + V_{\text{H}_2\text{O}}(t) + V_{\text{cry}}(t).$$

Substituting the expressions from the previous sections,

$$V_\alpha = c_\alpha m_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1}, \quad V_\beta = c_\beta m_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{lac},\beta}^{-1}, \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1},$$

and using

$$V_{\text{cry}}(t) = \left( k_v \rho_{\text{cry}} V(t) \int_0^\infty n(L,t) L^3 dL \right) \rho_{\text{cry}}^{-1} = k_v V(t) \int_0^\infty n(L,t) L^3 dL,$$

we obtain

$$(17) \quad V(t) \left( 1 - k_v \int_0^\infty n(L,t) L^3 dL \right) = m_{\text{H}_2\text{O}}(t) [c_\alpha(t) \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} + c_\beta(t) \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}].$$

This may be written as

$$(18) \quad V(t) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{1 - k_v \int_0^\infty n(L,t) L^3 dL} [\rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} c_\alpha(t) + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} c_\beta(t) + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}].$$

This expression will have to be substituted for  $V(t)$  in the formulae below and above. The initial condition  $V(0) = V_0$  now leads to

$$(19) \quad \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}(0)}{1 - k_v \int_0^\infty n_0(L) L^3 dL} [\rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} c_\alpha(0) + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} c_\beta(0) + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}] = V_0,$$

where

$$(20) \quad m_{\text{H}_2\text{O}}(0) = m_{\text{H}_2\text{O},0},$$

---

which when substituted into (19) gives the initial condition

$$(21) \quad V_0 = m_{\text{cry},0} \rho_{\text{cry}}^{-1} + m_{\text{H}_2\text{O},0} \left[ \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} c_{\alpha,0} + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} c_{\beta,0} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \right].$$

By using  $m_\alpha = m_{\text{H}_2\text{O}} c_\alpha$  and  $m_\beta = m_{\text{H}_2\text{O}} c_\beta$ , we obtain

$$(22) \quad m_{\alpha,0} = m_{\text{H}_2\text{O}}(0) c_\alpha(0),$$

and

$$(23) \quad m_{\beta,0} = m_{\text{H}_2\text{O}}(0) c_\beta(0).$$

In addition, if we assume that  $\alpha$ - and  $\beta$ -lactose are initially at an equilibrium of mutarotation, we have to add the initial condition

$$(24) \quad c_{\beta,0} = k_m(T_0) c_{\alpha,0},$$

where

$$(25) \quad T_0 = T(0)$$

is the initial temperature of the slurry. Clearly if  $m_{\text{H}_2\text{O},0}$  and  $c_{\alpha,0}$ ,  $c_{\beta,0}$  are known, we also know  $V_0$ . Conversely, if  $V_0$  and  $c_{\alpha,0}$ ,  $c_{\beta,0}$  are known, we can determine  $m_{\text{H}_2\text{O},0}$ . Likewise, since we assume that  $\alpha$  and  $\beta$  are initially at equilibrium of mutarotation, it suffices to know  $V_0$  and  $c_{\alpha,0} + c_{\beta,0}$  to reconstruct  $m_{\text{H}_2\text{O},0}$ . Quantities depending on temperature and initial values are given in Table 4.

**2.6. Energy balance.** The energy balance includes the internal heat produced by the crystallization reaction, and the heating and cooling system used to trigger and control the process. Altogether this involves the state  $T(t)$ , the temperature of the slurry, assumed homogeneous due to stirring, the temperature of the crystallizer jacket  $T_{\text{jacket}}(t)$ , and the set-point temperature  $T_{\text{sp}}(t)$ , which is used as control input. We also need  $T_{\text{feed}}$ , the temperature of the feed, which we assume constant, and a reference temperature  $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$ , needed to quantify the heating respectively cooling effect of the feed on the crystallizer temperature  $T$ ; see [2]. This leads to the equation

$$(26) \quad \frac{dT(t)}{dt} = P_1(t) \left[ -P_2(t)(T(t) - T_{\text{ref}}) - \Delta H \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} + UA(t)(T_{\text{jacket}}(t) - T(t)) \right. \\ \left. + q_{\text{H}_2\text{O}}(t) (C_{\text{H}_2\text{O}}^p + C_\alpha^p c_\alpha(0) + C_\beta^p c_\beta(0)) (T_{\text{feed}} - T_{\text{ref}}) \right],$$

where

$$(27) \quad \frac{dT_{\text{jacket}}(t)}{dt} = -a(T_{\text{jacket}}(t) - T_{\text{sp}}(t))$$

was obtained through identification of the system where  $a$  is determined experimentally. Notice that  $T_{\text{sp}}(t)$  is used as a control input to regulate  $T_{\text{jacket}}(t)$ , and therefore indirectly  $T(t)$ , via the heat exchange between the jacket and the crystallizer through the contact surface  $A(t)$ , which is a dependent function of  $V(t)$ . The constants  $C_{\text{H}_2\text{O}}^p$ ,  $C_\alpha^p$ ,  $C_\beta^p$  are the specific heat capacities, and  $\Delta H$  is the heat of crystallization in  $\text{kJ/kg}$ , see [15]. We have used the abbreviations

$$(28) \quad P_1(t)^{-1} = m_{\text{H}_2\text{O}}(t) C_{\text{H}_2\text{O}}^p + m_\alpha(t) C_\alpha^p + m_\beta(t) C_\beta^p + m_{\text{cry}}(t) C_{\text{cry}}^p,$$

and

$$(29) \quad P_2(t) = \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt} C_{\text{H}_2\text{O}}^p + \frac{dm_\alpha(t)}{dt} C_\alpha^p + \frac{dm_\beta(t)}{dt} C_\beta^p + \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} C_{\text{cry}}^p,$$

with  $m_\alpha = c_\alpha m_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m_\beta = c_\beta m_{\text{H}_2\text{O}}$  as before.

**2.7. Mutarotation and saturation.** The mutarotation exchange coefficients  $k_1, k_2$  depend on temperature via the Arrhenius law

$$k_2(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g(T + 273.15)}\right), \quad k_1(T) = k_2(T)k_m(T),$$

where  $k_0, E_a$  are constants,  $R_g$  is the gas constant, and where according to [10]  $k_m$  follows the affine law

$$k_m(T) = 1.64 - 0.0027 \cdot T.$$

The equilibrium of mutarotation therefore occurs at

$$c_{\alpha,\text{sat,eq}}(T) = \frac{\theta_1 \exp(\theta_2 T)}{100(1 + k_m(T))},$$

where  $\theta_1 = 10.9109$  and  $\theta_2 = 0.02804$  are determined experimentally according to [10], so that the saturation level for the formation of  $\alpha$ -crystals is also temperature dependent and expressed as

$$c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T) = c_{\alpha,\text{sat,eq}}(T) - F(T)(c_\beta - k_m(T)c_{\alpha,\text{sat,eq}}(T)),$$

with  $F(T) = 0.0187 \cdot \exp(0.0236 \cdot T)$  a correction factor for  $\alpha$ -lactose solubility following a Visser type law according to [10]. Notice that the saturation concentration varies in time as  $c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta(t), T(t))$ , because  $c_\beta(t)$  and  $T(t)$  vary in time.

**2.8. Nucleation and growth rates.** The nucleation and growth rates are based on phenomenological laws which are usually determined experimentally. Following [10], we used the birth rate

$$(30) \quad B(c_\alpha, c_\beta, T) = k_b \exp\left(-\frac{B_0}{(T + 273.15)^3 \ln^2\left(\frac{c_\alpha}{c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T)}\right)}\right)$$

for  $c_\alpha > c_{\alpha,\text{sat}}$ , while  $B(c_\alpha, c_\beta, T) = 0$  for  $c_\alpha \leq c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T)$ . Constant  $k_b$  given in Table 3 determines the unit of  $B$ , while the unit of  $B_0$  is  $^\circ\text{C}$  [11, 13].

Similarly, the growth rate was based on [10] and chosen as

$$G(c_\alpha, c_\beta, T) = k_g (c_\alpha - c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T)),$$

with unit determined by the unit of the growth coefficient  $k_g$  in  $m \cdot s^{-1}$ . As we can see,  $c_\alpha > c_{\alpha,\text{sat}}$  leads to  $G > 0$ , in which case crystals grow, while  $c_\alpha < c_{\alpha,\text{sat}}$  means crystals shrink.

$n(L, t)$	$\sharp/m.m^3$	particle size distribution
$m_\alpha(t)$	$kg$	mass of $\alpha$ -lactose in solution
$m_\beta(t)$	$kg$	mass of $\beta$ -lactose in solution
$V(t)$	$m^3$	volume of slurry
$A(t)$	$m^2$	contact surface

TABLE 2. Units of dynamic quantities

### 3. INTRODUCING CHARACTERISTICS

In this chapter we present a transformation of the formulation of the model by introducing the moments and the characteristic curves.

quantity	symbol	value	unit
maximum volume	$V_{\max}$	0.01	$m^3$
initial volume	$V_0$	0.0015	$m^3$
crystal density	$\rho_{\text{cry}}$	1545	$kg \cdot m^{-3}$
$\alpha$ -lactose density	$\rho_{\text{lac},\alpha}$	1545	$kg \cdot m^{-3}$
$\beta$ -lactose density	$\rho_{\text{lac},\beta}$	1590	$kg \cdot m^{-3}$
water density	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	1000	$kg \cdot m^{-3}$
volumic shape factor	$k_v$	0.523598	–
ratio of molar masses	$R$	1.0525	–
universal gas constant	$R_g$	8.314	$J/K/mol$
birth rate coefficient	$k_b$	$10^{10}$	$\# \cdot m^{-3} s^{-1}$
nucleation constant	$B_0$	$1.4687^8$	–
nucleation exponent	$b$	2	–
growth rate coefficient	$k_g$	$1.18 \cdot 10^{-7}$	$m \cdot s^{-1}$
growth exponent	$g$	1	–
activation energy	$E_a$	$7.4 \cdot 10^4$	$J$
kinetic mutarotation constant	$k_0$	$2.25 \cdot 10^8$	$s^{-1}$
heat of crystallization	$\Delta H$	-43.1	$kJ/kg$
heat transfer coefficient	$U$	300	$W/m^2/K$
heat capacity of water	$C_{\text{H}_2\text{O}}^p$	4180.5	$J/kg/K$
heat capacity of $\alpha$ -crystal	$C_{\text{cry}}^p$	1251	$J/kg/K$
heat capacity of $\alpha$ -lactose	$C_{\alpha}^p$	1193	$J/kg/K$
heat capacity of $\beta$ -lactose	$C_{\beta}^p$	1193	$J/kg/K$
fraction of $\alpha$ -lactose in feed	$c_{\alpha}^+$	0.521	$kg/kg$ water
fraction of $\beta$ -lactose in feed	$c_{\beta}^+$	0.359	$kg/kg$ water
mass of seed	$m_{\text{cry},0}$	0.1	$kg$
reference temperature	$T_{\text{ref}}$	25	$^{\circ}C$
feed temperature	$T_{\text{feed}}$	20	$^{\circ}C$
identified jacket heat coefficient	$a$	0.0019	–

TABLE 3. Numerical constants of industrial crystallizer

quantity	symbol	unit
mutarotation exchange fraction	$k_m(T)$	–
mutarotation $\alpha \rightarrow \beta$ exchange rate	$k_1(T)$	$s^{-1}$
mutarotation $\beta \rightarrow \alpha$ exchange rate	$k_2(T)$	$s^{-1}$
saturation concentration at equilibrium of mutarotation	$c_{\alpha,\text{sat},\text{eq}}(T)$	–
saturation concentration	$c_{\alpha,\text{sat}}(c_{\beta}, T)$	–
crystal growth rate	$G(c_{\alpha}, c_{\beta}, T)$	$ms^{-1}$
crystal birth rate	$B(c_{\alpha}, c_{\beta}, T)$	$\# \cdot m^{-3} s^{-1}$

TABLE 4. Quantities depending on temperature

3.1. **Moments.** We consider the population balance equation

$$(31) \quad \frac{\partial (V(t)n(L, t))}{\partial t} = -G(c_{\alpha}(t), c_{\beta}(t), T(t)) \frac{\partial V(t)n(L, t)}{\partial L} - a(L)V(t)n(L, t) + w(L, t)$$

where

$$(32) \quad w(L, t) = \int_L^{\infty} a(L')b(L' \rightarrow L)V(t)n(L', t) dL'$$

is the source term due to breakage and attrition. The boundary condition is

$$(33) \quad n(0, t) = \frac{B(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))}{G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))}, \quad t \geq 0$$

and the initial condition is

$$(34) \quad n(L, 0) = n_0(L), \quad L \in [0, \infty).$$

Then we can define

$$(35) \quad w_0 = w(L, 0) = \int_L^\infty a(L')b(L' \rightarrow L)V(0)n_0(L') dL'.$$

The population balance is coupled with the mass balance of  $\alpha$ -lactose, the mass balance of  $\beta$ -lactose and the energy balance equations.

We start by solving (10) with respect to  $m_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ , (12) with respect to  $c_\alpha(t)$ , (14) with respect to  $c_\beta(t)$  and (26) with respect to  $T(t)$ , knowing that  $m_{\text{cry}}(t) = k_v \rho_{\text{cry}} \int_0^\infty V(t)n(L, t)L^3 dL$ . For the concentration  $c_\alpha$  the mass balance of  $\alpha$ -lactose gives

$$(36) \quad c_\alpha(t) = e^{\int_0^t \left( -k_1(T(\tau)) - \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)} + \frac{(1-\frac{1}{R})m'_{\text{cry}}(\tau)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)} \right) d\tau} \times \left[ c_{\alpha,0} + \int_0^t \left( k_2(T(\tau))c_\beta(\tau) + \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)c_{\alpha,0}}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)} - \frac{m'_{\text{cry}}(\tau)}{Rm_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)} \right) e^{-\int_0^\tau \left( -k_1(T(s)) - \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}(s)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(s)} + \frac{(1-\frac{1}{R})m'_{\text{cry}}(s)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(s)} \right) ds} d\tau \right]$$

using  $c_{\alpha,0} = c_\alpha(0)$ . Similarly, the mass balance of  $\beta$ -lactose in terms of the concentration  $c_\beta$  gives

$$(37) \quad c_\beta(t) = e^{\int_0^t \left( -k_2(T(\tau)) - \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)} + \frac{(1-\frac{1}{R})m'_{\text{cry}}(\tau)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)} \right) d\tau} \times \left[ c_{\beta,0} + \int_0^t \left( k_1(T(\tau))c_\alpha(\tau) + \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\tau)}c_{\beta,0} \right) e^{-\int_0^\tau \left( -k_2(T(s)) - \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}(s)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(s)} + \frac{(1-\frac{1}{R})m'_{\text{cry}}(s)}{m_{\text{H}_2\text{O}}(s)} \right) ds} d\tau \right]$$

using  $c_{\beta,0} = c_\beta(0)$ . Equivalently, we may solve directly for the masses to obtain

$$(38) \quad m_\alpha(t) = \left[ \int_0^t \left( k_2(T(\tau))m_\beta(\tau) - \frac{1}{R}m'_{\text{cry}}(\tau) + c_{\alpha,0}q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) \right) e^{\int_0^\tau k_1(T(s))ds} d\tau + m_{\alpha,0} \right] \times e^{\int_0^t -k_1(T(s))ds}$$

using  $m_\alpha = m_{\text{H}_2\text{O}}c_\alpha$  and  $m_\beta = m_{\text{H}_2\text{O}}c_\beta$ . By solving (14) with respect to  $m_\beta$  using variation of the constant, we obtain

$$(39) \quad m_\beta(t) = \left[ \int_0^t \left( k_1(T(\tau))m_\alpha(\tau) + c_{\beta,0}q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) \right) e^{\int_0^\tau k_2(T(s))ds} d\tau + m_{\beta,0} \right] e^{\int_0^t -k_2(T(s))ds}.$$

For the mass balance of solvent we have

$$(40) \quad m_{\text{H}_2\text{O}}(t) = \int_0^t \left[ -\left(1 - \frac{1}{R}\right)m'_{\text{cry}}(\tau) + q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) \right] d\tau + m_{\text{H}_2\text{O},0},$$

where  $m_{\text{H}_2\text{O},0} = m_{\text{H}_2\text{O}}(0)$ . Finally, the energy balance is

$$(41) \quad T(t) = e^{\int_0^t (-P_1(\tau)P_2(\tau) - UA(\tau))d\tau} \left[ T_0 + \int_0^t \left( P_1(\tau)(P_2(\tau)T_{\text{ref}} - \Delta H m'_{\text{cry}}(\tau) \right. \right. \\ \left. \left. + UA(\tau)T_{\text{jacket}}(\tau) + q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) (C_{\text{H}_2\text{O}}^p + C_{\alpha}^p c_{\alpha,0} + C_{\beta}^p c_{\beta,0}) (T_{\text{feed}} - T_{\text{ref}}) \right) \right. \\ \left. e^{-\int_0^{\tau} (-P_1(s)P_2(s) - UA(s))ds} d\tau \right],$$

where  $T_0 = T(0)$  and  $m_{\alpha} = c_{\alpha}m_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m_{\beta} = c_{\beta}m_{\text{H}_2\text{O}}$ .

**3.2. Characteristic curves.** Now we are ready to introduce characteristic curves as follows [20]. For  $t_0$  and  $L_0$  fixed we let  $\phi_{t_0,L_0}$  be the solution of the initial value problem

$$(42) \quad \phi'(t) = G(c_{\alpha}(t), c_{\beta}(t), T(t)), \quad \phi(t_0) = L_0.$$

Since the right hand side does not depend on  $L$ , we have explicitly

$$(43) \quad \phi_{t_0,L_0}(t) = L_0 + \int_{t_0}^t G(c_{\alpha}(\tau), c_{\beta}(\tau), T(\tau)) d\tau.$$

We write specifically  $z(t) := \phi_{0,0}(t)$ . Now we introduce a family of functions  $N_{t,L}$  which we use later to define  $V(t)n(L, t)$  via  $N_{t_0,L_0}(t) := V(t)n(\phi_{t_0,L_0}(t), t)$ . We let  $L = \phi_{t_0,L_0}(t)$ , then  $N_{t_0,L_0}$  satisfies

$$(44) \quad N'_{t_0,L_0}(t) = \frac{\partial(V(t)n(L, t))}{\partial L} \phi'_{t_0,L_0}(t) + \frac{\partial(V(t)n(L, t))}{\partial t} \\ = \frac{\partial(V(t)n(L, t))}{\partial L} G(c_{\alpha}(t), c_{\beta}(t), T(t)) + \frac{\partial(V(t)n(L, t))}{\partial t}.$$

Therefore (31) transforms into

$$(45) \quad N'_{t_0,L_0}(t) = -a(\phi_{t_0,L_0}(t))N_{t_0,L_0}(t) + w(\phi_{t_0,L_0}(t), t),$$

and we consequently use these ODEs to define the functions  $N_{t,L}$ . Integration of (45) gives

$$(46) \quad N_{t_0,L_0}(t) = \left( N_{t_0,L_0}(t_0) + \int_{t_0}^t w(\phi_{t_0,L_0}(\tau), \tau) \exp \left\{ \int_{t_0}^{\tau} a(\phi_{t_0,L_0}(\sigma)) d\sigma \right\} d\tau \right) \\ \times \exp \left\{ - \int_{t_0}^t a(\phi_{t_0,L_0}(\tau)) d\tau \right\}.$$

We can exploit this for two possible situations, where  $N_{t_0,L_0}(t_0)$  can be given an appropriate value.

Before putting this to work, we will need two auxiliary functions  $\tau$  and  $\xi$ , which are easily defined using the characteristics. First we define  $\tau = \tau(t, L)$  implicitly by

$$(47) \quad \phi_{\tau,0}(t) = L, \quad \text{or equivalently, } \phi_{t,L}(\tau) = 0,$$

or again,

$$(48) \quad \int_{\tau(t,L)}^t G(c_{\alpha}(\sigma), c_{\beta}(\sigma), T(\sigma)) d\sigma = L.$$

Then we define  $\xi = \xi(t, L) = \phi_{t,L}(0)$ , which gives  $\xi = L + \int_t^0 G(c_{\alpha}(\tau), c_{\beta}(\tau), T(\tau)) d\tau$ .

Using  $N_{t,L}$ , respectively (46), we can now define

$$(49) \quad V(t_0)n(L_0, t_0) = \begin{cases} \left( V(t_0) \frac{B(c_\alpha(\tau_0), c_\beta(\tau_0), T(\tau_0))}{G(c_\alpha(\tau_0), c_\beta(\tau_0), T(\tau_0))} + \int_{\tau_0}^{t_0} w(\phi_{\tau_0,0}(s), s) \exp \left\{ \int_{\tau_0}^s a(\phi_{\tau_0,0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\ \quad \times \exp \left( - \int_{\tau_0}^{t_0} a(\phi_{\tau_0,0}(s)) ds \right), \text{ if } L_0 < z(t_0) \\ \\ \left( V(t_0)n_0(\phi_{t_0,L_0}(0)) + \int_0^{t_0} w(\phi_{t_0,L_0}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s a(\phi_{t_0,L_0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\ \quad \times \exp \left( - \int_0^{t_0} a(\phi_{t_0,L_0}(s)) ds \right), \text{ if } L_0 \geq z(t_0) \end{cases}$$

where  $\tau_0 = \tau(t_0, L_0)$  and  $t_0 \in [0, t_f]$ . The formula is justified as follows. Let  $t_0, L_0$  be such that  $L_0 < z(t_0) = \phi_{0,0}(t_0)$ . This is the case where  $\tau_0 = \tau(t_0, L_0) > 0$ . Here we consider equation (45) for  $N_{\tau_0,0}$  with initial value  $N_{\tau_0,0}(\tau_0) = V(\tau_0)n(\phi_{\tau_0,0}(\tau_0), \tau_0) = V(\tau_0)n(0, \tau_0) = V(\tau_0)B(c(\tau_0))/G(c(\tau_0))$ . This uses the fact that  $\phi_{\tau_0,0}(\tau_0) = 0$  according to the definition of  $\phi_{\tau,0}$ . Integration clearly gives the upper branch of (49).

Next consider  $t_0, L_0$  such that  $L_0 \geq z(t_0)$ . Then  $\tau_0 < 0$ , so that we do not want to use it as initial value. We therefore apply (45), (46) to  $N_{t_0,L_0}$ , now with initial time  $t = 0$ . Then we get

$$(50) \quad N_{t_0,L_0}(t_0) = \left( N_{t_0,L_0}(0) + \int_0^{t_0} w(\phi_{t_0,L_0}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s a(\phi_{t_0,L_0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\ \times \exp \left( - \int_0^{t_0} a(\phi_{t_0,L_0}(s)) ds \right).$$

Here  $N_{t_0,L_0}(0) = V(0)n(\phi_{t_0,L_0}(0), 0) = V(0)n_0(\phi_{t_0,L_0}(0))$ , so we get the lower branch of (49) all right. This justifies the formula and completes the definition of the characteristic curves and the representation of  $V(t)n(L, t)$  via the characteristics.

#### 4. APRIORI ESTIMATES

In this section we discuss two hypotheses on the control inputs  $T_{sp}$  and  $q_{H_2O}$ , which lead to apriori estimates, under which later on global existence of a solution will be shown. These conditions are motivated by the physics of the process and lead to bounds on mass, volume, and temperature. Note that we do not get prior estimates on surface, length and number of solids, which as we shall see presents a difficulty when proving global existence of solutions.

**4.1. Hypothesis on total volume using the feed rate.** The total mass of slurry  $M$  in the crystallizer is given by

$$(51) \quad M(t) = m_\alpha(t) + m_\beta(t) + m_{H_2O}(t) + m_{cry}(t),$$

then  $M(0) = m_\alpha(0) + m_\beta(0) + m_{H_2O}(0) + m_{cry}(0)$ . The total volume of slurry  $V$  is

$$(52) \quad V(t) = V_\alpha(t) + V_\beta(t) + V_{H_2O}(t) + V_{cry}(t) = \frac{m_\alpha(t)}{\rho_\alpha} + \frac{m_\beta(t)}{\rho_\beta} + \frac{m_{H_2O}(t)}{\rho_{H_2O}} + \frac{m_{cry}(t)}{\rho_{cry}}.$$

Now suppose we are allowed a maximum volume  $V_{max}$  of slurry in the crystallizer. We then have to steer the process such that  $V(t) \leq V_{max}$  at all times  $t$ . Naturally, this can only be arranged by a suitable control of the feed rate.

---

**Lemma 1.** *Suppose the feed rate  $q_{\text{H}_2\text{O}}$  satisfies the constraint*

$$(53) \quad (H_1) \int_0^t q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) d\tau \leq \frac{1}{(c_{\alpha,0} + c_{\beta,0} + 1)} \left[ \frac{V_{\max} - V_0}{\rho_{\alpha}^{-1} + \rho_{\beta}^{-1} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} + \rho_{\text{cry}}^{-1}} \right]$$

at all times  $t \geq 0$ . Then the total volume of slurry  $V(t)$  satisfies  $V(t) \leq V_{\max}$ .

*Proof.* From (51) we obviously have

$$(54) \quad M'(t) = m'_{\alpha}(t) + m'_{\beta}(t) + m'_{\text{H}_2\text{O}}(t) + m'_{\text{cry}}(t).$$

Replacing  $m'_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m'_{\alpha}$  and  $m'_{\beta}$  in (54) by their expressions (10), (11) and (13), we obtain

$$(55) \quad M'(t) = (c_{\alpha,0} + c_{\beta,0} + 1) q_{\text{H}_2\text{O}}(t)$$

which on integration gives

$$(56) \quad \int_0^t q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) d\tau = \frac{M(t) - M(0)}{c_{\alpha,0} + c_{\beta,0} + 1}$$

for every  $t > 0$ . Hence, using the hypothesis  $(H_1)$  and (56), we obtain

$$(57) \quad M(t) \leq \frac{V_{\max}}{\rho_{\alpha}^{-1} + \rho_{\beta}^{-1} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} + \rho_{\text{cry}}^{-1}}.$$

Using (51) and (52), this implies  $V(t) \leq V_{\max}$ .  $\square$

In a practical process,  $q_{\text{H}_2\text{O}}$  could be steered by feedback to avoid overflow of the crystallizer.

**4.2. Hypothesis on set-point temperature.** As we have seen, bounding the feed rate via  $(H_1)$  gives a bound on the total volume of slurry, and also on the total mass, namely

$$(58) \quad M(t) \leq M_{\max} = \frac{V_{\max}}{\rho_{\alpha}^{-1} + \rho_{\beta}^{-1} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} + \rho_{\text{cry}}^{-1}}.$$

Now we also need to propose a hypothesis concerning the regulation of temperature, where we specify a range

$$(59) \quad (H_2) \quad \underline{T} \leq T_{\text{sp}}(t) \leq \bar{T} \quad \text{for } t \geq 0$$

for the set-point temperature. On the one hand this reflects obvious material constraints on the equipment, but more importantly, we have to assure that the regulated temperature of slurry  $T(t)$  stays in the range where  $\alpha$ -lactose crystallizes. We start by deducing a bound on the jacket temperature.

**Lemma 2.** *Suppose the set-point temperature satisfies  $(H_2)$ . Then the temperature of the jacket satisfies*

$$(60) \quad T_{\text{low}} \leq T_{\text{jacket}}(t) \leq T_{\text{high}}$$

at all times  $t$ , where  $T_{\text{low}} = T_{\text{jacket}}(0) + \underline{T}$  and  $T_{\text{high}} = T_{\text{jacket}}(0) + \bar{T}$ .

*Proof.* Solving the energy balance (27) with respect to  $T(t)$  using variation of the constant gives

$$(61) \quad T_{\text{jacket}}(t) = \left[ \int_0^t a T_{\text{sp}}(\tau) e^{\int_0^{\tau} ads} d\tau + T_{\text{jacket}}(0) \right] e^{-\int_0^t ads}.$$

Hence, using the hypothesis  $(H_2)$  and (61), we obtain

$$e^{-at} T_{\text{jacket}}(0) + \underline{T} \leq T_{\text{jacket}}(t) \leq T_{\text{jacket}}(0) + \bar{T}$$

for  $t \geq 0$ , which proves the claim.  $\square$

**Lemma 3.** *Suppose the set-point temperature satisfies  $(H_2)$ , and the feed rate satisfies  $(H_1)$ . Then there exist bounds  $T_l, T_h$  such that the temperature of slurry satisfies  $T_l \leq T(t) \leq T_h$  at all times  $t \geq 0$ . In particular, it can be assured that  $T(t) \leq 90^\circ$ , so that only  $\alpha$ -lactose crystallizes.*

*Proof.* Solving the energy balance (26) with respect to  $T(t)$  using variation of the constant, we obtain

$$(62) \quad T(t) = \int_0^t P_1(\tau) [(P_2(\tau) - \theta(\tau)) T_{\text{ref}} - \Delta H m'_{\text{cry}}(\tau) + UA(\tau) T_{\text{jacket}}(\tau) + \theta(\tau) T_{\text{feed}}] \\ \times e^{-\int_\tau^t (P_1(\tau) P_2(s) + UA(s)) ds} d\tau + T_0 e^{-\int_0^t (P_1(s) P_2(s) + UA(s)) ds},$$

where  $\theta(\tau) := q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) (C_{\text{H}_2\text{O}}^p + C_\alpha^p c_\alpha(0) + C_\beta^p c_\beta(0))$  and  $P_1(t), P_2(t)$  are given by (28), (29). Substituting the expressions of  $m'_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ ,  $m'_\alpha(t)$ ,  $m'_\beta(t)$  and  $m'_{\text{cry}}(t)$  in (29), we obtain

$$(63) \quad P_2(t) = \sigma m'_{\text{cry}}(t) + \theta(t)$$

where  $\sigma := C_{\text{cry}}^p - C_{\text{H}_2\text{O}}^p(1 - R^{-1}) - C_\alpha^p R^{-1} < 0$  and  $\theta(t)$  as above.

Since the temperature of the jacket satisfies  $T_{\text{low}} \leq T_{\text{jacket}}(t) \leq T_{\text{high}}$  by Lemma 3, we obtain now the bounds  $T_l, T_h$  on the temperature  $T(t)$ . Namely, using (51), hypothesis  $(H_1)$  and (57), we first obtain  $T_l(t) \leq T(t) \leq T_h(t)$ , where

$$T_l = [(T_{\text{feed}} - T_{\text{ref}})(M_{\text{max}} - M_0) + T(0) + \xi \sigma M_{\text{max}}] \\ \times e^{-(M_{\text{max}} - M_0 + tUA_0)} + \xi e^{-(M_{\text{max}} - M_0)} (1 - e^{-tUA_0})$$

with  $\xi = \min\{T_{\text{ref}}, T_{\text{low}}\}$ , and

$$T_h = (\bar{\xi} M_{\text{max}} + T(0)) \frac{e^{-tP_0\sigma M_{\text{max}}}}{UA_0} + \frac{A_{\text{max}}}{A_0}$$

with  $\bar{\xi} = \max\{T_{\text{ref}}, T_{\text{high}}\}$ ,  $P_0 = (C_{\text{H}_2\text{O}}^p + C_\alpha^p + C_\beta^p + C_{\text{cry}}^p)^{-1} M_{\text{max}}^{-1}$ . Here  $A_{\text{max}}$  is the maximal surface which corresponds to  $V_{\text{max}}$  and  $A_0$  is the surface which corresponds to  $V_0$ . Now the bounds are  $T_l = \min_{t \geq 0} T_l(t)$  and  $T_h = \max_{t \geq 0} T_h(t)$ . Since all the elements used to compute  $T_h$  can be computed, we can arrange  $T_h \leq 90^\circ$ .  $\square$

**Corollary 1.** *From the bounds  $T_l \leq T(t) \leq T_h$  we obtain bounds*

$$k_i(T(t)) \leq \kappa \quad \text{for } i \in \{1, 2, m\} \quad \text{and } t \geq 0$$

*on the mutarotation exchange rates.*

*Proof.* By using the bounds  $T_l \leq T(t) \leq T_h$  and the expressions of mutarotation  $k_2(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g(T+273.15)}\right)$ ,  $k_m(T) = 1.64 - 0.0027T$  and  $k_1(T) = k_2(T)k_m(T)$ , we obtain

$$k_2(T) \leq k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g(T_h + 273.15)}\right) := \bar{k}_2$$

$$k_m(T) \leq 1.64 - 0.0027T_l := \bar{k}_m$$

$$k_1(T) \leq \bar{k}_2 \bar{k}_m := \bar{k}_1$$

Then for  $\kappa = \max\{\bar{k}_2, \bar{k}_m, \bar{k}_1\}$ , we deduce

$$k_i(T(t)) \leq \kappa \quad \text{for } i \in \{1, 2, m\} \quad \text{and } t \geq 0.$$

$\square$

---

**Corollary 2.** *From hypotheses  $(H_1)$  and  $(H_2)$  we obtain a bound  $G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) \leq G_f$ ,  $t \geq 0$  on the growth rate.*

*Proof.* By using the hypothesis  $(H_1)$ ,  $(H_2)$  and the relations  $m_\alpha(t) = c_\alpha(t)m_{\text{H}_2\text{O}}(t)$  and  $m_\beta(t) = c_\beta(t)m_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ , we obtain  $m_{\text{cry}}(t) \leq M_{\text{max}}$ ,  $c_\alpha(t) \leq \frac{M_{\text{max}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}(0)} := c_m$  and  $c_\beta(t) \leq \frac{M_{\text{max}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}(0)} := c_m$  for all  $t \geq 0$ . Now using the bound  $T_h$  obtained in lemma 3, we can put  $c_s := c_{\alpha, \text{sat}, \text{eq}}(T_h) (1 + k_m(T_h)F(T_h))$ . Then  $G(c_\alpha, c_\beta, T) \leq G_f := k_g(c_m - c_s)$ .  $\square$

**4.3. Hypothesis on mass of water using the feed rate.** In this section we discuss a hypothesis which assures that the mass of water does not become too small and stays bounded away from 0. This has also to be assured either by control of the feed, or via the initial values by assuring that a sufficient quantity of water is present at  $t = 0$ .

**Lemma 4.** *Suppose the following are satisfied:*

$$(64) \quad (H_3) \quad m_{\text{H}_2\text{O}}(0) > 0 \text{ and } \theta := 1 - (R - 1)(c_{\alpha,0} + c_{\beta,0}) > 0.$$

*Then the mass of water satisfies  $m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \geq \theta m_{\text{H}_2\text{O}}(0) > 0$  for all  $t \geq 0$ .*

*Proof.* By adding (11) and (13), we obtain

$$(65) \quad m'_{\text{cry}}(t) = -R [m'_\alpha(t) + m'_\beta(t)] + R(c_{\alpha,0} + c_{\beta,0}) q_{\text{H}_2\text{O}}(t).$$

By substituting (65) in (10), we obtain

$$(66) \quad m'_{\text{H}_2\text{O}}(t) = (R - 1) [m'_\alpha(t) + m'_\beta(t)] + \theta q_{\text{H}_2\text{O}}(t),$$

where  $\theta = 1 - (R - 1)(c_{\alpha,0} + c_{\beta,0})$ . By integrating (66), we obtain

$$(67) \quad \begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}}(t) &= m_{\text{H}_2\text{O}}(0) - (R - 1)(m_\alpha(0) + m_\beta(0)) + (R - 1)(m_\alpha(t) + m_\beta(t)) \\ &\quad + \theta \int_0^t q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) d\tau \\ &= \theta m_{\text{H}_2\text{O}}(0) + \theta \int_0^t q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) d\tau + (R - 1)(m_\alpha(t) + m_\beta(t)) \end{aligned}$$

In the worst case all lactose molecules in the liquid phase may crystallize, so that

$$(68) \quad m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \geq \theta \int_0^t q_{\text{H}_2\text{O}}(\tau) d\tau + \theta m_{\text{H}_2\text{O}}(0) \geq \theta m_{\text{H}_2\text{O}}(0) > 0.$$

$\square$

## 5. GLOBAL EXISTENCE AND UNIQUENESS OF SOLUTIONS

In this section we will assemble the results from the previous sections and prove global existence and uniqueness of solutions of the crystallizer model. We use the method of characteristics with a fixed-point argument for an operator  $\mathcal{Q}$  which we now define.

**5.1. Setting up the operator.** For the function  $w$  defined via (32) we introduce the Banach space

$$\mathbf{E} = C_\infty(\mathbb{R}^+ \times [0, t_f]) \cap \mathcal{L}_u^1(\mathbb{R}^+ \times [0, t_f], h(L)dL),$$

where we set  $h(L) = \max\{1, L^3\}$  and introduce the norm on  $\mathbf{E}$  as

$$\|w\| = \|w\|_\infty + \sup_{0 \leq t \leq t_f} \int_0^\infty |w(L, t)| h(L) dL.$$

Let us introduce the moments of the CSD as

$$(69) \quad \mu_i(t) = \int_0^\infty V(t)n(L,t)L^i dL, i = 0, 1, \dots,$$

so that  $m_{\text{cry}} = \rho k_v \mu_3$ . This initial data are then

$$(70) \quad \mu_{i,0} = \int_0^\infty V(t)n_0(L)L^i dL, i = 0, 1, \dots$$

We consider  $\mathbf{x} = (m_\alpha, m_\beta, m_{\text{H}_2\text{O}}, T, m_{\text{cry}}, \mu_2, \mu_1, \mu_0, w)$  an element of the space

$$\mathbf{F} = C[0, t_f]^8 \times \mathbf{E},$$

where each copy of  $C[0, t_f]$  is equipped with the supremum norm, so that the norm on  $\mathbf{F}$  is

$$\|\mathbf{x}\| = \|m_\alpha\|_\infty + \|m_\beta\|_\infty + \|m_{\text{H}_2\text{O}}\|_\infty + \|T\|_\infty + \|m_{\text{cry}}\|_\infty + \|\mu_2\|_\infty + \|\mu_1\|_\infty + \|\mu_0\|_\infty + \|w\|.$$

We proceed to define the action of the operator  $\mathcal{Q}$  on element  $\mathbf{x} \in \mathbf{F}$ , writing

$$\mathcal{Q}\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{x}} = (\tilde{m}_\alpha, \tilde{m}_\beta, \tilde{m}_{\text{H}_2\text{O}}, \tilde{T}, \tilde{m}_{\text{cry}}, \tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_1, \tilde{\mu}_0, \tilde{w}).$$

The initial values at  $t = 0$  are

$$\mathbf{x}_0 = (m_{\alpha,0}, m_{\beta,0}, m_{\text{H}_2\text{O},0}, T_0, m_{\text{cry},0}, \mu_{2,0}, \mu_{1,0}, \mu_{0,0}, w_0),$$

all specified through table (5).

initial value	expression
$m_{\alpha,0}$	(22)
$m_{\beta,0}$	(23)
$m_{\text{H}_2\text{O},0}$	(20)
$T_0$	(25)
$m_{\text{cry},0}$	(7)
$\mu_{i,0}$	(70)
$w_0$	(35)

TABLE 5. Expression of initial values

We define  $\tilde{m}_\alpha$  as the right hand side of (38), so that it is a function of the old elements  $T, m_{\text{cry}}$  in  $\mathbf{x}$  and the initial values  $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$ . Similarly, we define  $\tilde{m}_\beta$  as the right hand side of formula (39). Note that we need the derivative  $m'_{\text{cry}}$  to define these elements, and that can be expressed by the second moment  $\mu_2$ , which is part of  $\mathbf{x}$ . In fact by substituting the population balance (31) in the expression  $m'_{\text{cry}}(t) = \rho k_v \int_0^\infty \frac{\partial(V(t)n(L,t))}{\partial t} L^3 dL$ , we obtain

$$(71) \quad \begin{aligned} m'_{\text{cry}}(t) &= -\rho k_v \int_0^\infty \left[ G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) \frac{\partial(V(t)n(L,t))}{\partial L} + a(L)V(t)n(L,t) - w(L,t) \right] L^3 dL \\ &= 3\rho k_v G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) \int_0^\infty V(t)n(L,t)L^2 dL - \rho k_v \int_0^\infty a(L)V(t)n(L,t)L^3 dL \\ &\quad + \rho k_v \int_0^\infty w(L,t)L^3 dL \\ &= 3\rho k_v G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) \mu_2(t) - \rho k_v \int_0^\infty a(L)V(t)n(L,t)L^3 dL \\ &\quad + \rho k_v \int_0^\infty w(L,t)L^3 dL. \end{aligned}$$

The third step in the definition of  $\mathcal{Q}$  is to define  $\tilde{m}_{\text{H}_2\text{O}}$  as the right hand side of formula (40). The right hand side of (41) defines  $\tilde{T}$ , using the elements of  $\mathbf{x}$  and  $\mathbf{x}_0$  on the right. Note that due to the prior estimates we may consider  $T_{\text{jacket}}$  as an input.

In order to define the elements  $\tilde{w}$  and  $\tilde{m}_{\text{cry}}$ , we first have to introduce the characteristics  $\phi_{t,L}$  via formula (43), using the old elements  $\mathbf{x}$  on the right. Then we define the functions  $N_{t,L}$  via formula (46). We are now ready to define  $\tilde{m}_{\text{cry}}$  as

$$\begin{aligned}
\tilde{m}_{\text{cry}}(t) &= \rho k_v \int_0^\infty V(t) n(L, t) L^3 dL \\
&= \rho k_v \int_0^{z(t)} \left( \frac{V(\tau) B(c_\alpha(\tau), c_\beta(\tau), T(\tau))}{G(c_\alpha(\tau), c_\beta(\tau), T(\tau))} + \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_\tau^s a(\phi_{\tau,0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
(72) \quad &\quad \times \exp \left( - \int_\tau^t a(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) L^3 dL \\
&+ \rho k_v \int_{z(t)}^\infty \left( V(0) n_0(\phi_{t,L}(0)) + \int_0^t w(\phi_{t,L}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s a(\phi_{t,L}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
&\quad \times \exp \left( - \int_0^t a(\phi_{t,L}(s)) ds \right) L^3 dL.
\end{aligned}$$

In the first integral  $\int_0^{z(t)}$  we use the change of variables  $L \rightarrow \tau = \tau(t, L)$ . Then

$$[0, z(t)] \ni L \mapsto \tau(t, L) \in [0, t], \quad dL = G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) d\tau.$$

In the second integral  $\int_{z(t)}^\infty$  we use the change of variables  $L \rightarrow \xi(t, L) := \phi_{t,L}(0)$ . Then

$$[z(t), \infty) \ni L \mapsto \xi \in [0, \infty), \quad dL = d\xi.$$

The inverse relation is  $L = \xi + \int_0^t G(c_\alpha(\sigma), c_\beta(\sigma), T(\sigma)) d\sigma = \xi + z(t)$ . From (72) we therefore obtain

$$\begin{aligned}
\tilde{m}_{\text{cry}}(t) &= \rho k_v \int_0^t \left( V(\tau) B(c_\alpha(\tau), c_\beta(\tau), T(\tau)) + \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_\tau^s a(\phi_{\tau,0}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
(73) \quad &\quad \times \exp \left( - \int_\tau^t a(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) L(\tau)^3 d\tau \\
&+ \rho k_v \int_0^\infty \left( V(0) n_0(\xi) + \int_0^t w(\phi_{0,\xi}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s a(\phi_{0,\xi}(\sigma)) d\sigma \right\} ds \right) \\
&\quad \times \exp \left( - \int_0^t a(\phi_{0,\xi}(s)) ds \right) L(\xi)^3 d\xi,
\end{aligned}$$

where  $L(\tau) = \int_\tau^t G(c_\alpha(\sigma), c_\beta(\sigma), T(\sigma)) d\sigma$  and  $L(\xi) = \xi + \int_0^t G(c_\alpha(\sigma), c_\beta(\sigma), T(\sigma)) d\sigma$ , and where we use  $\phi_{t,L}(s) = \phi_{0,\xi}(s)$  in the second integral. For fixed  $t$  the functions  $L \mapsto \tau(t, L)$  and  $\tau \mapsto L(\tau)$  are inverses of each other, and similarly,  $L \leftrightarrow \xi$  is one-to-one via the formula  $L = \xi - \int_0^t G(c_\alpha(\sigma), c_\beta(\sigma), T(\sigma)) d\sigma$ .

Similarly, continuing to define the operator  $\mathcal{Q}$ , we define the moments  $\tilde{\mu}_i$ ,  $i = 0, 1, 2$  within  $\tilde{\mathbf{x}}$  via

$$\tilde{\mu}_i(t) = \int_0^\infty V(t) n(L, t) L^i dL,$$

where we express the right hand side via characteristics and the elements of  $\mathbf{x}$  in much the same way as done for  $\tilde{m}_{\text{cry}}$ .

We also need to get back to the function  $\tilde{w}(L, t)$ . We introduce

$$\beta(L, L') = \begin{cases} a(L)b(L \rightarrow L'), & \text{if } L \geq L' \\ 0, & \text{else} \end{cases}$$

then we can write

$$\tilde{w}(L', t) = \int_{L'}^{\infty} a(L)b(L \rightarrow L')V(t)n(L, t)dL = \int_0^{\infty} \beta(L, L')V(t)n(L, t)dL,$$

which is essentially like the moment integral (73), the function  $L \mapsto L^i$  being replaced by  $\beta(L, L')$ . Applying the same technique as in the case of (73), we obtain

$$(74) \quad \begin{aligned} \tilde{w}(L', t) = & \int_0^t \left( V(\tau)B(c_\alpha(\tau), c_\beta(\tau), T(\tau)) + \int_\tau^t w(\phi_{\tau,0}(s), s) \exp \left\{ \int_\tau^s a(\phi_{\tau,0}(\sigma))d\sigma \right\} ds \right) \\ & \exp \left( - \int_\tau^t a(\phi_{\tau,0}(s)) ds \right) \beta(L(\tau), L') d\tau \\ & + \int_0^{\infty} \left( V(0)n_0(\xi) + \int_0^t w(\phi_{t,L}(s), s) \exp \left\{ \int_0^s a(\phi_{t,L}(\sigma))d\sigma \right\} ds \right) \\ & \exp \left( - \int_0^t a(\phi_{t,L}(s)) ds \right) \beta(L(\xi), L') d\xi, \end{aligned}$$

which expresses  $\tilde{w}$  in terms of  $w$  and the characteristics, hence by elements of  $\mathbf{x}$ . Here we use  $w \in \mathbf{E}$ , and it is routine to check that  $\tilde{w} \in \mathbf{E}$ , so that  $\tilde{\mathbf{x}} \in \mathbf{F}$ . This completes the definition of  $\mathcal{Q}$ .

We will also need the following hypotheses on the breakage terms  $a$  and  $b$ :

$$(H_4) \quad \|a\|_\infty := \max_{0 \leq L < \infty} a(L) < +\infty, \quad \|a\|_L := \sup_{0 \leq L < L'} \left| \frac{a(L) - a(L')}{L - L'} \right| < \infty,$$

$$(H_5) \|b\|_\infty := \max_{0 \leq L \leq L'} b(L' \rightarrow L) < +\infty, \quad \|b\|_L := \sup_{L \geq 0} \sup_{L \leq L' < L''} \left| \frac{b(L \rightarrow L') - b(L \rightarrow L'')}{L' - L''} \right| < \infty,$$

and

$$(H_6) \quad \int_0^{\infty} a(L)L^i dL < +\infty, \quad i = 0, 1, 2, 3.$$

**5.2. Setting up the space.** We now have to define a closed subset  $\mathbf{X}$  of  $\mathbf{F}$  on which the operator  $\mathcal{Q}$  acts as a contraction with respect to the metric induced by the norm of  $\mathbf{F}$ . In other words, we need to assure  $\mathcal{Q}(\mathbf{X}) \subset \mathbf{X}$  and

$$|\mathcal{Q}\mathbf{x}^{(1)} - \mathcal{Q}\mathbf{x}^{(2)}| \leq \gamma |\mathbf{x}^{(1)} - \mathbf{x}^{(2)}|$$

for a constant  $0 < \gamma < 1$  and all  $\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)} \in \mathbf{X}$ . This will be achieved by choosing  $t_f$  *small enough*, as usual, but in order to prove global existence, we will have to make a careful quantification of  $\gamma$  in terms of  $t_f$  and the initial values  $\mathbf{x}_0$ , because we wish to iterate the local existence argument.

We distinguish between globally bounded states and those for which no prior bound can be put forward. Due to our hypotheses  $(H_1)$ ,  $(H_2)$ ,  $(H_3)$  the masses  $m_\alpha, m_\beta, m_{\text{cry}}, m_{\text{H}_2\text{O}}$  and the temperature  $T$  are globally bounded, the bounds being given by formulas (58). We write

$$\mathbf{y} = (m_\alpha, m_\beta, m_{\text{H}_2\text{O}}, m_{\text{cry}}, T)$$

for the globally bounded states. On the other hand, it is not clear whether the moments  $\mu_2, \mu_1, \mu_0$  nor  $w$  are globally bounded, and whether such a bound can be obtained from the

physical constraints. This is due to particle breakage, which may lead to an exceedingly large number of small particles, or *finer*. We write

$$\mathbf{z} = (\mu_0, \mu_1, \mu_2) \text{ and } w \in \mathbf{E}$$

for the unbounded state. Altogether

$$\mathbf{x} = (\mathbf{y}, \mathbf{z}, w) \in \mathbf{F}.$$

During the following we therefore assume that the initial data for the bounded states  $\mathbf{y}_0 = (m_{\text{cry},0}, m_{\text{H}_2\text{O},0}, m_{\alpha,0}, m_{\beta,0}, T_0)$  respect these global bounds, that is

$$(75) \quad m_{\alpha,0} + m_{\beta,0} + m_{\text{cry},0} + m_{\text{H}_2\text{O},0} < M_{\max},$$

$m_{\text{H}_2\text{O},0} > 0$ ,  $\theta := 1 - (R - 1)(c_{\alpha,0} + c_{\beta,0}) > 0$  and for the temperature

$$T_l < T(0) < T_h.$$

The axioms  $(H_1)$ ,  $(H_2)$ ,  $(H_3)$  on the controls  $q_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $T_{\text{sp}}$  will then assure that on every interval of existence of a solution  $\mathbf{x}(t)$ , the bounded states  $\mathbf{y}(t)$  satisfy the same global bounds. We split the initial conditions into  $\mathbf{x}_0 = (\mathbf{y}_0, \mathbf{z}_0, w_0)$ , where  $\mathbf{y}_0$  is the bounded part,  $\mathbf{z}_0, w_0$  that part which does not have a prior bound. The state  $\mathbf{x}(t)$  is split accordingly as  $\mathbf{x}(t) = (\mathbf{y}(t), \mathbf{z}(t), w(t))$ . Now define the moments of  $w(L, t)$  as

$$\mu_{w,i}(t) = \int_0^\infty w(L, t) L^i dL$$

and fix  $K > |\mathbf{z}_0| + |\mu_{w,0}(0)| + |\mu_{w,1}(0)| + |\mu_{w,2}(0)| + |\mu_{w,3}(0)|$ . Then we define the space  $\mathbf{X}$  as

$$\mathbf{X} = \left\{ \mathbf{x} \in \mathbf{F} : \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0, \mathbf{x} = (\mathbf{y}, \mathbf{z}, w), |\mathbf{z}(t)| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(t)| \leq K \text{ for all } t \in [0, t_f] \right\}.$$

**Lemma 5.** *There exists a constant  $c > 0$  depending only on the global volume bound  $V_{\max}$  such that for every  $\mathbf{y}_0$  satisfying (75), every  $\mathbf{z}_0, w_0$ , and every  $K > |\mathbf{z}_0| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)|$  the following is true: Suppose  $t_f > 0$  satisfies*

$$(76) \quad 0 < t_f < \left( K - |\mathbf{z}_0| - \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)| \right) / c.$$

Then  $\mathcal{Q}(\mathbf{X}) \subset \mathbf{X}$ .

*Proof.* Integrating over an interval  $[0, t_f]$  leads to estimates of the form

$$\tilde{\mathbf{z}}(t) = \mathbf{z}_0 + \int_0^t f(\mathbf{y}(\tau), \mathbf{z}(\tau), w(\tau)) d\tau \leq |\mathbf{z}_0| + (c + K)t_f, \text{ for all } 0 \leq t \leq t_f$$

where a global bound  $c$  for  $\mathbf{y}(t)$  is used on  $[0, t_f]$ , while the bounds  $|\mathbf{z}(t)| \leq K$ ,  $|\mu_{w,i}(t)| \leq K$  are used for the states  $\mathbf{z}, w$ . Then in order to assure  $|\tilde{\mathbf{z}}(t)| \leq K$ , we have but to force the condition

$$|\mathbf{z}_0| + c(1 + K)t_f \leq K,$$

which gives  $t_f \leq \frac{K - |\mathbf{z}_0|}{c(1 + K)} \leq \frac{K - |\mathbf{z}_0|}{c}$ . A similar argument applies to the moments  $\mu_{w,i}$  of  $w$ , and combining the two gives (76).  $\square$

5.3. **Proving**  $\gamma \in (0, 1)$ . For the globally bounded states gathered in  $\mathbf{y}$  we obtain an estimate of the form

$$\|\tilde{\mathbf{y}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{y}}^{(2)}\| \leq c_1 (1 + |\mathbf{z}_0| + K) t_f |\mathbf{x}^{(1)} - \mathbf{x}^{(2)}|$$

for a global constant  $c_1$  depending only on  $V_{\max}$ . For the state  $\mathbf{z} = (\mu_0, \mu_1, \mu_2)$  on the other hand we obtain an estimation of the form

$$\|\tilde{\mathbf{z}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{z}}^{(2)}\| \leq c_2 \left( 1 + |\mathbf{z}_0| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)| + K \right) t_f |\mathbf{x}^{(1)} - \mathbf{x}^{(2)}|,$$

where  $c_2$  is another global constant. The Lipschitz constant now depends on the initial condition  $\mathbf{z}_0, \mu_{w,i}(0)$ , for which no global bound is available. A similar estimate

$$\|\tilde{w}^{(1)} - \tilde{w}^{(2)}\| \leq c_3 \left( 1 + \|\mathbf{z}_0\| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)| + K \right) t_f |\mathbf{x}^{(1)} - \mathbf{x}^{(2)}|$$

is obtained for the terms involving  $w$ . Altogether, we have

**Lemma 6.** *There exists a constant  $c$  depending only on  $V_{\max}$  such that for every initial condition  $\mathbf{y}_0$  satisfying (75), every initial  $\mathbf{z}_0, w_0$ , and every  $K$  with  $\|\mathbf{z}_0\| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)| < K$ , the operator  $\mathcal{Q}$  satisfies the following Lipschitz estimate on  $\mathbf{X}$ :*

$$(77) \quad |\mathcal{Q}\mathbf{x}^{(1)} - \mathcal{Q}\mathbf{x}^{(2)}| \leq c \left( 1 + |\mathbf{z}_0| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)| + K \right) t_f |\mathbf{x}^{(1)} - \mathbf{x}^{(2)}|.$$

Condition (77) in tandem with (76) allows us now to apply the Banach contraction theorem to the operator  $\mathcal{Q}$ . Using this, we can prove the following

**Theorem 1.** *Suppose hypotheses  $(H_1), (H_2), (H_3)$  assuring global bounds on masses and volume are satisfied, and that the initial condition of the crystallizer respects the global volume bound  $V_{\max}$ . Assume further that the breakage kernel satisfies the axioms  $(H_4) - (H_6)$ . Then the crystallizer system (1), (10), (12), (14), (26) has a unique global solution on  $[0, \infty)$ .*

*Proof.* 1) Suppose we choose  $K > |\mathbf{z}_0| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)|$ , then

$$(78) \quad t_f = \min \left\{ \frac{K - |\mathbf{z}_0| - \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)|}{c + K}, \frac{1}{2c(1 + |\mathbf{z}_0| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)| + K)} \right\}$$

assures that  $\mathcal{Q}$  is a self-map and a contraction on  $\mathbf{X}$ , so that a unique solution with the initial condition  $\mathbf{x}_0$  exists on  $[0, t_f]$ .

2) We will now have to iterate the process, and for that we shall change our notation. We write  $\mathbf{w}(t) = |\mathbf{z}(t)| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(t)|$ . We started the method at  $t_0 = 0$ . Putting  $\mathbf{w}_0 = \mathbf{w}(0)$ , we chose  $K = \mathbf{w}_0 + 1 > \mathbf{w}(0)$  in part 1) above, so that condition (78) re-written at  $t_f = t_1$  becomes

$$t_1 = \min \left\{ \frac{1}{c + \mathbf{w}_0 + 1}, \frac{1}{4c(1 + \mathbf{w}_0)} \right\}.$$

This gave a unique solution on  $[0, t_f] = [t_0, t_1]$ .

3) Since by construction of  $\mathbf{X}$  on  $[t_0, t_1] = [0, t_f]$  we have  $\mathbf{w}(t) \leq K$  for every  $t \in [t_0, t_1]$ , we get  $\mathbf{w}_1 \leq K = \mathbf{w}_0 + 1$ . In addition, the initial condition of the bounded states  $\mathbf{y}$  respects (75) and therefore the global bound related to  $V_{\max}$ , so that we will be able to continue to use the same global constant  $c$  in the next iteration. We now use  $\mathbf{x}(t_1)$  as the new initial condition at the new initial time  $t_1$  and repeat the same argument to the right of  $t_1$ . That requires choosing a new constant  $K > |\mathbf{z}(t_1)| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(t_1)| = \mathbf{w}(t_1) = \mathbf{w}_1$ .

---

We choose again  $K = \mathbf{w}_1 + 1$ . Then the final time corresponding to  $t_f$ , which is now called  $t_2 - t_1$ , has to satisfy (78), which reads

$$t_2 - t_1 = \min \left\{ \frac{1}{c + \mathbf{w}_1 + 1}, \frac{1}{2c(1 + \mathbf{w}_1 + K)} \right\} \geq \min \left\{ \frac{1}{c + \mathbf{w}_0 + 2}, \frac{1}{4c(2 + \mathbf{w}_0)} \right\}.$$

By recursion we find that

$$t_n - t_{n-1} \geq \min \left\{ \frac{1}{c + \mathbf{w}_0 + n}, \frac{1}{4c(n + \mathbf{w}_0)} \right\},$$

so that for some constant  $c'$  depending only on  $V_{\max}$  and  $\mathbf{w}_0 = |\mathbf{z}_0| + \sum_{i=0}^3 |\mu_{w,i}(0)|$ ,

$$t_N = \sum_{n=1}^N t_n - t_{n-1} \geq c' \sum_{n=1}^N \frac{1}{n} \rightarrow \infty \quad (N \rightarrow \infty).$$

Since the solution can be continued from 0 to any  $t_N$ , this proves global existence and uniqueness.  $\square$

**Remark 1.** An interesting consequence of the proof is that no global bound for the moments  $\mu_0, \mu_1, \mu_2$  is found from the physically meaningful axioms of section 4. In particular, it cannot be excluded that despite the bounds on volume and mass a large number of exceedingly small crystals, called fines, may hinder the sustainable growth of larger solids. This phenomenon is really observed in practice. In continuous crystallizers it is therefore mandatory to employ a third control mechanism, the recycling of fines, in order to limit their impact on growth. In [21] we have studied feedback control with recycling of fines.

## 6. CONCLUSION

We have presented and discussed a model of the process of crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate. The model was validated mathematically by proving existence and uniqueness of global solutions under realistic conditions assuring bounds on mass, volume and temperature of slurry. We observed that no global bounds on crystal surface, length and number can be obtained, but the result shows that none of the states can grow infinitely in finite time.

## REFERENCES

- [1] J.W. Mullin, J. Nyvlt. Programmed cooling of batch crystallizers. *Chemical Engineering Science*, 26, 369 – 377, 1971.
- [2] A.Mersmann : *Crystallization Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [3] A. G. Jones. *Crystallization process systems*. Butterworth-Heinemann, 2002.
- [4] N. N. Tavare. *Industrial crystallization. Process simulation, analysis and design*. New York and London, 1995.
- [5] J. A. Thurlby, O. Sitnal. Lactose crystallization: Investigation of some process alternatives. *Journal of food science*, volume 41, 1976.
- [6] J. Bronlund. The modelling of caking in bulk lactose. PhD Thesis, Massey University, 214, 1997.
- [7] B. Butler. Modelling industrial of lactose cristallization. PhD Thesis, University of Queensland, 245, 1998.
- [8] T. D. Dincer. Mechanisms of lactose cristallization. PhD Thesis, School of applied chemistry, 197, 2000.
- [9] Y. Shi, B. Liang, R.W. Hartel. Isothermal crystallization of alpha-lactose monohydrate in a continuous cooling crystallizer, *Journal of Food Science*, volume 55, 1990.
- [10] J. Mcleod. Nucleation and growth of Alpha lactose Monohydrate PhD Thesis, Massey University, volume 220, 2007.
- [11] A. Mimouni. Cristallisation du Lactose et apaisissement dans les Lactosérums concentrés, PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, 2007.

- [12] P. L. H. McSweeney, P. F. Fox. Advanced Dairy Chemistry Volume 3: Lactose, Water, Salts and Minor Constituents, Third Edition. University College, Cork, Ireland, 2009.
- [13] A. Mimouni, P. Schuck, S. Bouhallab. Isothermal batch crystallisation of alpha-lactose: A kinetic model combining mutarotation, nucleation and growth steps. International Dairy Journal, volume 8, 2009.
- [14] G.Gernigon. Modélisation de la cinétique de cristallisation du lactose en solution-modèles-application à la transformation des lactosérums de mozerella, PhD Thesis, 2012.
- [15] Unit operations in food processing  
<http://www.nzifst.org.nz/unitoperations/conteqseparation10.htm>
- [16] H.L. Smith (1994). Existence and uniqueness of global solutions for a size-structured model of an insect population with variable instal duration. Rocky Mountain Journal of Mathematics, 24(1):311-334.
- [17] J.M. Cushing. A competition model for size-structured species. SIAM Journal Applied Mathematical 49(1):838-858, 1989.
- [18] M.E. Gurtin, R.C. Maccamy. Non-linear age-dependent population dynamics. Archive for Rational Mechanics and Analysis. 54, 281-300, 1974.
- [19] A. Calsina, J. Saldaña. A model of physiologically structured population dynamics with a nonlinear individual growth rate. Journal of Mathematical Biology, 33, 335-364, 1995.
- [20] L. C. Evans. Partial Differential Equations, second edition. American Mathematical Society, Providence Rhode, Island, 758, 2001.
- [21] P. Apkarian, L. Hosseini-Ravanbod, D. Noll. Time-domain constrained structured  $H_\infty$  synthesis. Int. J. Rob. Nonlin. Control 21(2):197 - 217, 2011.

---

## Résumé

Dans ce chapitre, nous avons développé le modèle mathématique de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi-continu. Après une présentation détaillée des mécanismes mis en jeu dans le cristalliseur, nous avons présenté une étude mathématique théorique de l'existence et de l'unicité de la solution du modèle établi. Les bases de cette preuve sont les courbes caractéristiques et le principe du point fixe de Banach.

---

# Contrôle optimal de la cristallisation du $\alpha$ -lactose monohydraté

---

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Contrôle de la cristallisation du <math>\alpha</math>-lactose monohydraté</b>	<b>100</b>
<b>4.2</b>	<b>Problèmes de contrôle complémentaires . . . . .</b>	<b>123</b>

---

À la suite de divers travaux de recherche, plusieurs propositions de stratégies de contrôle de procédés de cristallisation ont été publiées. Le but de ces travaux se focalise sur la détermination de trajectoires de température. En effet cette trajectoire a une forte influence sur la distribution de tailles des cristaux. Plusieurs auteurs (JONES, 1974; RAWLINGS, R. W. WITKOWSKI et EATON, 1992) ont souligné l'importance de maîtriser l'asservissement de la température du procédé. Tel est le cas des récents travaux de Hu et Rohani (HU, ROHANI et JUTAN, 2005; HU, ROHANI, WANG et al., 2005) qui ont comparé différentes stratégies de refroidissement de cristalliseur. Ils ont remarqué l'influence de chaque stratégie sur la variation de concentration et la distribution de taille des cristaux. En plus de la trajectoire de température, nous examinerons l'influence de la vitesse de remplissage du cristalliseur sur les différents états.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux solveurs pour la résolution numérique du problème de contrôle optimal. Le premier solveur est le solveur ACADO Toolkit (Automatic Control And Dynamic Optimisation) (ARIENS, HOUSKA et H. FERREAU, 2010) qui comporte une collection d'algorithmes de contrôle automatique et d'optimisation dynamique, écrits en langage C++. Ce solveur est développé par le groupe de Moritz Diehl (HOUSKA, H. J. FERREAU et M. DIEHL, 2011). Le second solveur est PSOPT (Pseudospectral Optimal Control Solver) (BECERRA, 2011), qui est basé sur la méthode directe de collocation et écrits en langage C++. Ce solveur est développé par Victor M. Becerra. La différence entre les deux solveurs est la méthode numérique utilisée.

---

Dans une première partie rédigée sous la forme d'un article, nous présentons d'une part le modèle mathématique de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté et d'autre part le contrôle de ce processus. Ce dernier a pour objet de conférer au produit synthétisé une masse voulue dans un intervalle de taille donné. Dans une seconde partie, des compléments au problème de contrôle sont apportés.

#### **4.1 Contrôle de la cristallisation du $\alpha$ -lactose monohydraté**

# Control of crystallization of $\alpha$ -lactose monohydrate

A. Rachah      D. Noll      F. Espitalier      F. Baillon

## Abstract

We discuss a mathematical model of solvated crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate and discuss strategies to control the crystallization process in semi-batch mode with the goal to privilege the production of small particles in the range between 130 and 330  $\mu m$ . We compare specific and unspecific cost functions leading to optimal strategies with significantly different effects on product quality. Control inputs are temperature, feed rate, and the choice of an appropriate crystal seed.

## 1 Introduction

Crystallization is the unitary operation of formation of solid crystals from a liquid solution. In process engineering crystallization is an important separation technique used in chemical, pharmaceutical, food, material and semiconductor industries. Mathematical models of crystallization processes include population, molar and energy balance equations. Crystallizers can be operated in batch, semi-batch or continuous mode.

Semi-batch crystallization is widely used in the pharmaceutical and fine chemical industry for the production of solids in a variety of operating modes. In the food-processing industry, there has been growing interest in the crystallization of lactose in recent years [17, 18, 20]. For a number of reasons,  $\alpha$ -lactose monohydrate is the most commonly used form of lactose in making medications. It is for instance affordable, physically and chemically stable, easy to mix and readily dissolves.

Lactose monohydrate is available as a powder in different grades, density, and flowability. Here we present a mathematical model of crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate, and then use it to control the crystallization process in semi-batch mode in such a way that the growth of crystals in the range 130  $\mu m$  to 330  $\mu m$  is privileged to enhance flowability.

The model shown schematically in Figure 1 combines the dynamics of four interacting populations, one of them aging, governed by an energy balance. For a schematic view of the crystallizer see Figure 8.

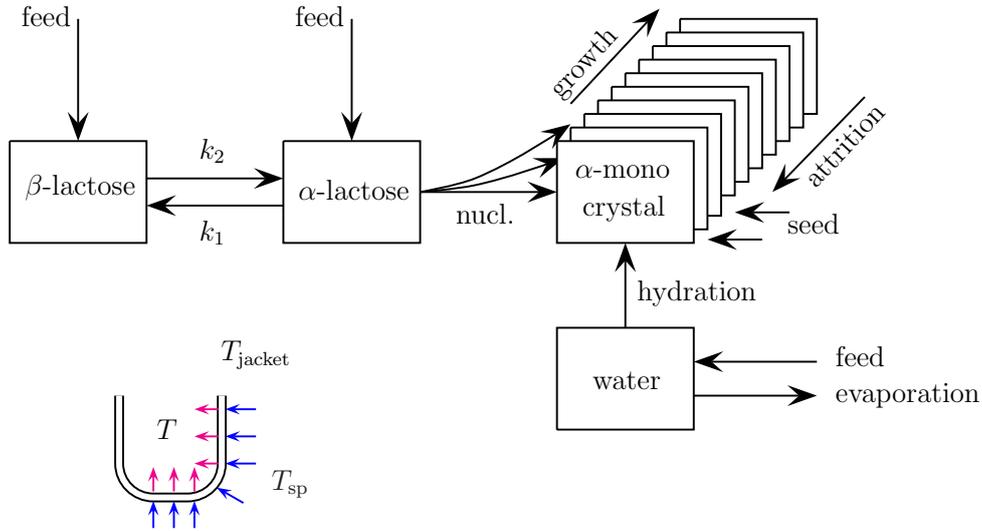


FIGURE 1: Crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate

Two forms of lactose ( $\alpha$ - and  $\beta$ -lactose) exist simultaneously in aqueous solution, the exchange being described by the process of mutarotation with exchange rates  $k_1, k_2$ . For temperatures  $T \leq 90$  °C only  $\alpha$ -lactose crystallizes, with the specificity that a water molecule is integrated at the formation of an  $\alpha$ -crystal. Nucleation and growth of crystals are the basic mechanisms, which may be complemented by modeling attrition, breakage, agglomeration and secondary nucleation effects. Here we are interested in semi-batch crystallization, where the container is initially only partially filled. By acting on the feed rate, the crystallizer temperature and on the crystal seed, we wish to steer the process in such a way that the growth of particles within the size range  $130 \mu m \leq L \leq 330 \mu m$  is maximized.

Active and passive control strategies for crystallization processes have been used in batch, semi-batch, or continuous mode to improve product quality, to maximize the final size of crystals, to guarantee process stability, and much else. We mention approaches of a general nature in off-line optimal control of crystallization processes in [5, 10, 11]. Concerning modeling and control of  $\alpha$ -lactose monohydrate, there is a large body of experimental work using heuristic control strategies [16–18, 20, 21]. Our approach to control the crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate by means of a mathematical model using balance equations is new. Our results based on optimal control strategies will therefore be compared to heuristic methods known in the literature.

The structure of the paper is as follows. In section 2 we develop the model. In Section 3 a model for control based on a moment approximation is obtained, which is then used in section 4 to compute numerical results.

## 2 Dynamic model

In this section the dynamic model of semi-batch crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate is described by presenting the population, mass and energy balance equations.

## 2.1 Population balance equation

The population balance equation is a first-order PDE

$$(1) \quad \frac{\partial}{\partial t} (V(t)n(L, t)) + V(t)G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} = V(t)\dot{n}(L, t)^\pm,$$

where  $n(L, t)$  is the distribution of  $\alpha$ -lactose crystals (CSD), that is, the number of  $\alpha$ -lactose crystals per unit volume  $1m^3$  and per unit length  $1m$ , expressed as  $number \cdot m^{-3} \cdot m^{-1}$ . The quantities  $c_\alpha(t), c_\beta(t)$  are the dimensionless concentrations of  $\alpha$ - and  $\beta$ -lactose in the liquid phase, that is

$$m_\alpha = c_\alpha m_{\text{H}_2\text{O}}, \quad m_\beta = c_\beta m_{\text{H}_2\text{O}},$$

where  $m_\alpha, m_\beta$  represent the mass of  $\alpha$ - respectively  $\beta$ -lactose in the liquid phase,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  the mass of water not integrated in crystals.

The total volume of slurry  $V(t)$  in the crystallizer is a dependent variable given in (15),  $G(c_\alpha, c_\beta, T)$  is the temperature-dependent growth coefficient of  $\alpha$ -crystals, or put differently, the *velocity* of crystal growth in  $m \cdot s^{-1}$ , assumed independent of crystal size  $L$ . We add the boundary condition

$$(2) \quad n(0, t) = \frac{B(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))}{G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))},$$

which involves the temperature dependent birth coefficient  $B(c_\alpha, c_\beta, T)$ , the velocity of nucleation or crystal birth in  $number \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ . Finally, the initial condition

$$(3) \quad n(L, 0) = n_0(L),$$

represents the *crystal seed*  $n_0(L)$ . Crystal size  $L$  is measured in meters  $m$ , time  $t$  in seconds  $s$ .

The right hand side of (1) features source and sink terms  $\dot{n}(L, t)^\pm = \dot{n}(L, t)^+ - \dot{n}(L, t)^-$ , which may include breakage, attrition and agglomeration of crystals, and possibly removal of crystals due to outflow, filtering, or fines dissolution. In the case of attrition or breakage the source terms are

$$(4) \quad \dot{n}^+(L, t) = \int_{2^{1/3}L}^{\infty} b(L')\beta(L' \rightarrow L)n(L', t)dL' + \int_L^{2^{1/3}L} b(L')\beta(L' \rightarrow L'')n(L', t)dL',$$

where  $L'' = (L'^3 - L^3)^{1/3}$ , and

$$\dot{n}^-(L, t) = b(L)n(L, t).$$

Here  $b(L)$  is the breakage rate of particles of size  $L$ , with unit  $s^{-1}$ , and  $\beta(L' \rightarrow L)$  is the daughter size distribution with unit  $m^{-1}$ . We assume breakage of a crystal of size  $L'$  into two daughters of sizes  $L$  and  $L''$ , where  $L^3 + L''^3 = L'^3$ . In order to break the symmetry, we assume that  $\beta(L' \rightarrow L)$  is only defined for  $L \in [2^{-1/3}L', L']$ , that is for  $L \geq L'' = (L'^3 - L^3)^{1/3}$ . Moreover,  $\int_{2^{-1/3}L'}^{L'} \beta(L' \rightarrow L)dL = 1$ . This explains the two integral terms in (4). The left hand term counts those events, where a particle of size  $L'$  breaks into pieces  $L, L''$  with  $L \geq L'$ , so we have a new particle of size  $L$  arriving. The second term counts those events, where  $L'$  breaks into pieces  $L'', L$  with  $L'' \geq L$ . Now the smaller piece contributes to the source at size  $L$ .

---

quantity	symbol	unit
breakage rate	$b(L)$	$s^{-1}$
daughter size distribution	$\beta(L' \rightarrow L)$	$m^{-1}$
crystal seed	$n_0(L)$	$\# / m.m^3$

TABLE 1: Size related quantities

## 2.2 Relating crystal mass to CSD

We consider the mass  $m_{\text{cry}}(t)$  of mono-hydrated  $\alpha$ -lactose crystals as a function of time and relate it to the crystal size distribution  $n(L, t)$  through

$$m_{\text{cry}}(t) = k_v \rho_{\text{cry}} V(t) \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL.$$

Introducing the third moment

$$\mu_3(t) = \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL$$

of the CSD, this may be written as

$$m_{\text{cry}}(t) = k_v \rho_{\text{cry}} V(t) \mu_3(t).$$

Therefore, by applying the product rule, substituting (1), and using partial integration, we have

$$\begin{aligned}
(5) \quad \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} &= k_v \rho_{\text{cry}} \frac{dV(t)}{dt} \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL + k_v \rho_{\text{cry}} V(t) \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} L^3 dL \\
&= -k_v \rho_{\text{cry}} G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) V(t) \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{dL} L^3 dL \\
&= 3k_v \rho_{\text{cry}} G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) V(t) \int_0^\infty n(L, t) L^2 dL \\
&= 3k_v \rho_{\text{cry}} G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) V(t) \mu_2(t),
\end{aligned}$$

where  $\mu_2$  is the second moment of the CSD,

$$\mu_2(t) = \int_0^\infty n(L, t) L^2 dL.$$

Here we use the hypothesis that all external birth and death processes of crystals are mass preserving, i.e., that

$$(6) \quad \int_0^\infty (\dot{n}(L, t)^+ - \dot{n}(L, t)^-) L^3 dL = 0.$$

That includes breakage, attrition, agglomeration of monohydrated  $\alpha$ -lactose crystals, but excludes product removal or seeding during the process.

The initial condition associated with (5) is

$$m_{\text{cry},0} = k_v \rho_{\text{cry}} V_0 \int_0^\infty n_0(L) L^3 dL = k_v \rho_{\text{cry}} V_0 \mu_{3,0},$$

which fixes the third moment of the crystal seed  $n_0(L)$  to

$$(7) \quad \mu_{3,0} = \frac{m_{\text{cry},0}}{k_v \rho_{\text{cry}} V_0}.$$

### 2.3 Solvent mass balance

The particularity of this crystallization is that the variations of solvent mass,  $\frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$ , and of crystal mass,  $\frac{dm_{\text{cry}}}{dt}$ , are coupled. The fact that  $\alpha$ -lactose crystals integrate a water molecule means that molecular weights of the solid and liquid phase of  $\alpha$ -lactose are related as

$$(8) \quad R = \frac{M_{\text{cry}}}{M_{\alpha}} = 1.0525 > 1.$$

Therefore, if we temporarily define the mass of water inside crystals as  $m_{\text{H}_2\text{O}\subset\text{cry}}$ , we have

$$m_{\text{H}_2\text{O}\subset\text{cry}} = \left(1 - \frac{1}{R}\right) m_{\text{cry}}.$$

In consequence,

$$(9) \quad \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dm_{\text{H}_2\text{O}\subset\text{cry}}}{dt} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\pm} = -\left(1 - \frac{1}{R}\right) \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\pm},$$

where  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\pm}$  includes for instance the feed of water during the semi-batch mode. The interpretation is that the variation of the free water mass  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  is due to inclusion of water molecules in crystals where it is bound, and to external sources or sinks.

Combining (9) and (5) allows us now to establish the solvent mass balance. Since in our experiment there will only be a source and no sink, i.e.,  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{-} = 0$ , we shall switch to the notation  $q_{\text{H}_2\text{O}} := \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{+}$ :

$$(10) \quad \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt} = (R^{-1} - 1)3k_v\rho_{\text{cry}}G(c_{\alpha}(t), c_{\beta}(t), T(t))V(t)\mu_2(t) + q_{\text{H}_2\text{O}}(t).$$

### 2.4 Mass balance of $\alpha$ -lactose

The next step is to include the mass balance for  $\alpha$ -lactose in the liquid phase. The variation of mass  $m_{\alpha}$  of  $\alpha$ -lactose in the liquid phase is related to the variation of crystal mass  $m_{\text{cry}}$  and the mass  $m_{\beta}$  of  $\beta$ -lactose via

$$(11) \quad \begin{aligned} \frac{dm_{\alpha}(t)}{dt} &= -\frac{1}{R} \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} - k_1(T(t))m_{\alpha}(t) + k_2(T(t))m_{\beta}(t) + \dot{m}_{\alpha}^{\pm}(t) \\ &= -\frac{1}{R} \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} + m_{\text{H}_2\text{O}}(t) [-k_1(T(t))c_{\alpha}(t) + k_2(T(t))c_{\beta}(t)] + \dot{m}_{\alpha}^{\pm}(t). \end{aligned}$$

The factor  $1/R$  in the first term takes (8) into account, while the second term models loss and gain of  $\alpha$ -lactose in the liquid phase due to mutarotation. The third term  $\dot{m}_{\alpha}^{\pm}$  regroups external sources and sinks. At the same time we have  $m_{\alpha} = c_{\alpha}m_{\text{H}_2\text{O}}$  by the definition of  $c_{\alpha}$ , so that

$$\frac{dm_{\alpha}(t)}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \frac{dc_{\alpha}(t)}{dt} + c_{\alpha}(t) \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt}.$$

This leads to

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \frac{dc_{\alpha}(t)}{dt} + c_{\alpha}(t) \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt} = -\frac{1}{R} \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} + m_{\text{H}_2\text{O}}(t) [-k_1(T(t))c_{\alpha}(t) + k_2(T(t))c_{\beta}(t)] + \dot{m}_{\alpha}^{\pm}(t).$$

Substituting (10) gives

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\alpha}{dt} - c_\alpha \left(1 - \frac{1}{R}\right) \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = -\frac{1}{R} \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} + m_{\text{H}_2\text{O}} [-k_1 c_\alpha + k_2 c_\beta] + \dot{m}_\alpha^\pm - c_\alpha \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm,$$

which can be simplified to

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\alpha}{dt} + \left[\frac{1}{R} - c_\alpha \left(1 - \frac{1}{R}\right)\right] \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}} [-k_1 c_\alpha + k_2 c_\beta] + \dot{m}_\alpha^\pm - c_\alpha \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm.$$

We can interpret the source term  $\dot{m}_\alpha^\pm$  as

$$\dot{m}_\alpha^\pm = \dot{c}_\alpha^\pm m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm + c_\alpha^\pm \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm.$$

Then we obtain

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\alpha}{dt} + \left[\frac{1}{R} - c_\alpha \left(1 - \frac{1}{R}\right)\right] \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}} [-k_1 c_\alpha + k_2 c_\beta] + \dot{c}_\alpha^\pm m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm + (c_\alpha^\pm - c_\alpha) \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm.$$

Dividing by  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  gives the equation

$$(12) \quad \frac{dc_\alpha}{dt} + \frac{1}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \left[\frac{1}{R} - c_\alpha \left(1 - \frac{1}{R}\right)\right] \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = -k_1 c_\alpha + k_2 c_\beta + \dot{c}_\alpha^\pm \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm}{m_{\text{H}_2\text{O}}} + (c_\alpha^\pm - c_\alpha) \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm}{m_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

As we shall see, in our study we have  $\dot{c}_\alpha^\pm = 0$  and  $c_\alpha^- = 0$ , so that we are left with a source term  $c_\alpha^+ \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^+}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = c_\alpha^+ \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$ . Moreover,  $c_\alpha^+$  will be chosen constant, which means the fraction of  $\alpha$ -lactose in the feed does *not* change, even though the feed rate  $q_{\text{H}_2\text{O}}(t)$  is time-varying and used to control the process.

## 2.5 Mass balance of $\beta$ -lactose

Proceeding in analogous fashion for the mass balance of  $\beta$ -lactose, we have

$$(13) \quad \frac{dm_\beta}{dt} = k_1 m_\alpha - k_2 m_\beta + \dot{m}_\beta^\pm,$$

which accounts for mutarotation and feed. Using

$$\frac{dm_\beta}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\beta}{dt} + c_\beta \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$$

in tandem with (10), we obtain

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_\beta}{dt} - c_\beta \left(1 - \frac{1}{R}\right) \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = m_{\text{H}_2\text{O}} [k_1 c_\alpha - k_2 c_\beta] + \dot{m}_\beta^\pm - c_\beta \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm.$$

Again we interpret  $\dot{m}_\beta^\pm$  as

$$\dot{m}_\beta^\pm = \dot{c}_\beta^\pm m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm + c_\beta^\pm \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm,$$

then

$$(14) \quad \frac{dc_\beta}{dt} - \frac{c_\beta}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \left(1 - \frac{1}{R}\right) \frac{dm_{\text{cry}}}{dt} = k_1 c_\alpha - k_2 c_\beta + \dot{c}_\beta^\pm \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^\pm}{m_{\text{H}_2\text{O}}} + (c_\beta^\pm - c_\beta) \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^\pm}{m_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

The crucial point about equations (12) and (14) is that on substituting (5), the state  $m_{\text{cry}}$  disappears. As we noticed above, our study uses  $\dot{c}_\beta^\pm = 0$  and  $c_\beta^- \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^- = 0$ , so that the source term is  $c_\beta^+ \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^+}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = c_\beta^+ \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$ , with  $c_\beta^+$  fixed.

## 2.6 Relating volume of slurry to masses

The total volume of slurry  $V(t)$  in the crystallizer is a dependent variable, which we now express as a function of the states  $c_\alpha$ ,  $c_\beta$ , and  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ . Observe that we have the relations

$$V_\alpha = m_\alpha \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1}, V_\beta = m_\beta \rho_{\text{lac},\beta}^{-1}, V_{\text{cry}} = m_{\text{cry}} \rho_{\text{cry}}^{-1}, V_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1},$$

with the obvious meanings, so that the total volume is

$$V(t) = V_\alpha(t) + V_\beta(t) + V_{\text{H}_2\text{O}}(t) + V_{\text{cry}}(t).$$

Substituting the expressions from the previous sections,

$$V_\alpha = c_\alpha m_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1}, \quad V_\beta = c_\beta m_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{lac},\beta}^{-1}, \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1},$$

and using

$$V_{\text{cry}}(t) = \left( k_v \rho_{\text{cry}} V(t) \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL \right) \rho_{\text{cry}}^{-1} = k_v V(t) \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL,$$

we obtain

$$V(t) \left( 1 - k_v \int_0^\infty n(L, t) L^3 dL \right) = m_{\text{H}_2\text{O}}(t) [c_\alpha(t) \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} + c_\beta(t) \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}].$$

Using the third moment this may be written as

$$(15) \quad V(t) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{1 - k_v \mu_3(t)} [\rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} c_\alpha(t) + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} c_\beta(t) + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}].$$

This expression will have to be substituted for  $V(t)$  in the formulae below and above. The initial condition  $V(0) = V_0$  now leads to

$$(16) \quad \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}(0)}{1 - k_v \mu_3(0)} [\rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} c_\alpha(0) + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} c_\beta(0) + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}] = V_0.$$

Here  $\mu_3(0) = \int_0^\infty n_0(L) L^3 dL = \frac{m_{\text{cry},0}}{\rho_{\text{cry}} k_v V_0}$  by (27), and  $m_{\text{H}_2\text{O}}(0) = m_{\text{H}_2\text{O},0}$ , which when substituted into (16) gives the initial condition

$$(17) \quad V_0 = m_{\text{cry},0} \rho_{\text{cry}}^{-1} + m_{\text{H}_2\text{O},0} [\rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} c_{\alpha,0} + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} c_{\beta,0} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}].$$

In addition, if we assume that  $\alpha$ - and  $\beta$ -lactose are initially at an equilibrium of mutarotation, we have to add the initial condition

$$(18) \quad c_{\beta,0} = k_m(T_0) c_{\alpha,0},$$

where  $T(0) = T_0$  is the initial temperature of the slurry. Clearly if  $m_{\text{H}_2\text{O},0}$  and  $c_{\alpha,0}$ ,  $c_{\beta,0}$  are known, we also know  $V_0$ . Conversely, if  $V_0$  and  $c_{\alpha,0}$ ,  $c_{\beta,0}$  are known, we can determine  $m_{\text{H}_2\text{O},0}$ . Likewise, since we assume that  $\alpha$  and  $\beta$  are initially at equilibrium of mutarotation, it suffices to know  $V_0$  and  $c_{\alpha,0} + c_{\beta,0}$  to reconstruct  $m_{\text{H}_2\text{O},0}$ . Quantities depending on temperature and initial values given respectively in Table 4 and Table 5.

We also need a formula for  $\frac{dV}{dt}$ , because it arises in the population balance equation. Differentiation of (15) multiplied by  $(1 - k_v\mu_3)$  gives

$$(19) \quad \frac{dV(t)}{dt} (1 - k_v\mu_3(t)) - V(t)k_v \frac{d\mu_3(t)}{dt} = \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt} [\rho_{\text{lac},\alpha}^{-1}c_\alpha(t) + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1}c_\beta(t) + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}] + m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \left( \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} \frac{dc_\alpha(t)}{dt} + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} \frac{dc_\beta(t)}{dt} \right).$$

Substituting (10), (12), (14) removes all derivative terms on the right hand side of (19). It remains to deal with the expression  $\mu_3V' + V\mu_3'$ . For this we multiply the population balance equation (1) by  $L^3$  and integrate, so using (6) we obtain

$$V'(t)\mu_3(t) + V(t)\mu_3'(t) + G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))V(t) \int_0^\infty \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} L^3 dL = 0,$$

and by partial integration

$$V'(t)\mu_3(t) + V(t)\mu_3'(t) - 3G(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))V(t) \int_0^\infty n(L, t)L^2 dL = 0.$$

Substituting this in (19) gives

$$(20) \quad \frac{dV(t)}{dt} = 3k_vG(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))V(t)\mu_2(t) + \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt} [\rho_{\text{lac},\alpha}^{-1}c_\alpha(t) + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1}c_\beta(t) + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}] + m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \left( \rho_{\text{lac},\alpha}^{-1} \frac{dc_\alpha(t)}{dt} + \rho_{\text{lac},\beta}^{-1} \frac{dc_\beta(t)}{dt} \right).$$

## 2.7 Energy balance

The energy balance includes the internal heat produced by the crystallization reaction, and the heating and cooling system used to trigger and control the process. Altogether this involves the state  $T(t)$ , the temperature of the slurry, assumed homogeneous due to stirring, the temperature of the crystallizer jacket  $T_{\text{jacket}}(t)$ , and the set-point temperature  $T_{\text{sp}}(t)$ , which is used as control input. We also need  $T_{\text{feed}}$ , the temperature of the feed, which we assume constant, and a reference temperature  $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$ , needed to quantify the heating respectively cooling effect of the feed on the crystallizer temperature  $T$  [2]. This leads to the equation

$$(21) \quad \frac{dT(t)}{dt} = P_1(t) \left[ -P_2(t)(T(t) - T_{\text{ref}}) - \Delta H \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt} + UA(t)(T_{\text{jacket}}(t) - T(t)) \right. \\ \left. + q_{\text{H}_2\text{O}}(t) (C_{\text{H}_2\text{O}}^p + C_\alpha^p c_\alpha(0) + C_\beta^p c_\beta(0)) (T_{\text{feed}} - T_{\text{ref}}) \right]$$

where

$$(22) \quad \frac{dT_{\text{jacket}}(t)}{dt} = a(T_{\text{jacket}}(t) - T_{\text{sp}}(t))$$

was obtained through identification of the system, where  $a = -0.0019$  (the coefficient used for heating and for cooling). Notice that  $T_{\text{sp}}(t)$  is used as a control input to regulate  $T_{\text{jacket}}(t)$ , and therefore indirectly  $T(t)$ , via the heat exchange between the jacket and the crystallizer through

the contact surface  $A(t)$ , which is a dependent function of  $V(t)$ . The constants  $C_{\text{H}_2\text{O}}^p$ ,  $C_\alpha^p$ ,  $C_\beta^p$  are the specific heat capacities, and  $\Delta H$  is the heat of crystallization at  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{kJ/kg}$ , see [29]. We have used the abbreviations

$$P_1(t)^{-1} = m_{\text{H}_2\text{O}}(t)C_{\text{H}_2\text{O}}^p + m_\alpha(t)C_\alpha^p + m_\beta(t)C_\beta^p + m_{\text{cry}}(t)C_{\text{cry}}^p,$$

$$P_2(t) = \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}(t)}{dt}C_{\text{H}_2\text{O}}^p + \frac{dm_\alpha(t)}{dt}C_\alpha^p + \frac{dm_\beta(t)}{dt}C_\beta^p + \frac{dm_{\text{cry}}(t)}{dt}C_{\text{cry}}^p,$$

with  $m_\alpha = c_\alpha m_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m_\beta = c_\beta m_{\text{H}_2\text{O}}$  as before.

## 2.8 Mutarotation and saturation

The mutarotation exchange coefficients  $k_1, k_2$  depend on temperature via the Arrhenius law

$$k_2(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g(T + 273.15)}\right), \quad k_1(T) = k_2(T)k_m(T),$$

where  $k_0, E_a$  are constants,  $R_g$  is the gas constant, and where according to [17],  $k_m$  follows the affine law

$$k_m(T) = 1.64 - 0.0027 \cdot T.$$

The equilibrium of mutarotation therefore occurs at

$$c_{\alpha,\text{sat,eq}}(T) = \frac{10.9109 \cdot \exp(0.02804 \cdot T)}{100(1 + k_m(T))},$$

so that the saturation level for the formation of  $\alpha$ -crystals is also temperature dependent and expressed as

$$c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T) = c_{\alpha,\text{sat,eq}}(T) - F(T)(c_\beta - k_m(T)c_{\alpha,\text{sat,eq}}(T)),$$

with  $F(T) = 0.0187 \cdot \exp(0.0236 \cdot T)$  a correction factor for  $\alpha$ -lactose solubility following a Visser type law according to [17]. Notice that the saturation concentration varies in time as  $c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta(t), T(t))$ , because  $c_\beta(t)$  and  $T(t)$  vary in time.

## 2.9 Nucleation and growth rates

The nucleation and growth rates are based on phenomenological laws which are usually determined experimentally. Following [17], we used the birth rate

$$(23) \quad B(c_\alpha, c_\beta, T) = k_b \exp\left(-\frac{B_0}{(T + 273.15)^3 \ln^2\left(\frac{c_\alpha}{c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T)}\right)}\right)$$

for  $c_\alpha > c_{\alpha,\text{sat}}$ , while  $B(c_\alpha, c_\beta, T) = 0$  for  $c_\alpha \leq c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T)$ . Constant  $k_b$  given in Table 3 determines the unit of  $B$ , while the unit of  $B_0$  is  $^\circ\text{C}$  [18, 20].

Similarly, the growth rate was based on [17] and chosen as

$$(24) \quad G(c_\alpha, c_\beta, T) = k_g (c_\alpha - c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T)),$$

with unit determined by the unit of the growth coefficient  $k_g$  in  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . As we can see,  $c_\alpha > c_{\alpha,\text{sat}}$  leads to  $G > 0$  (not dependent on  $L$ ), in which case crystals grow, while  $c_\alpha < c_{\alpha,\text{sat}}$  means crystals shrink.

---

$n(L, t)$	$\#/m.m^3$	particle size distribution
$m_\alpha(t)$	$kg$	mass of $\alpha$ -lactose in solution
$m_\beta(t)$	$kg$	mass of $\beta$ -lactose in solution
$V(t)$	$m^3$	volume of slurry
$A(t)$	$m^2$	contact surface

TABLE 2: Units of dynamic quantities

### 3 Modeling for control

In this section we present techniques which allow to control the model presented in the previous chapter. We discuss the moment approach, indicate how it can be extended to include attrition, and then discuss appropriate cost functions.

#### 3.1 Moments

When breakage and agglomeration terms  $\dot{n}(L, t)^\pm$  are neglected, one can easily handle the population balance (1) via the moment approach. Putting

$$(25) \quad \mu_i(t) = \int_0^\infty n(L, t)L^i dL, i = 0, 1, \dots, N,$$

where  $N \geq 3$  is the number of moments we wish to consider, we multiply the population balance equation by  $L^i$  and integrate to obtain

$$(26) \quad \frac{d\mu_i(t)}{dt} + \frac{V'(t)}{V(t)}\mu_i(t) - iG(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t))\mu_{i-1}(t) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

using  $\lim_{L \rightarrow \infty} L^i n(L, t) = 0$ . For the zeroth moment we have the equation

$$(27) \quad \frac{d\mu_0(t)}{dt} + \frac{V'(t)}{V(t)}\mu_0(t) - B(c_\alpha(t), c_\beta(t), T(t)) = 0.$$

The remaining ordinary differential equations (12), (14), (10) in tandem with the energy balance carry over to the moment approach.

Using moments, we write  $V(t)$  as a dependent function using (15), while  $V'(t)$  uses (20). Altogether, we have a system of ODEs with  $N + 5$  states  $T(t), m_{\text{H}_2\text{O}}(t), c_\alpha(t), c_\beta(t)$ , in tandem with  $\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_N$  with  $N \geq 3$ . The unknown seed  $n_0(L)$  is replaced by its unknown moments  $p_i := \int_0^\infty n_0(L)L^i dL, i = 0, \dots, N$ . The initial conditions are then

$$(28) \quad \mu_i(0) = p_i, \quad i = 0, \dots, N, i \neq 3,$$

while the third moment is fixed by fixing the mass of the crystal seed  $n_0(L)$ .

It is possible to adapt the moment approach to include attrition. Here the source and sink terms are

$$\dot{n}_{\text{att}}^+(L, t) - \dot{n}_{\text{att}}^-(L, t) = \int_L^\infty b(L')\beta(L' \rightarrow L)n(L', t)dL' - b(L)n(L, t),$$

quantity	symbol	value	unit
maximum volume	$V_{\max}$	0.01	$m^3$
initial volume	$V_0$	0.0015	$m^3$
crystal density	$\rho_{\text{cry}}$	1545	$kg \cdot m^{-3}$
$\alpha$ -lactose density	$\rho_{\text{lac},\alpha}$	1545	$kg \cdot m^{-3}$
$\beta$ -lactose density	$\rho_{\text{lac},\beta}$	1590	$kg \cdot m^{-3}$
water density	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	1000	$kg \cdot m^{-3}$
volumic shape factor	$k_v$	0.523598	–
ratio of molar masses	$R$	1.0525	–
universal gas constant	$R_g$	8.314	$J/K/mol$
birth rate coefficient	$k_b$	$10^{10}$	$\sharp \cdot m^{-3} s^{-1}$
nucleation term	$B_0$	$1.4687^8$	–
activation energy at $25^\circ C$	$E_a$	$7.4 \cdot 10^4$	$J$
kinetic mutarotation constant	$k_0$	$2.25 \cdot 10^8$	$s^{-1}$
heat of crystallization	$\Delta H$	-43.1	$kJ/kg$
heat transfer coefficient	$U$	300	$W/m^2/K$
heat capacity of water	$C_{\text{H}_2\text{O}}^p$	4180.5	$J/kg/K$
heat capacity of $\alpha$ -crystal	$C_{\text{cry}}^p$	1251	$J/kg/K$
heat capacity of $\alpha$ -lactose	$C_\alpha^p$	1193	$J/kg/K$
heat capacity of $\beta$ -lactose	$C_\beta^p$	1193	$J/kg/K$
fraction of $\alpha$ -lactose in feed	$c_\alpha^+$	0.521	$kg/kg$ water
fraction of $\beta$ -lactose in feed	$c_\beta^+$	0.359	$kg/kg$ water
mass of seeds	$m_{\text{cry},0}$	0.1	$kg$
reference temperature	$T_{\text{ref}}$	25	$^\circ C$
feed temperature	$T_{\text{feed}}$	20	$^\circ C$
final time	$t_f$	11000	$s$

TABLE 3: Numerical constants of industrial crystallizer

where  $b(L')$  is the breakage rate of crystals of size  $L'$ , with unit  $s^{-1}$ , and  $\beta(L' \rightarrow L)$  is the daughter size distribution, with unit  $m^{-1}$ . We assume binary breakage, where a particle of volume  $k_v L'^3$  breaks into two pieces of volumes  $k_v L^3$  and  $k_v L''^3$ , with  $L'^3 = L^3 + L''^3$ . We assume symmetry of breakage  $\beta(L' \rightarrow L) = \beta(L' \rightarrow L'')$  and preservation of mass respectively volume

$$(29) \quad \int_0^{L'} \beta(L' \rightarrow L) L^3 dL = L'^3.$$

The fact that breakage is binary means

$$(30) \quad \int_0^{L'} \beta(L' \rightarrow L) dL = 2,$$

while by symmetry

$$\int_{2^{-1/3}L'}^{L'} \beta(L' \rightarrow L) dL = \int_0^{2^{-1/3}L'} \beta(L' \rightarrow L'') dL = 1,$$

quantity	symbol	unit
mutarotation exchange fraction	$k_m(T)$	–
mutarotation $\alpha \rightarrow \beta$ exchange rate	$k_1(T)$	$s^{-1}$
mutarotation $\beta \rightarrow \alpha$ exchange rate	$k_2(T)$	$s^{-1}$
saturation concentration at equilibrium of mutarotation	$c_{\alpha,\text{sat,eq}}(T)$	–
saturation concentration	$c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta, T)$	–
crystal growth rate	$G(c_\alpha, c_\beta, T)$	$m s^{-1}$
crystal birth rate	$B(c_\alpha, c_\beta, T)$	$\# \cdot m^{-3} s^{-1}$

TABLE 4: Quantities depending on temperature

which shows that  $\beta(L' \rightarrow L)$  is a probability distribution on the interval  $[2^{-1/3}L', L']$ . With these assumptions we have indeed

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \dot{n}_{\text{att}}^+(L, t) L^3 dL &= \int_0^\infty b(L') n(L', t) \left\{ \int_0^{L'} \beta(L' \rightarrow L) L^3 dL \right\} dL' \\ &= \int_0^\infty b(L') n(L', t) L'^3 dL' = \int_0^\infty \dot{n}_{\text{att}}^-(L', t) L'^3 dL', \end{aligned}$$

which is (6) in the case of attrition.

It is standard to assume a self-similar daughter distribution of the form  $\beta(L' \rightarrow L) = \frac{\theta(L^3/L'^3)}{L'}$ , where  $\theta : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$  is a probability density on  $[\frac{1}{2}, 1]$  and symmetric  $\theta(1-t) = \theta(t)$ . Then with the substitution  $L = tL'$  and  $dL = L' dt$  we obtain

$$\int_0^{L'} \beta(L' \rightarrow L) dL = \int_0^1 \beta(L' \rightarrow tL') L' dt = \int_0^1 \frac{\theta(t^3)}{L'} L' dt = \int_0^1 \theta(t^3) dt = 2.$$

If the moment approach is chosen, then we have to evaluate the integrals

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (\dot{n}_{\text{att}}^+(L, t) - \dot{n}_{\text{att}}^-(L, t)) L^\nu dL &= \int_0^\infty \int_L^\infty b(L') \frac{\theta(L^3/L'^3)}{L'} n(L', t) dL' L^\nu dL \\ &\quad - \int_0^\infty b(L) n(L, t) L^\nu dL \\ &= \int_0^\infty \frac{b(L')}{L'} n(L', t) \int_0^{L'} \theta(L^3/L'^3) L^\nu dL dL' \\ &\quad - \int_0^\infty b(L) n(L, t) L^\nu dL \\ (31) \quad &= \int_0^\infty \frac{b(L')}{L'} n(L', t) \int_0^1 \theta(t^3) t^\nu L'^\nu L' dt dL' \\ &\quad - \int_0^\infty b(L) n(L, t) L^\nu dL \\ &= \int_0^\infty b(L') n(L', t) L'^\nu M_\nu(\theta) dL' - \int_0^\infty b(L) n(L, t) L^\nu dL \\ &= \int_0^\infty (M_\nu(\theta) - 1) L^\nu b(L) n(L, t) dL, \end{aligned}$$

where  $M_\nu(\theta)$  is the  $\nu^{\text{th}}$  moment of  $t \mapsto \theta(t^3)$ . Since  $M_0(\theta) = 2$ , we have

$$\int_0^\infty (\dot{n}_{\text{att}}^+(L, t) - \dot{n}_{\text{att}}^-(L, t)) dL = \int_0^\infty b(L)n(L, t)dL,$$

which is the total number of particles being broken. Moreover

$$L'^3 = \int_0^{L'} \beta(L' \rightarrow L)L^3 dL = \int_0^1 \frac{\theta(t^3)}{L'} (tL')^3 L' dt = L'^3 \int_0^1 \theta(t^3)t^3 dt$$

shows  $M_3(\theta) = 1$ , which confirms again that  $\int_0^\infty (\dot{n}_{\text{att}}^+(L, t) - \dot{n}_{\text{att}}^-(L, t)) L^3 dL = 0$ .

Let us now examine how we can compute integrals of the form  $\int_0^\infty a(L)n(L, t)dL$  using the moments  $\mu_0(t), \dots, \mu_r(t)$  of  $n(\cdot, t)$ . Suppose  $a(L) \geq 0$  is a weight function in the sense that  $\int_0^\infty L^\nu a(L)dL < \infty$  for all  $\nu$ , and  $a(L) \geq 0$ . We build orthogonal polynomials with respect to the weight  $a(L)$ , that is,  $\text{span}\{1, \dots, L^r\} = \text{span}\{P_0, \dots, P_r\}$  and  $\int_0^\infty P_i(L)P_j(L)a(L)dL = \delta_{ij}$  and  $P_0 \equiv 1$ . If we know an approximation  $n(L, t) \approx c_0(t)P_0(L) + \dots + c_r(t)P_r(L)$ , we readily get the approximation

$$\int_0^\infty a(L)n(L, t)dL \approx \sum_{i=0}^r c_i(t) \int_0^\infty P_i(L)a(L)dL = c_0(t).$$

How do we compute the approximation  $n(L, t) \approx c_0(t)P_0(L) + \dots + c_r(t)P_r(L)$ ? Such an approximation cannot be available on all of  $[0, \infty)$ , but if  $a(L)$  has compact support  $[0, L_{\max}]$  say, then it suffices to approximate  $n(L, t)$  on this interval. Computing a new orthogonal sequence  $Q_0, \dots, Q_r$  such that  $\text{span}\{1, \dots, L^r\} = \text{span}\{Q_0, \dots, Q_r\}$  and  $\int_0^{L_{\max}} Q_i(L)Q_j(L)dL = \delta_{ij}$ , we have

$$(32) \quad n(L, t) \approx d_0(t)Q_0(L) + \dots + d_r(t)Q_r(L),$$

hence

$$\int_0^{L_{\max}} n(L, t)Q_i(L)dL \approx \sum_{j=0}^r d_j(t) \int_0^{L_{\max}} Q_j(L)Q_i(L)dL = d_i(t).$$

Now every  $Q_i$  is of the form  $Q_i = \sum_{j=0}^r q_{ij}L^j$ , hence

$$(33) \quad d_i(t) \approx \sum_{j=0}^r q_{ij}\mu_j(t),$$

where we approximate  $\int_0^{L_{\max}} n(L, t)L^j dL \approx \mu_j(t)$ . Notice that these coefficients  $q_{ij}$  are independent of  $a(L)$  and depend only on the choice of  $L_{\max}$ . They may in particular be pre-computed.

From (32) and (33) we obtain the desired approximation of  $n(L, t)$  in the bases  $P_i$ , i.e., we obtain the coefficients  $c_i(t)$ , and in particular,  $c_0(t)$ , as a linear combination of moments. Indeed,

$$Q_i(L) = \sum_{j=0}^r e_{ij}(a, t)P_j(L),$$

and then

$$n(L, t) \approx \sum_{i=0}^r d_i(t)Q_i(L) = \sum_{j=0}^r \left( \sum_{i=0}^r e_{ij}(a, t)d_i(t) \right) P_j(L),$$

which gives

$$c_j(t) = \sum_{i=0}^r e_{ij}(a, t) d_i(t) = \sum_{k=0}^r \left( \sum_{i=0}^r e_{ij}(a, t) q_{jk} \right) \mu_k(t).$$

In particular,

$$\int_0^\infty a(L) n(L, t) dL \approx \sum_{k=0}^r \left( \sum_{i=0}^r e_{i0}(a, t) q_{0k} \right) \mu_k(t).$$

In (31) we have to apply this successively to the functions  $L \mapsto L^\nu b(L)$ ,  $\nu = 0, \dots, r$ . Notice that  $L^\nu b(L)$  is a weight function as soon as  $b$  is one.

$m_{\text{cry}}$	0.1kg	$m_{\text{H}_2\text{O}}$	0.92kg
$V_0$	0.0015 m <sup>3</sup>	$c_\alpha$	0.359
$\mu_3$	0.0812	$c_\beta$	0.521
$T_{\text{jacket}}$	20°C	$T$	70°C

TABLE 5: Initial values

### 3.2 The cost function

The criterion we would like to optimize is

$$(34) \quad \max_{u, w, n_0(L), \dots} k_v \rho_{\text{lac}} V(t_f) \int_{L_1}^{L_2} n(L, t_f) L^3 dL,$$

where  $t_f$  is the final time, and where  $[L_1, L_2]$  is the interval of sizes in which we want crystals to lie. In our experiments we use  $L_1 = 130 \mu\text{m}$ ,  $L_2 = 330 \mu\text{m}$ . However, this criterion cannot be used directly in the moment approach.

If we want to continue to use the moment approach, we must either approximate (34) in a way similar to the approximation of the scattering kernel in the previous section, or we may proceed as follows. We choose a target particle size distribution  $n_{\text{target}}(L)$ , which has its bulk of crystal mass in the range  $[L_1, L_2]$ , and is then normalized to satisfy

$$\int_0^\infty n_{\text{target}}(L) L^3 dL = 1.$$

Now we compute the moments of the target,  $\nu_0, \dots, \nu_N$ . Then we replace (34) by the least squares objective

$$(35) \quad \min_{u, w, \mu_i(0), \dots} \sum_{i=0}^N (\mu_i(t_f) - \mu_3(t_f) \nu_i)^2.$$

In other words, we bring the moments  $\mu_i(t_f)$  of the unknown CSD  $n(L, t)$  as close as possible to the moments of the scaled target  $\mu_3(t_f) n_{\text{target}}(L)$  by optimizing moments  $\mu_i(0)$  and using the

controls  $u_1 = T_{\text{sp}}$  and  $u_2 = q_{\text{H}_2\text{O}}$ . This leads us to the following optimal control problem

$$\begin{aligned}
 (36) \quad & \text{minimize} && \sum_{i=0}^N w_i (\mu_i(t_f) - \mu_3(t_f)\nu_i)^2 \\
 & \text{subject to} && \text{dynamics (26), (27), (10), (12), (14), (21), (22)} \\
 & && \text{initial conditions in table 5} \\
 & && \text{parameters } \mu_i(0) = p_i, i = 0, \dots, N, i \neq 3 \\
 & && V_0 \leq V(t) \leq V_{\max} \\
 & && 0^\circ\text{C} \leq T(t) \leq 70^\circ\text{C} \\
 & && c_\alpha(t) \geq c_{\alpha,\text{sat}}(c_\beta(t), T(t))
 \end{aligned}$$

with a weighted least-squares objective. The optimization variable is  $(T_{\text{sp}}, q_{\text{H}_2\text{O}}, p)$ , and the optimal solution is denoted  $(T_{\text{sp}}^*, q_{\text{H}_2\text{O}}^*, p^*)$ . For the purpose of comparison we have also used a non-specific criterion known in the literature, the mean size diameter  $d_{43} = \mu_4(t_f)/\mu_3(t_f)$ , which is minimized subject to the constraints of (36).

### 3.3 Reconstructing the optimal seed

Once the optimal  $u_1^* = T_{\text{sp}}^*$ ,  $u_2^* = q_{\text{H}_2\text{O}}^*$ , and the optimal moments  $\mu_0^*(0) = p_0^*, \dots, \mu_N^*(0) = p_N^*$  have been computed by (36) or its non-specific variant, we still have to estimate a seed  $n_0^*(L)$  which gives rise to these moments. To do this we perform a maximum entropy moment reconstruction, which has the advantage to produce a solution  $n_0(L) \geq 0$ , see [22, 23]. That is, we seek the function  $n_0^*(L)$  which solves

$$\begin{aligned}
 (37) \quad & \text{minimize} && \int_0^\infty n_0(L) \ln n_0(L) dL \\
 & \text{subject to} && \int_0^\infty n_0(L) L^i dL = p_i^*, i = 0, \dots, N
 \end{aligned}$$

Then  $n_0^*(L)$  has its first  $N$  moments equal to the  $\mu_i^*$ , and is in addition positive. If  $N$  is small, then the information in  $n_0^*(L)$  will not be very significant, but already  $N = 4$  gives meaningful results.

## 4 Experiments

Along with a plethora of heuristics, control of crystallization processes also uses optimal control with non-specific cost functions like the mean size diameter  $d_{43} = \frac{\mu_4(t_f)}{\mu_3(t_f)}$  and the nucleation rate  $B$ , to enhance product quality. In this study we prefer specific objectives, which allows to maximize the crystal mass produced in a given size range  $[L_1, L_2]$ . We present results obtained via program (36), which we compare to one of the non-specific objectives  $d_{43}$ . The simulation study is based on experimental conditions for a laboratory size crystallizer available at the center *Rapsodee* at Ecole des Mines, Albi, which is shown in Figure 8. Experimental validation of the novel control strategies obtained in our simulation results is currently under investigation, and experiments were previously used to identify the cooling/heating system of the crystallizer.

---

**Algorithm 1.** Specific maximization of crystal mass
 

---

- 1: **Pose problem.** Select a specific range  $[L_1, L_2]$  in which the bulk of crystal mass is desired.
  - 2: **Define target.** Specify target crystal size distribution  $n_{\text{target}}(L)$  which fits the chosen interval  $[L_1, L_2]$ . Normalize to have  $\int_0^\infty n_{\text{target}}(L)L^3 dL = 1$ .
  - 3: **Optimize.** Select the relevant number of moments  $N$  and solve program (36). The solution is  $(T_{\text{sp}}^*, q_{\text{H}_2\text{O}}^*, p^*)$ .
  - 4: **Maxent reconstruction.** Estimate the optimal seed  $n_0(L)^*$  using maximum entropy moment reconstruction (37) from the optimal moments  $p^* = (\mu_0^*, \dots, \mu_N^*)$ .
  - 5: **Simulate.** Run the full population dynamic model to validate the results, using  $n_0^*(L)$  as seed and  $u_1^* = T_{\text{sp}}^*$ ,  $u_2^* = q_{\text{H}_2\text{O}}^*$  as controls.
  - 6: **Evaluate.** If the mismatch between full model and moment model is significant, increase number  $N$  of relevant moments and go back to step 3. Otherwise stop.
- 

## 4.1 Algorithm

We have used the following overall scheme:

The target CSD  $n_{\text{target}}(L)$  required for the specific optimization program (36) can be chosen in various ways. It is possible to choose a Gaussian distribution centered at  $(L_1 + L_2)/2$  such that 90% of its surface is within  $[L_1, L_2]$ , and normalized to give a unit integral. In our testing we have used  $\sigma = 0.4 \cdot 10^{-4}$ . For the specific interval  $[L_1, L_2] = [130 \mu\text{m}, 330 \mu\text{m}]$  used in our study we have also used a distribution of the form

$$w(L) = \begin{cases} (5000(L - \theta))^5 \exp(-(5000(L - \theta))^5), & L \geq \theta \\ 0 & L < \theta \end{cases}$$

where  $\theta = 1.371 \cdot 10^{-5}$ , normalized to give  $n_{\text{target}}(L) = w(L) / \int_0^\infty w(L')L'^3 dL'$  will do.

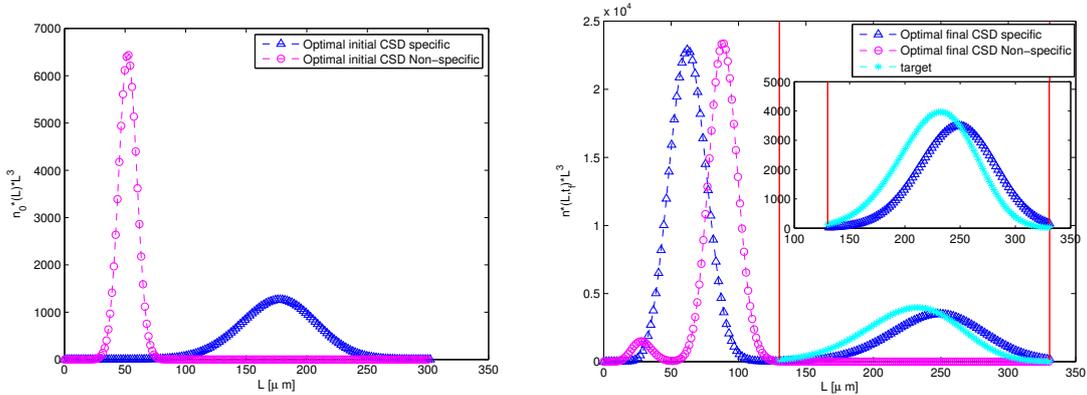


FIGURE 2: Left image shows  $n_0^*(L)L^3$  specific (blue) and non-specific (magenta), both estimated via MAXENT from optimal moments  $\mu_0^*(0), \dots, \mu_N^*(0)$ . Right image shows the corresponding  $n^*(L, t_f)L^3$  for specific (blue) and non-specific (magenta) obtained via (36). The target is shown in cyan. The target range bounds  $L_1, L_2$  are shown in red.

We have compared the two scenarios by integrating  $L^3 n(L, t_f)$  over the target size range  $[L_1, L_2]$ . The results are shown in Table 6 and corroborate the visual result of Figure 2. Notice

that the scaled target and the optimal solution of (36) for the specific criterion have the same crystal mass on  $[0, \infty)$  by construction, but a slight difference occurs on  $[L_1, L_2]$ .

Final crystal mass in $[L_1, L_2]$	Expression	Value
Specific criterion	$\rho k_v V(t_f) \int_{L_1}^{L_2} n^*(L, t_f) L^3 dL$	2.29 kg
Scaled target	$\rho k_v V(t_f) \int_{L_1}^{L_2} (\mu_3(t_f)^* n_{\text{target}}(L)) L^3 dL$	2.80 kg
Non-specific criterion	$\rho k_v V(t_f) \int_{L_1}^{L_2} n^*(L, t_f) L^3 dL$	0.0 kg

TABLE 6: Final crystal mass in  $[L_1, L_2]$  of case of specific criterion, scaled target and non-specific criterion

In Figures 3 we present the optimal regulation of set-point temperature and feed rate. For the specific criterion, set-point temperature decrease until 0.2 h, keeps an almost constant level for approximately 2 h, and then decrease after 2.5 h with a slight rebound in the end. In contrast the non-specific case shows a mildly increasing set-point temperature during 2.5 h, followed by a rapid decrease toward the end.

In the same figure, specific and non-specific optimal feed rate are displayed. For the specific criterion the rate increases steadily from the beginning, whereas the non-specific criterion wants a strong rate for a short period of time, followed by an almost constant rate till the end.

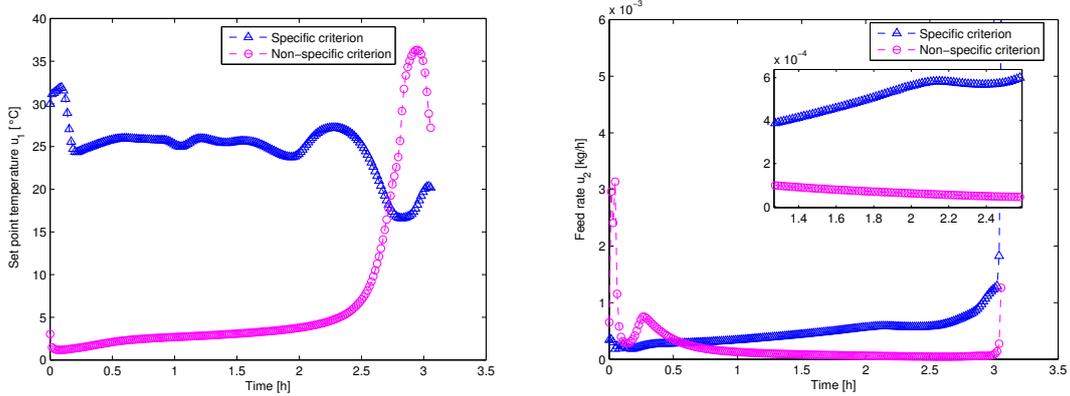


FIGURE 3: Optimal set-point temperature profile  $u_1^* = T_{sp}^*$  (left), and optimal feed profile  $u_2^* = q_{H_2O}^*$  (right). Specific criterion in blue, non-specific in magenta. Final time  $t_f$  was fixed.

In Figures 4, 5 we present the profile of growth rate, nucleation rate, sursaturation and temperature of the crystallizer. Figures 6, 7 present the profile of mass of solvent and mass of solid which are more important in case of specific criterion. The volume profiles show that the crystallizer is entirely filled in the case of the specific criterion, while the crystallizer is not entirely filled for  $d_{43}$ . The profile of the weighted mean size diameter over time shows a converging behavior in the end.

## 4.2 Method

For our testing we have used the solver ACADO [24] based on a semi-direct single or multiple-shooting strategy, including automatic differentiation, based on the semi-direct multiple-shooting

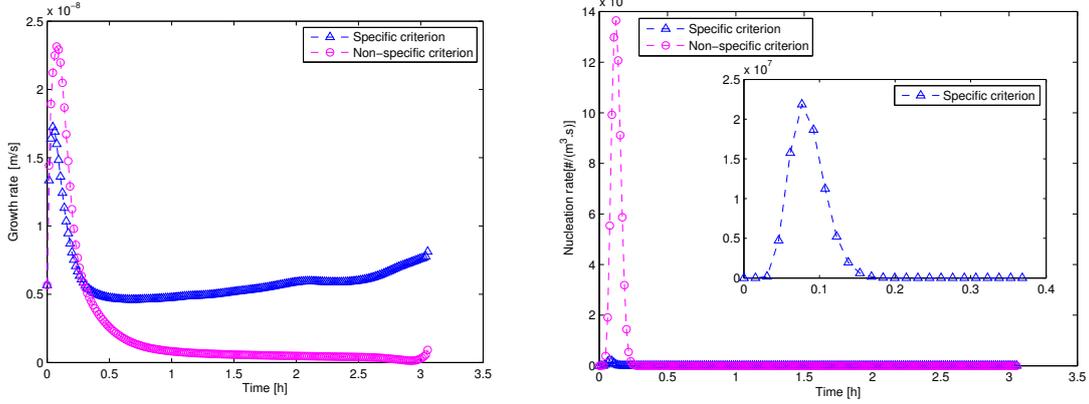


FIGURE 4: Evolution of growth rate  $G$  (left) and nucleation rate  $B$  (right). Specific (blue) and non-specific criterion (magenta).

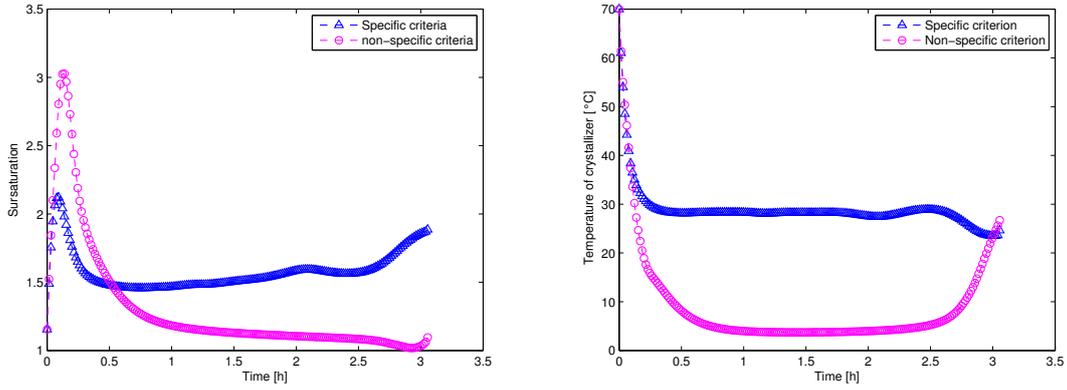


FIGURE 5: Evolution of sursaturation  $\frac{c_\alpha}{c_{\alpha,sat}}$  (left) and temperature of crystallizer (right). Specific criterion (blue), non-specific criterion (magenta).

algorithm of Bock and Pitt [25]. ACADO is a self-contained public domain software environment written in C++ for automatic control and dynamic optimization.

Alternatively, we also used the solver PSOPT [26], which is a public domain extension of the NLP-solver IPOPT [27] or SNOPT [28] and is based on pseudospectral optimization which uses Legendre or Cheybyshev polynomials and discretization based on Gauss-Lobatto nodes.

A difficulty with both solvers is the strong dependence of convergence and solutions on the initial guess, as must be expected in a local optimization context. Our testing shows that it is mandatory to have a simulated study  $(T_{sp}^0, q_{\text{H}_2\text{O}}^0, p^0)$  available to start the optimization. This initial guess may use parameters from a previous optimization study, which give already a decent cost in the present study. Homotopy techniques, using for instance  $t_f$  as a parameter, have to be used.

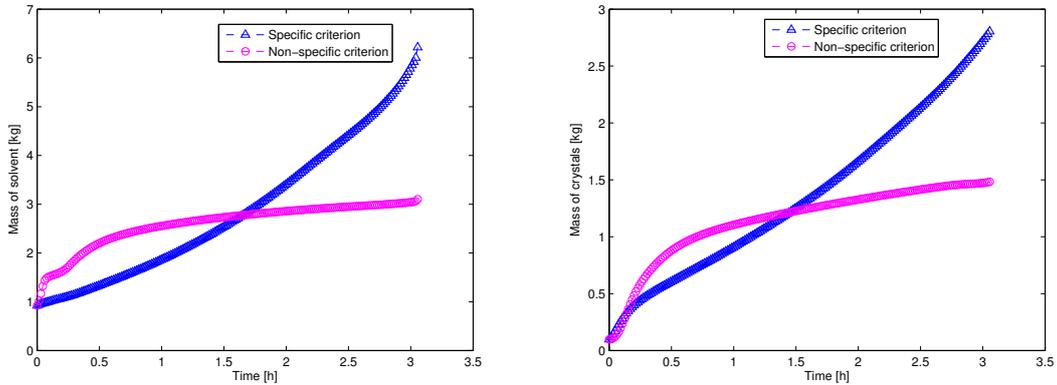


FIGURE 6: Evolution of total mass of solvent  $m_{H_2O}$  (left) and of total crystal mass (or solid)  $m_{cry}$  (right). Specific criterion (blue), non-specific criterion (magenta).

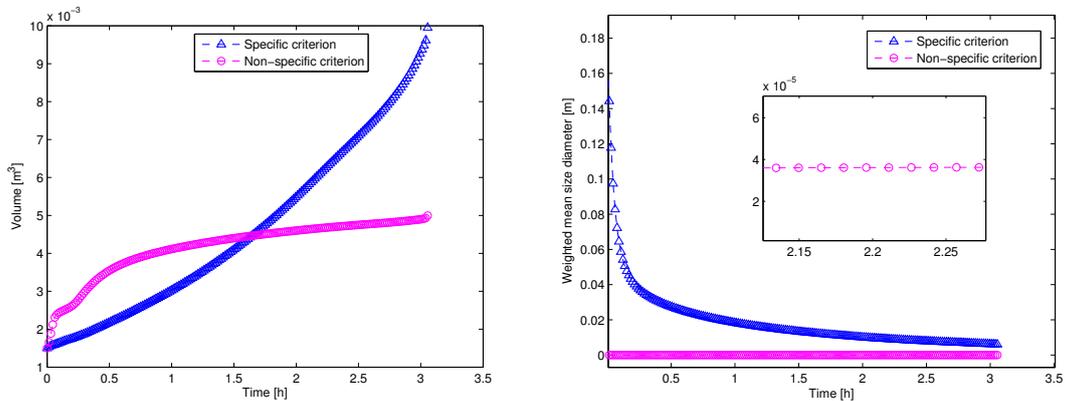


FIGURE 7: Evolution of volume (left) and weighted mean size diameter (right). Specific criterion (blue), non-specific criterion (magenta). Surprisingly, in the nonspecific case the optimal scenario decides to not fill the container entirely.

## 5 Conclusion

The use of optimal control techniques based on mathematical modeling to enhance product quality in crystallization was discussed. For solvated crystallization of  $\alpha$ -lactose monohydrate we were able to show that the crystal mass produced in a specific size range may be substantially increased over standard approaches if optimization is used. Due to the large size of the PDE-based problem, optimization was based on a reduced model for control obtained via the moment approach.

## References

- [1] J.W. Mullin, J. Nyvlt. Programmed cooling of batch crystallizers. Chemical Engineering Science, 26, 369377, 1971.

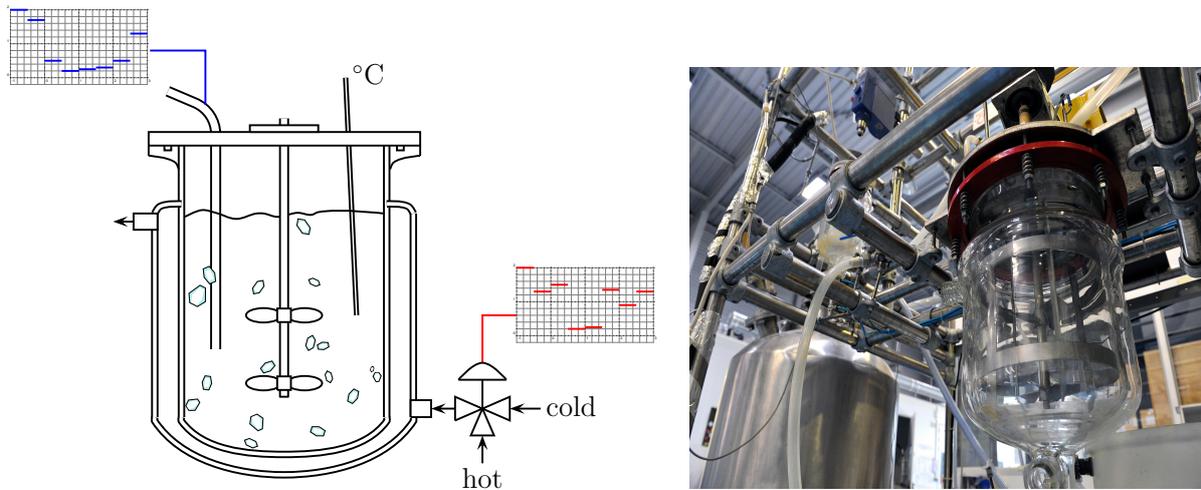


FIGURE 8: 10L crystallizer available at laboratory Rapsodee of Ecole des Mines d'Albi on which simulations are based.

- [2] A.Mersmann : Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [3] A. Randolph, M. A. Larson. Theorie of particulate processes, Academic Press Inc, San Diego, CA, Second Edition., 1988
- [4] James B. Rawling, Walter R. Witkowski and John W.Eaton. Modeling and control of crystallizers, Powder technology, volume 6, 1992.
- [5] S. Rohani. The dynamic study and control of crystal size distribution (CSD) in Kcl crystallizer. The canadian journal of chemical engineering, volume 64, 1986.
- [6] G.P. Zhang and S. Rohani. Online optimal control of a seeded batch cooling crystallizer. Chemical Engineering Science, 58, 18871896, 2003.
- [7] Q. Hu, S.Rohani, D.X. Wang, A. Jutan. Optimal control of a batch cooling seeded crystallizer, Powder technology, volume 7, 2005.
- [8] J. P. Corriou, S.Rohani. A New Look at Optimal Control of a Batch Crystallizer. American Institute of Chemical Engineers, volume 54, 2008.
- [9] M. Sheikhzadeh, M. Trifkovic, S. Rohani. Real-time optimal control of an anti-solvent isothermal semi-batch crystallization process. Chemical Engineering Science, 63 829839, 2008.
- [10] A.G. Jones. Optimal operation of a batch cooling crystallizer. Chemical Engineering Science, 29, 10751087, 1974.
- [11] J. B. Rawlings, W. R. Witkowski, J. W. Easton. Modelling and control of crystallizers. Powder technology, 69, 39, 1992.
- [12] J. A. Thurlby, O. Sitnal. Lactose crystallization: Investigation of some process alternatives. Journal of food science, volume 41, 1976.

- [13] J. Bronlund. The modelling of caking in bulk lactose. PhD Thesis, Massey University, 214, 1997.
- [14] B. Butler. Modelling industrial of lactose cristallization. PhD Thesis, University of Queensland, 245, 1998.
- [15] T. D. Dincer. Mechanisms of lactose cristallization. PhD Thesis, School of applied chemistry, 197, 2000.
- [16] Y. Shi, B. Liang, R.W. Hartel. Isothermal crystallization of alpha-lactose monohydrate in a continuous cooling crystallizer, *Journal of Food Science*, volume 55, 1990.
- [17] J. Mcleod. Nucleation and growth of Alpha lactose Monohydrate PhD Thesis, Massey University, volume 220, 2007.
- [18] A. Mimouni. Cristallisation du Lactose et apaississement dans les Lactosérums concentrés, PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, 2007.
- [19] P. L. H. McSweeney, P. F. Fox. *Advanced Dairy Chemistry Volume 3: Lactose, Water, Salts and Minor Constituents*, Third Edition. University College, Cork, Ireland, 2009.
- [20] A. Mimouni, P. Schuck, S. Bouhallab. Isothermal batch crystallisation of alpha-lactose: A kinetic model combining mutarotation, nucleation and growth steps, *International Dairy Journal*, volume 8, 2009.
- [21] G.Gernigon. Modélisation de la cinétique de cristallisation du lactose en solution-modèles-application à la transformation des lactosérums de mozerella, PhD Thesis, 2012.
- [22] J.B. Borwein, A. S. Lewis On the convergence of moment problems, *American Mathematical Society*, Volume 23, Number 1 , May 1991.
- [23] J.B. Borwein, A. S. Lewis, M .N. Limber, D. Noll Maximum entropy reconstruction using derivative information part 2: computational results, *Numerische Mathematik*, Volume 14,May 1995.
- [24] D. Ariens, B. Houska, H.J. Ferreau. *ACADO Toolkit User's Manual*. <http://www.acadotoolkit.org>., 2010.
- [25] H.G. Bock, K.J. Pitt. A multiple shooting algorithm for direct solution of optimal control problems. *Proc 9<sup>th</sup> IFAC World Congress, Budapest*, pp. 243 – 247. Pergamon Press, 1984.
- [26] <http://www.psopt.org/Home>
- [27] A. Wächter and L. T. Biegler. On the Implementation of a Primal-Dual Interior Point Filter Line Search Algorithm for Large-Scale Nonlinear Programming. *Mathematical Programming*, 2006. <https://projects.coin-or.org/Ipopt>.
- [28] P. E. Gill, Walter Murray, and M. A. Saunders. SNOPT: An SQP algorithm for Large-Scale Constrained Optimization. *SIAM Review*, 47(1), 2001. [http://www.sbsi-sol-optimize.com/asp/sol product snopt.htm](http://www.sbsi-sol-optimize.com/asp/sol_product_snopt.htm).

- 
- [29] Unit operations in food processing  
<http://www.nzifst.org.nz/unitoperations/conteqseparation10.htm>

## 4.2 Problèmes de contrôle complémentaires

### 4.2.1 Introduction

Dans cette section, nous présentons une étude de contrôle du processus de cristallisation de  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi continu. Le modèle est décrit dans la section 4.1 de ce chapitre. Cette étude a pour objectif d'étudier différentes stratégies de régulation de température et de débit d'alimentation durant le processus. Au début du processus, le cristalliseur est rempli jusqu'à 1,5 L, une masse de 100g est ajoutée, la distribution de taille de ces particules est identique à celle de la publication précédente, la température du cristalliseur au début de processus vaut 70 °C, la température de la double enveloppe 20 °C, la température de référence 25 °C et la température d'alimentation 70 °C.

### 4.2.2 Étude de l'influence de la température et du débit d'alimentation

#### *Stratégies de régulation*

Dans cette section, on étudie différentes stratégies de régulation de température et de débit d'alimentation. L'idée d'application de ces stratégies est basée sur les différentes configurations de refroidissement étudiées par le groupe de Rohani (HU, ROHANI et JUTAN, 2005; HU, ROHANI, WANG et al., 2005) pour la cristallisation du sulfate d'ammonium. Ces stratégies sont :

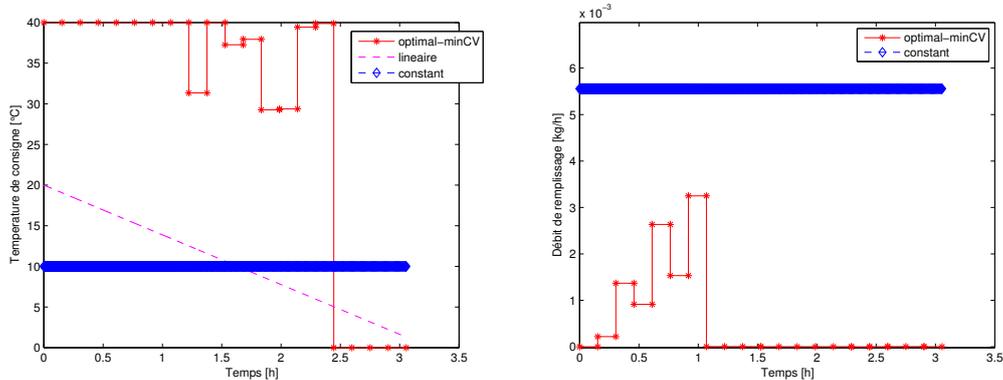
- Stratégie 1 : On fixe la température de consigne  $T_{sp}$  à 10 °C et le débit d'eau à 0,0056 kg/h. Cette configuration est identifiée par le terme « constant » dans les figures.
- Stratégie 2 : On fixe la valeur du débit d'eau à 0,0056 kg/h. La température de consigne commence à  $T_{sp} = 10$  °C et décroît linéairement pour  $t$  supérieur à 0 (sachant que  $\frac{dT_{sp}}{dt} = -0.0017$  °C/s). Cette configuration est appelée « linéaire » dans les figures.
- Stratégie 3 : On contrôle la température de consigne  $u_1 = T_{sp}$  et le débit d'eau  $u_2 = q_{H_2O}$  avec l'objectif de minimisation du coefficient de variation de distribution de taille en volume finale. L'objectif de cette stratégie est de trouver les profils de température de consigne et le profil de remplissage qui permettent d'obtenir une distribution de taille la plus étroite possible.

Dans un second temps, les densités de population complètes ont été recalculées par la résolution du bilan de population complet couplé aux équations de bilans de matière et d'énergie en utilisant le profil optimal. Pour cela, on ré-injecte les valeurs optimales de contrôle pour la construction de la densité de population au cours du temps.

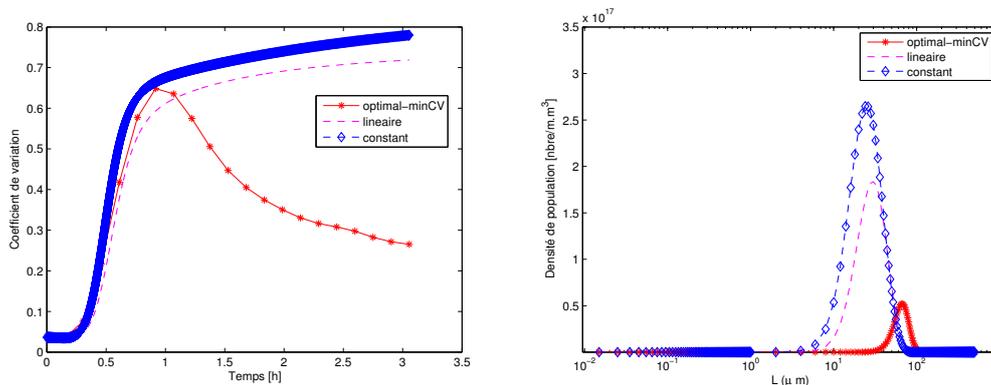
## Étude des différentes stratégies

Pour le problème de contrôle optimal décrit dans la troisième stratégie, nous étudions la minimisation du coefficient de variation de la distribution de taille finale en volume  $CV = \sqrt{\frac{\mu_3 \mu_5}{\mu_4^2}} - 1$ . Dans cette stratégie, le temps final  $t_f$  est fixé à 11000 s et les contraintes s'écrivent sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dynamique de processus} \\ 0 \leq V(t) \leq V_{\max} = 10 \text{ L} \\ 0 \leq T(t) \leq 70 \text{ }^\circ\text{C} \\ c_\alpha(t) \geq c_{\alpha,\text{sat}}(T(t)) \\ 0 \leq T_{\text{consigne}}(t) \leq 40 \text{ }^\circ\text{C} \\ 0 \leq q_{\text{H}_2\text{O}}(t) \leq 0.1 \text{ kg/h} \end{array} \right. \quad (4.2.1)$$

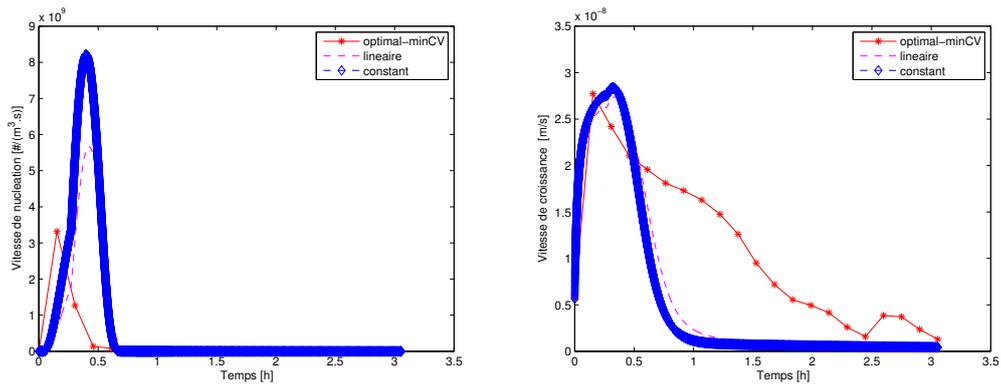


**Fig. 4.1:** Profils variables de contrôle : La température de consigne et le débit de remplissage pour la minimisation du coefficient de variation

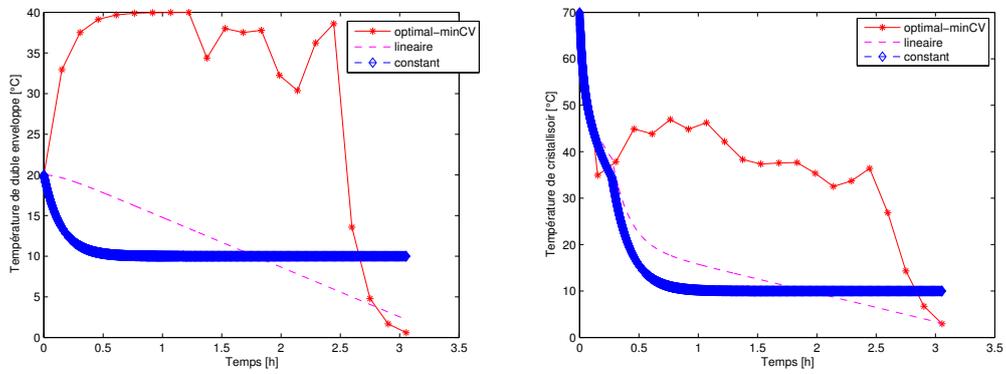


**Fig. 4.2:** Profils du coefficient de variation  $CV$  de la distribution en volume au temps final et les densités de population correspondantes pour les différentes stratégies.

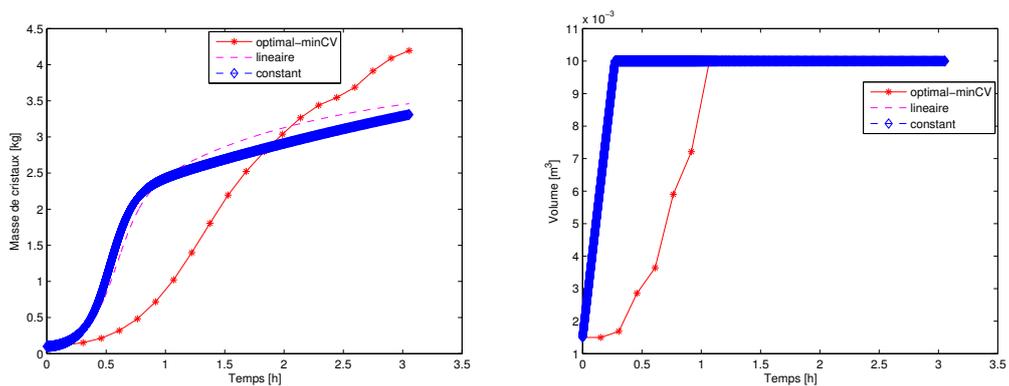
Les résultats obtenus avec la régulation optimale de la température de consigne et du débit d'eau sont présentés dans les figures 4.1 à 4.7. Ces résultats sont comparés à



**Fig. 4.3:** Profils de vitesses de nucléation et de croissance correspondant aux contrôles appliqués.

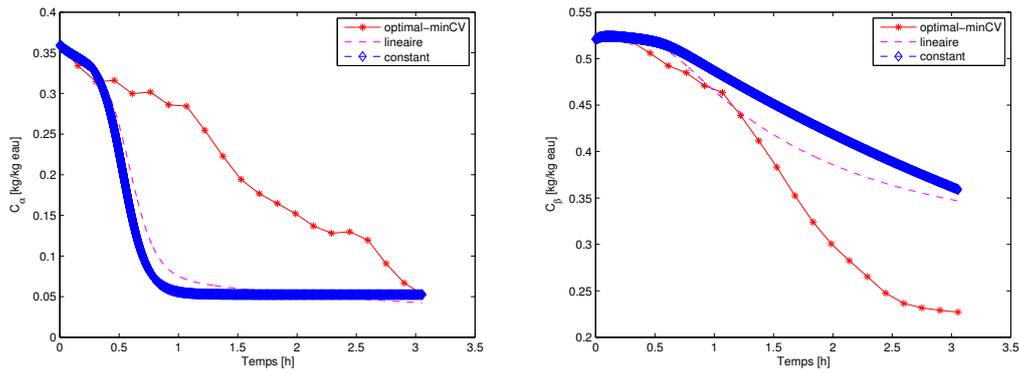


**Fig. 4.4:** Profils de température de la double enveloppe et température de cristalliseur correspondant aux contrôles appliqués.



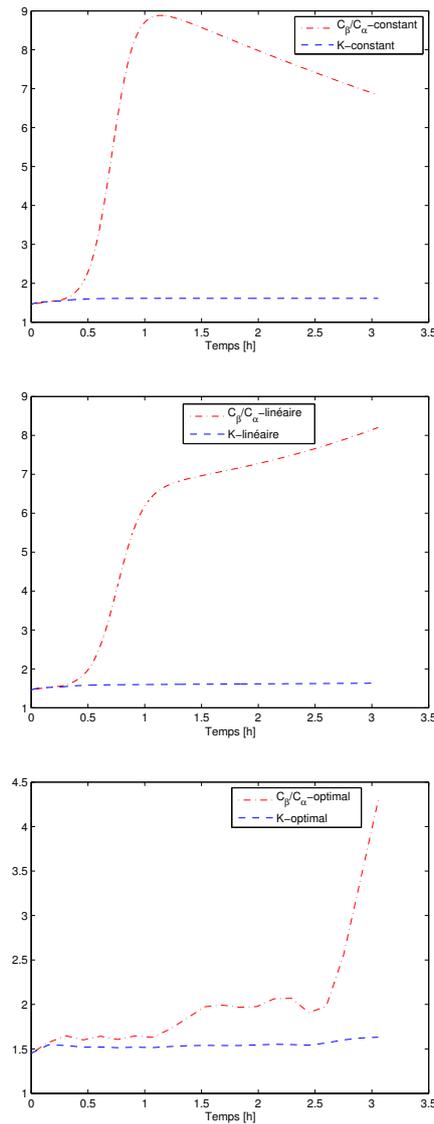
**Fig. 4.5:** Profils de masse de cristaux et de volume correspondant aux contrôles appliqués.

ceux obtenus avec les autres configurations (constant et linéaire). La figure 4.1, montre



**Fig. 4.6:** Profils de concentration de  $C_\alpha$  et  $C_\beta$  correspondant aux contrôles appliqués.

les profils optimaux des deux contrôles permettant la minimisation du coefficient de variation de la distribution de taille finale. À ces profils optimaux correspondent des variations de volume de solution, de température et de vitesses de nucléation et de croissance. La figure 4.2 montre le coefficient de variation et les densités de population finales. Dans le profil de température, on constate quatre phases distinctes (figure 4.1). Durant une première phase (entre 0 et 20 *min*), la température de consigne est constante et égale à 40 °C (température maximale choisie) et le débit d'alimentation est nul. La température de la double enveloppe augmente à 33 °C environ et celle du cristalliseur diminue à 35 °C. Dans cette stratégie, la vitesse de cristallisation est maximale en fin de cette première période (de l'ordre de  $3 \times 10^9$  nbr/ $m^3/s$ ). Elle est trois fois plus faible que celles observées pour les deux autres stratégies (Figure 4.3). La deuxième phase (entre 20 *min* et 1,5 *h*) se distingue de la première par un débit d'alimentation non nul : la température de consigne est identique. Le débit augmente linéairement jusqu'à 1,5 *h*. La température du cristalliseur correspondante est de l'ordre de 45 °C. Dans le cas des stratégies 1 et 2, la nucléation est plus massive et se produit sur un temps plus long (durant les 40 premières minutes du processus). Au delà de 30 *min*, pour les stratégies 1 et 2, la vitesse de croissance diminue ensuite plus rapidement due à la rapide diminution de la concentration  $C_\alpha$  (figure 4.6). En effet, la nucléation massive observée durant ces deux stratégies a permis de créer un nombre de cristaux important qui consomment plus rapidement la sursaturation entraînant ainsi une augmentation rapide de la masse de cristaux (figure 4.5) contrairement à la stratégie 3 (à 1 *h* 0,7 *kg* contre 2,5 *kg*). Dans une troisième phase (entre 1 et 2,5 *h*), la température de consigne diminue de manière saccadée (température minimale 30 °C et température maximale 38 °C). La température de suspension diminue progressivement de 45 à 35 °C sur cette période. Cette diminution modérée de température en comparaison avec les stratégies 1 et 2 permet de compenser légèrement la baisse de sursaturation et de ralentir la diminution de la vitesse de croissance. La masse de cristaux croît rapidement entre 1 et 2,5 *h* (de 0,7 à 3,7 *kg*). Pour les stratégies 1 et 2, les masses de cristaux sont comparables. La vitesse de croissance massique ralentit. A 2,5 *h*, quelle que soit la stratégie, les vitesses de croissance sont très faibles (1 à  $3 \times 10^{-9}$  *m/s*). Au delà de 2,5 *h* (quatrième phase), la température de consigne chute très rapidement (de 38 à 1 °C) conduisant à une



**Fig. 4.7:** Profils de concentration de  $\frac{C_\beta}{C_\alpha}$  et  $K (= \frac{C_\beta}{C_\alpha}$  à l'équilibre) correspondant aux contrôles appliqués.

diminution rapide de la température de la suspension (de 35 à 3 °C) et une légère ré-augmentation de la vitesse de croissance. La croissance massique reste identique à la phase 2. Si on observe l'évolution des concentrations  $C_\alpha$  et  $C_\beta$ , on peut voir que les profils de concentration en  $C_\alpha$  et en  $C_\beta$ , dans le cas de la stratégie 3 sont différents des profils obtenus avec les stratégies 1 et 2. Dans le cas des stratégies 1 et 2, la concentration en  $C_\alpha$  diminue très rapidement alors que la concentration en  $C_\beta$  diminue très lentement (figure 4.6). Un comportement inverse est observé dans le cas de la stratégie 3 : diminution lente de  $C_\alpha$  et diminution rapide de  $C_\beta$ . Si on compare le rapport  $\frac{C_\beta}{C_\alpha}$  à la constante d'équilibre  $K (= \frac{C_\beta}{C_\alpha}$  à l'équilibre) pour les

---

trois stratégies, on peut remarquer qu'avec la stratégie 3, le rapport  $\frac{C_\beta}{C_\alpha}$  est proche la constante d'équilibre excepté au-delà de 2,5 h lors de la diminution rapide de la température. Dans le cas de la stratégie 1, la masse de cristaux augmente du fait de la diminution de la concentration en  $C_\beta$ .

Nous avons obtenu dans la stratégie 3 de minimisation du coefficient de variation une distribution la plus étroite entre les différentes stratégies. Nous présentons dans le tableau 4.1 les valeurs du  $CV$  pour les différentes stratégies au temps final.

Stratégie	Valeur
Stratégie 1	0,78
Stratégie 2	0,71
Stratégie 3 : <i>min CV</i>	0,26

**Tab. 4.1:** Valeurs du coefficient de variation  $CV$  pour les différentes stratégies au temps final

### Résumé

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle mathématique de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi-continu. Ensuite, nous avons étudié plusieurs problèmes de contrôle optimal de processus. La résolution numérique de ces problèmes est réalisée grâce aux solveurs de contrôle optimal : ACADO et PSOPT. Dans cette étude, nous avons utilisé une technique de reconstruction de distribution de taille de particules basée sur la méthode de maximum d'entropie.

# Conclusion générale

---

La cristallisation est une opération qui intervient dans plusieurs domaines industriels (pharmacie, agro-alimentaire, chimie fine, ...). A côté de l'étude expérimentale de cette opération, sa modélisation mathématique (théorique et numérique) et son contrôle sont devenus primordiaux afin d'obtenir des produits aptes à satisfaire les besoins de l'industrie.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté la modélisation mathématique d'un point de vue général. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la modélisation d'une opération de cristallisation afin de disposer des bases d'obtention d'un modèle mathématique fiable représentant l'ensemble des processus se déroulant dans le cristalliseur. Un modèle de cristallisation est composé d'un ensemble d'équations algébriques, d'une équation aux dérivées partielles et d'équations différentielles ordinaires. Les équations algébriques décrivent la thermodynamique (solubilité) et les cinétiques mises en jeu comme la croissance et la nucléation, l'équation aux dérivées partielles le bilan de population des cristaux et les équations différentielles ordinaires les bilans de matière et d'énergie. Cette présentation de la modélisation a été suivie d'une étude bibliographique des méthodes numériques utilisées dans la simulation numérique des modèles des processus de cristallisation. Dans les trois dernières sections du chapitre, nous avons présenté le contexte et le positionnement de la problématique de la modélisation de la cristallisation en mode continu avec dissolution des fines et classification du produit (chapitre 2), la modélisation de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté (chapitre 3) et le contrôle optimal de la cristallisation en mode semi-continu (chapitre 4).

Dans la littérature, l'étude mathématique théorique de la cristallisation était limitée à des modèles simples comme le travail traité par Qamar (S. QAMAR, 2007-2008) qui a étudié l'existence et l'unicité locale de solution de modèle de cristalliseur discontinu (ou fermé) en utilisant les transformées de Laplace et les moments. La partie d'étude mathématique de nos travaux se focalise sur deux modèles complexes non traités avant :

- Le modèle mathématique de la cristallisation du KCl avec dissolution des fines et classification du produit en mode continu en tenant compte de phénomènes de nucléation, de croissance et de brisure. Ce modèle est décrit par une équation aux dérivées partielles hyperbolique (bilan de population avec le terme de brisure) couplée avec une équation intégral-différentielle (bilan de matière).

- 
- Le modèle mathématique pour la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi-continu en tenant compte de phénomènes de nucléation, de croissance, de brisure et de mutarotation (un équilibre réactionnel réversible qui décrit l'échange entre deux formes de lactose : le  $\alpha$ -lactose et le  $\beta$ -lactose). Ce modèle est décrit par une équation aux dérivées partielles hyperbolique (pour le bilan de population avec le terme de brisure) couplée avec cinq équations intégral-différentielles (bilan d'énergie et bilans de matière sur le  $\alpha$ -lactose, le  $\beta$ -lactose et le solvant).

Le deuxième chapitre de ce manuscrit porte sur deux parties : une partie mathématique théorique et une partie mathématique numérique. Dans la partie mathématique théorique, nous avons effectué une présentation de la modélisation mathématique de la cristallisation du KCl avec dissolution des fines et classification du produit en mode continu. Les phénomènes considérés étaient la nucléation, la croissance et la brisure. Le modèle complexe de ce processus est décrit par une équation aux dérivées partielles hyperbolique qui décrit le bilan de population des cristaux couplée avec une équation intégral-différentielle qui décrit le bilan de matière. Ensuite, une démonstration de l'existence et de l'unicité de solution de modèle non linéaire de processus a été faite. L'originalité de cette preuve est l'application de la théorie des courbes caractéristiques et du principe du point fixe de Banach sur une équation aux dérivées partielles couplée avec une équation intégral-différentielle. Dans la partie mathématique numérique, une simulation du processus en régime permanent et en régime transitoire a été faite. Les méthodes numériques utilisées sont la méthode des différences finies et la méthode des moments. Pour le régime permanent, une comparaison entre la solution numérique et la solution analytique du modèle montre un bon accord. Cet accord entre la solution analytique et la solution numérique montre une validation du modèle qui décrit le processus réel. Il montre aussi une bonne approximation grâce aux méthodes numériques utilisées malgré la non linéarité des équations simulées numériquement.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié un deuxième mode de fonctionnement de cristallisation : le mode semi-continu. Nous avons développé un modèle mathématique pour la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en tenant compte du phénomène de mutarotation du lactose en solution. Le modèle qui décrit le processus se base sur des équations algébriques décrivant les cinétiques mises en jeu, une équation aux dérivées partielles donnant le bilan de population des cristaux et des équations intégral-différentielles pour le bilan d'énergie et les bilans de matière sur le  $\alpha$ -lactose, le  $\beta$ -lactose et le solvant. Nous avons ensuite prouvé l'existence et l'unicité globale de la solution du modèle établi en utilisant les courbes caractéristiques et le principe du point fixe de Banach. L'originalité dans cette étude est l'utilisation du principe du point fixe sur un modèle avec variation du volume en fonction du temps (mode semi-continu) en tenant compte des conditions physiques du déroulement du processus.

Dans le quatrième chapitre, nous avons effectué une étude de contrôle de la cristallisation du  $\alpha$ -lactose afin de produire une masse voulue dans un intervalle de taille donné. Des cinétiques de nucléation et de croissance de la littérature ont été utilisées. Nous avons proposé une technique de reconstruction de distribution de taille de

particules dont la base est la méthode du maximum d'entropie. Dans la résolution numérique de problèmes de contrôle optimal, les solveurs ACADO et PSOPT ont été utilisés. Le solveur ACADO utilise les méthodes numériques « tir-simple » et « multi-tirs » alors que le solveur PSOPT se base sur la méthode directe de collocation. Pour utiliser ces deux logiciels, nous avons transformé l'équation aux dérivées partielles à un système d'équations différentielles ordinaires grâce aux moments. Grâce à cette résolution, nous avons obtenu les profils optimaux de température de consigne et de débit d'alimentation du cristalliseur.

Dans une deuxième étude de contrôle de processus, nous avons présenté une comparaison entre différentes stratégies de régulation de température afin d'obtenir une distribution de taille la plus étroite possible.

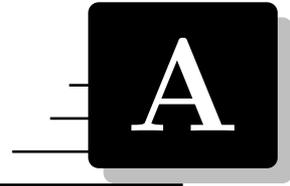
Les nouveautés dans ces études de contrôle sont :

- L'application d'approche maximum d'entropie dans la construction de distribution de taille de cristaux en connaissant ses moments.
- La formulation du modèle de cristallisation est décrit par une équation aux dérivées partielles couplée avec plusieurs équations integro-différentielles non-linéaires afin de le résoudre numériquement un problème de contrôle de ce modèle avec ces logiciels.

A ce travail, nous envisageons deux types de perspectives : perspectives expérimentales et perspectives théoriques :

- Pour les perspectives expérimentales, il serait intéressant de déterminer les vitesses de nucléation (primaire et secondaire) et de croissance dans un cristalliseur de laboratoire afin de pouvoir tester expérimentalement les stratégies de contrôle calculées. Ce travail a été commencé et quelques résultats sont présentés en annexe. Par ailleurs, nous souhaitons utiliser les logiciels de contrôle optimal pour résoudre numériquement le modèle avec la variation de température de la double enveloppe dans les deux phases de chauffage et de refroidissement.
- Pour les perspectives théoriques, nous envisageons l'ajout du phénomène d'agglomération au modèle de cristallisation avec dissolution des fines et classification de produit en mode continu pour étudier l'existence et l'unicité globale de la solution. L'ajout d'un terme d'agglomération rend l'application de la théorie du point fixe difficile pour étudier l'existence et l'unicité du modèle. Pour cela, nous souhaitons appliquer la théorie de semi-groupe. Cette théorie est utilisée dans le domaine de population des individus. Pour de plus amples détails sur l'application de cette théorie, on peut citer les références suivantes : Laurençot (LAURENÇOT et WALKER, 2008) et Simonett (SIMONETT et WALKER, 2000).





---

# Identification de cinétiques de cristallisation de $\alpha$ -lactose monohydraté

---

## Sommaire

---

<b>A.1 Introduction</b> . . . . .	<b>133</b>
<b>A.2 Description des essais expérimentaux</b> . . . . .	<b>133</b>
<b>A.3 Identification des paramètres de nucléation et de croissance</b> . . . . .	<b>135</b>

---

## A.1 Introduction

L'objectif principal de cette annexe est l'identification des paramètres de lois cinétiques de nucléation et de croissance pour une cristallisation en mode discontinu du  $\alpha$ -lactose monohydraté. Le modèle utilisé est détaillé dans le chapitre 3 en mode discontinu. Dans la première partie, nous commençons par la description des essais expérimentaux. Ces essais ont été réalisés au centre RAPSODEE. Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats d'identification en utilisant ces données expérimentales dans le cas d'une cristallisation sans ensemencement en vue de déterminer les paramètres de lois de vitesses de nucléation et de croissance.

## A.2 Description des essais expérimentaux

### A.2.1 Matériel utilisé

Le dispositif expérimental comporte un cristalliseur de 10 litres muni de quatre contre-pâles, d'un agitateur et d'une sonde de température. La température dans

le cristalliseur est contrôlée grâce à un fluide circulant dans la double enveloppe du cristalliseur. La température de ce fluide est réglée par un bain thermostaté.

La concentration en lactose total (fraction massique en lactose hydraté) est mesurée par réfractométrie (réfractomètre Leica *AR600*). Les concentrations en  $\alpha$  et  $\beta$  lactose sont calculées à partir du pouvoir rotatoire de la solution mesuré par polarimétrie (polarimètre Perkin Elmer 341) et de la concentration totale en lactose. En effet, le pouvoir rotatoire d'une solution est lié par la loi de Biot à la concentration et au pouvoir rotatoire spécifique de la molécule  $X$  :

$$[X_{\text{spécifique}}] = \frac{[X_{\text{Angle}}]}{LC}, \quad (\text{A.2.1})$$

avec  $[\text{Angle}]$  le pouvoir rotatoire de la solution,  $L$  longueur du tube du polarimètre ( $= 1dm$ ),  $C$  concentration en  $g/mL$ . Pour le calcul, on prendra une concentration en  $g$  anhydre/ $g$  solution. On suppose que  $1 ml$  de solution correspond à  $1g$  de solution. On néglige la correction avec la masse volumique. Dans le cas d'une solution de lactose, on a :

$$[\text{Angle}] = L ([\text{Angle } \alpha]_{\text{spécifique}} C_{\alpha} + [\text{Angle } \beta]_{\text{spécifique}} C_{\beta}), \quad (\text{A.2.2})$$

$$C = C_{\alpha} + C_{\beta}. \quad (\text{A.2.3})$$

On obtient alors :

$$C_{\alpha} = \frac{\frac{[\text{Angle}]}{L} - C[\text{Angle } \beta]_{\text{spécifique}}}{[\text{Angle } \alpha]_{\text{spécifique}} - [\text{Angle } \beta]_{\text{spécifique}}}, \quad (\text{A.2.4})$$

$$C_{\beta} = C - C_{\alpha}. \quad (\text{A.2.5})$$

Ces mesures sont effectuées sur la solution. La distribution de taille des particules est mesurée par granulométrie laser (MasterSizer Malvern 3000).

Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau [A.1](#).

Quantité	symbole	valeur	unité
Temperature de référence	$T_{\text{ref}}$	25	$^{\circ}C$
Volume	$V$	0.01	$m^3$
Concentration initiale	$c_0$	0.88	$kg/kg$ eau

**Tab. A.1:** Conditions opératoires.

## A.2.2 Mode opératoire de l'essai expérimental

C'est une cristallisation en batch sans ensemencement. L'objectif est le refroidissement rapide afin d'arriver à identifier les paramètres de nucléation primaire et de croissance.

### **Étape 1 : Préparation de la solution**

Cette étape consiste à dissoudre, dans une cuve de dissolution, 4,6696 kg de lactose hydraté dans 7 kg d'eau. Parallèlement à la phase initiale de dissolution, on refroidit le cristalliseur par l'intermédiaire du bain thermostaté en fixant la température de consigne à une valeur de 5 °C. Une fois cette température atteinte et la dissolution terminée, on peut passer à l'étape d'alimentation.

### **Étape 2 : Alimentation du cristalliseur**

Dans cette étape, on alimente le cristalliseur. Le temps de remplissage est de 5 minutes. Dans cette phase, le remplissage du cristalliseur est rapide et l'agitateur dans le cristalliseur est activé. Il reste à vérifier la régulation du bain thermostaté à la valeur de consigne précisée.

### **Étape 3 : Prélèvement et mesures**

Après le remplissage du cristalliseur, un premier prélèvement de solution est nécessaire pour mesurer la concentration en  $\alpha$ -lactose et en  $\beta$ -lactose. Après ce prélèvement initial, on mesure par des prélèvements successifs la concentration en lactose, en  $\alpha$ -lactose hydraté, la température du cristalliseur et la température de consigne.

## **A.3 Identification des paramètres de nucléation et de croissance**

Dans cette section, on étudie l'identification des paramètres des lois de nucléation et de croissance du  $\alpha$ -lactose monohydraté détaillé dans le chapitre 3 en mode discontinu. Dans le cas de notre expérience, il n'y a pas remplissage, donc le débit mentionné dans le modèle du chapitre 3 vaut 0 et le volume est constant.

La méthodologie utilisée, pour identifier les paramètres à partir des expériences réalisées, est de minimiser l'écart relatif sur les concentrations, les diamètres moyens et les distributions au temps final. Les vitesses de croissance et de nucléation sont données par :

- Vitesse de croissance :

$$G = k_g (c_\alpha - c_{\alpha,\text{sat}})^g, \quad (\text{A.3.1})$$

- Vitesse de nucléation primaire :

$$B_1 = k_b \exp \left( - \frac{B_0}{(T + 273.15)^3 \ln^2 \left( \frac{c_\alpha}{c_{\alpha,\text{sat}}} \right)} \right). \quad (\text{A.3.2})$$

Les paramètres identifiés sont donc :  $k_g$ ,  $g$ ,  $k_b$  et  $B_0$ .

Le premier critère pour l'identification des paramètres s'écrit sous la forme :

$$\text{crit}_1 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{c_{\text{simul}} - c_{\text{exp}}}{c_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^N \left( \frac{d_{43,\text{simul}} - d_{43,\text{exp}}}{d_{43,\text{exp}}} \right)^2. \quad (\text{A.3.3})$$

et le second critère utilisé dans l'identification des paramètres s'écrit sous la forme :

$$\text{crit}_2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{c_{\text{simul}} - c_{\text{exp}}}{c_{\text{exp}}} \right)^2 + \left( \frac{\text{dist}_{\text{simul}}(L_{c,i}) - \text{dist}_{\text{exp}}(L_{c,i})}{\text{dist}_{\text{exp}}(L_{c,i})} \right)^2, \quad (\text{A.3.4})$$

où  $N$  est le nombre des points et  $\text{dist}$  est la distribution de taille des particules.

Les paramètres identifiés sont donnés dans le tableau A.2.

Paramètre	$g$	$k_g \left[ \frac{m}{s} \right]$	$B_0$	$k_b \left[ \frac{\text{nbre}}{m^3 s} \right]$	valeur optimale
critère 1	0,68	$3,56 \cdot 10^{-8}$	239,85	$2,56 \cdot 10^7$	0,05
critère 2	2,44	$3,78 \cdot 10^{-6}$	315,49	$6,40 \cdot 10^7$	0.03

**Tab. A.2:** Paramètres de vitesses de croissance et de nucléation primaire identifiés avec les deux critères

Les figures A.1 et A.2 présentent les profils de concentration et de taille moyenne après identification avec les deux critères et les profils expérimentaux correspondant. Le critère 1 permet de mieux décrire les profils de concentration et de diamètre moyen. Les figures A.3, A.4, A.5 et A.6 présentent le profil d'évolution des distributions de taille. Cependant les deux critères ne permettent pas de représenter correctement l'évolution des distributions de taille de cristaux, de concentration et de taille moyenne avec les paramètres identifiés. Ces critères seront revus lors de l'exploitation de nouveaux essais expérimentaux.

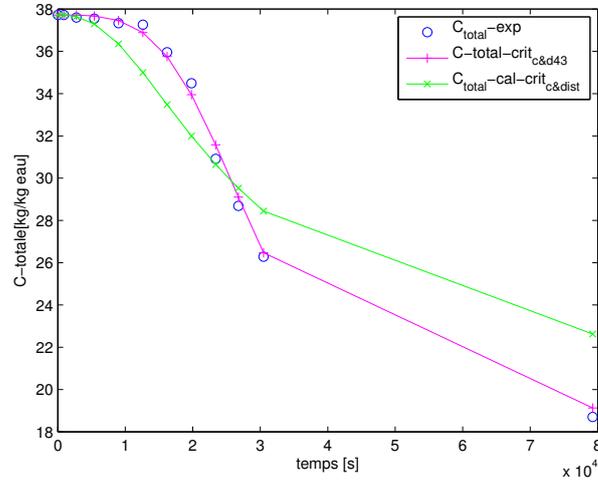


Fig. A.1: Concentration totale

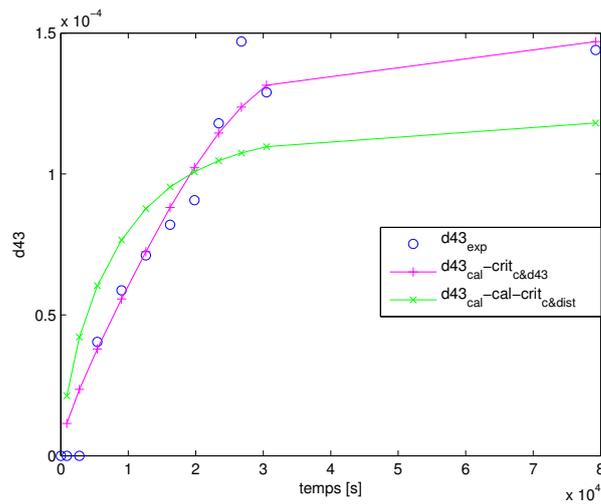
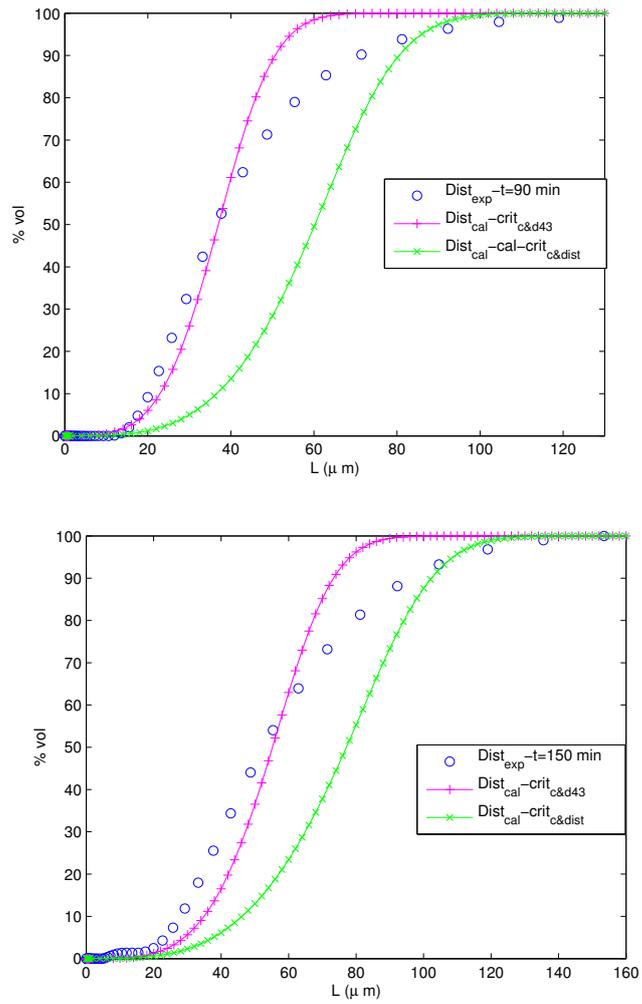
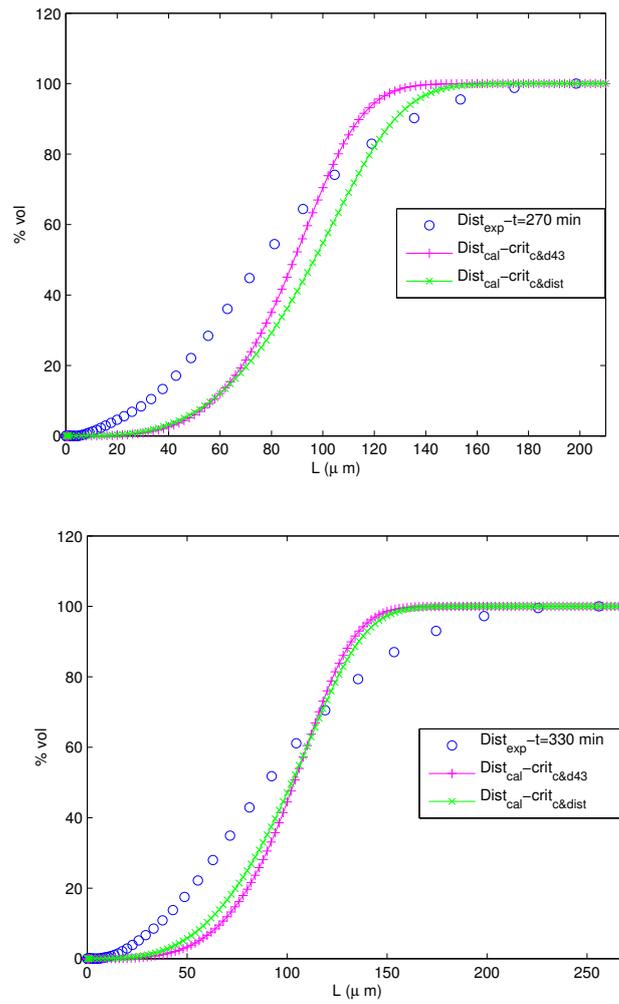


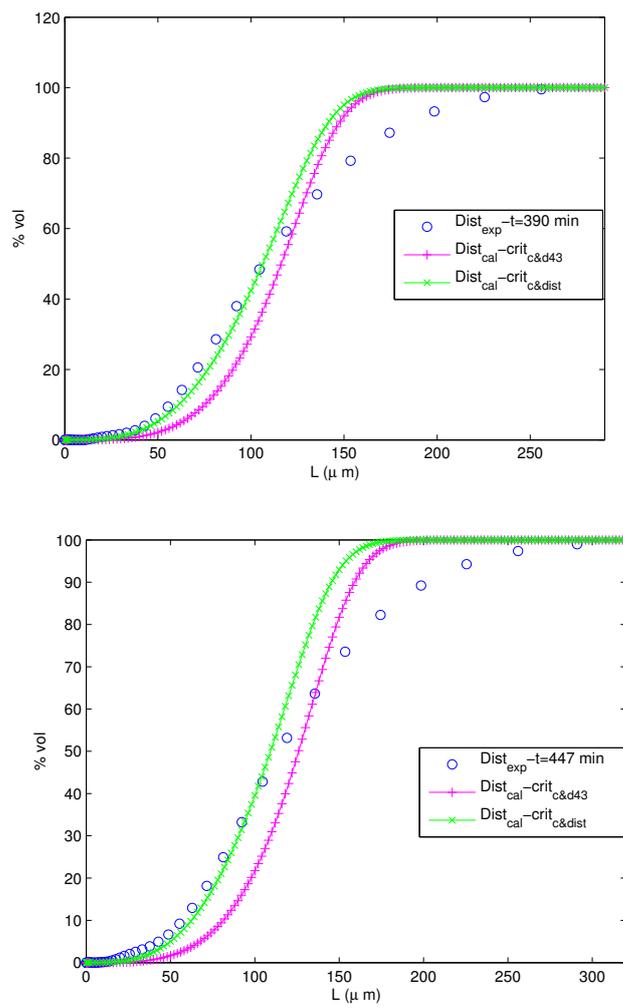
Fig. A.2: Taille moyenne  $d_{43}$



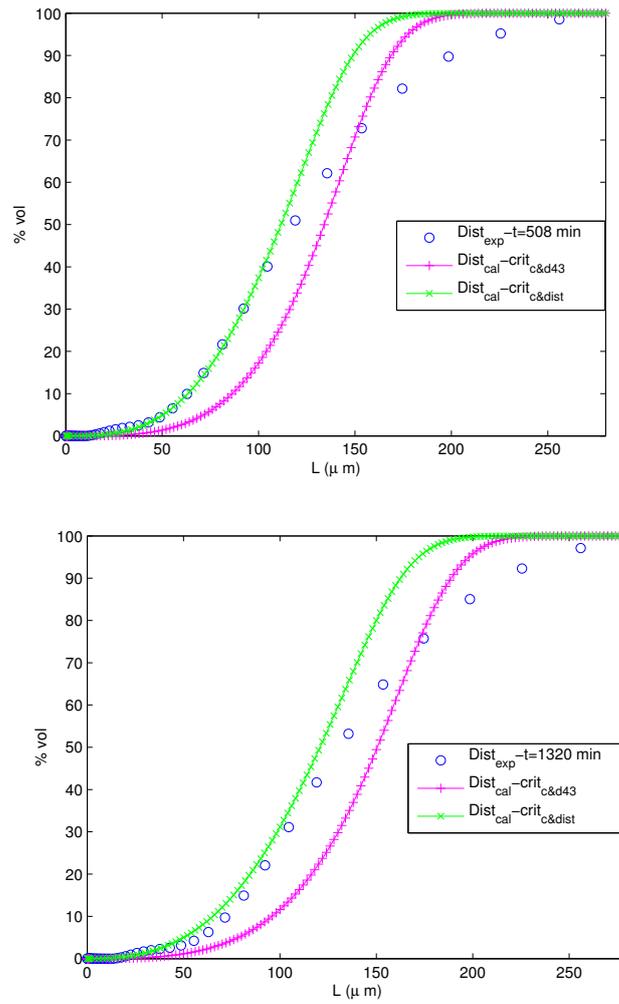
**Fig. A.3:** Distributions de tailles cumulées calculées et expérimentales aux instants  $t = 90 \text{ min}$  et  $t = 150 \text{ min}$



**Fig. A.4:** Distributions de tailles cumulées calculées et expérimentales aux instants  $t = 270 \text{ min}$  et  $t = 330 \text{ min}$



**Fig. A.5:** Distributions de tailles cumulées calculées et expérimentales aux instants  $t = 390$  min et  $t = 446$  min



**Fig. A.6:** Distributions de tailles cumulées calculées et expérimentales à  $t = 509 \text{ min}$  et  $t = 1320 \text{ min}$





# B

---

## Bilan d'énergie

---

### Sommaire

---

<b>B.1</b> Température du cristalliseur . . . . .	<b>143</b>
<b>B.2</b> Identification des paramètres du bilan d'énergie . . .	<b>146</b>

---

Dans cette annexe, on présente le bilan d'énergie pour la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté en mode semi-continu. Ce bilan prend en compte la cristallisation du  $\alpha$ -lactose monohydraté et l'addition de solution.

Dans ce bilan, on note  $T(t)$  la température du cristalliseur,  $T_{ref}$  la température de référence,  $T_e$  la température de la solution en entrée supposée constante,  $T_{de}$  la température de la double-enveloppe et  $T_{sp}$  la température de consigne du bain thermostat.  $T_{sp}$  est utilisée pour réguler  $T_{de}$  et donc indirectement pour réguler  $T(t)$  par l'intermédiaire de l'échange entre la double-enveloppe et la surface de contact du cristalliseur  $A(t)$ .

### B.1 Température du cristalliseur

En supposant la cuve parfaitement agitée (température et concentration identiques en tout point), dans le cas d'un système semi-fermé, le bilan d'énergie s'écrit :

$$\frac{dU}{dt} - \dot{m}_e h_e = \dot{Q}, \quad (\text{B.1.1})$$

où  $U$  est l'énergie interne du système ( $J$ ) avec  $U = mu$  et  $u$  est exprimé en ( $J/kg$ ). Comme on peut décomposer le système en deux sous-systèmes : la solution et le solide, on peut supposer  $U = U_{solution} + U_{solide}$ . On considère qu'il n'y a pas dilatation ou contraction du solide et du liquide ( $dv_s = 0$  et  $dv_l = 0$ ) on a alors :

$$du_k = C_k^p dT, \quad (\text{B.1.2})$$

où l'indice  $k$  représente la phase considérée ( $k = L$  pour le liquide ou  $S$  pour le solide). Dans la suite, on prend comme état de référence le liquide à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Pour le solide, c'est un état hypothétique de liquide surfondu à  $T_{ref}$ . Exprimons l'énergie interne du solide en fonction de l'énergie interne du soluté. On peut écrire :

$$u_{solide}(T, P) - u_{soluté}(T, P) = u_{solide}(T, P) - u_{solide}(T_{ref}, P) + u_{solide}(T_{ref}, P) \quad (\text{B.1.3})$$

$$- u_{liquide}(T_{ref}, P) - (u_{soluté}(T, P) - u_{liquide}(T_{ref}, P)),$$

$$\text{soluté}(T, P) \longrightarrow \text{liquide}(T_{ref}, P) \longrightarrow \text{solide}(T_{ref}, P) \longrightarrow \text{solide}(T, P). \quad (\text{B.1.4})$$

En utilisant  $u = h - Pv$ , on peut écrire

$$u_{solide}(T_{ref}, P) - u_{liquide}(T_{ref}, P) = h_{solide}(T_{ref}, P) - h_{liquide}(T_{ref}, P) \quad (\text{B.1.5})$$

$$- P(v_S - v_L) \quad (\text{B.1.6})$$

$$= \Delta H_{cris}(T_{ref}) - P(v_S - v_L),$$

d'où

$$u_{solide}(T, P) - u_{soluté}(T, P) = C_S^p(T - T_{ref}) + \Delta H_{cris}(T_{ref}) - P(v_S - v_L) \quad (\text{B.1.7})$$

$$- C_L^p(T - T_{ref})$$

$$= (C_S^p - C_L^p)(T - T_{ref}) + \Delta H_{cris}(T_{ref})$$

$$- P(v_S - v_L)$$

En utilisant l'équation B.1.7,

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \left( m_{cris} u_{solide}(T, P) + m_\alpha u_{\alpha\text{soluté}}(T, P) + m_\beta u_{\beta\text{soluté}}(T, P) \quad (\text{B.1.8}) \right.$$

$$\left. + m_{\text{H}_2\text{O}} u_{\text{H}_2\text{O}}(T, P) \right),$$

sera sous la forme

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \left( m_{cris} \left( (C_{cry}^p - C_\alpha^p)(T - T_{ref}) + \Delta H_{cris}(T_{ref}) - P(v_S - v_L) \right) \right) \quad (\text{B.1.9})$$

$$+ \frac{d}{dt} \left( (m_\alpha + m_{cris}) u_{\alpha\text{soluté}}(T, P) + m_\beta u_{\beta\text{soluté}}(T, P) + m_{\text{H}_2\text{O}} u_{\text{H}_2\text{O}}(T, P) \right),$$

où  $C_{cris}^p = C_S^p$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \left( m_{cris} \left( (C_{cry}^p - C_\alpha^p)(T - T_{ref}) + \Delta H_{cris}(T_{ref}) - P(v_S - v_L) \right) \right) \quad (\text{B.1.10})$$

$$+ \frac{d}{dt} \left( (m_\alpha + m_{cris}) C_\alpha^p (T - T_{ref}) + m_\beta C_\beta^p (T - T_{ref}) \right) \quad (\text{B.1.11})$$

$$+ m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}^p (T - T_{ref}).$$

En négligeant le terme  $P(v_S - v_L)$  devant  $\Delta H_{cris}(T_{ref})$ , on obtient :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} (m_{cris}(C_{cris}^p - C_{\alpha}^p)(T - T_{ref}) + m_{cris}\Delta H_{cris}(T_{ref})) \quad (\text{B.1.12})$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{d}{dt} \left( (m_{\alpha} + m_{cris})C_{\alpha}^p(T - T_{ref}) + m_{\beta}C_{\beta}^p(T - T_{ref}) \right. \\ &\left. + m_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}_2\text{O}}^p(T - T_{ref}) \right), \end{aligned} \quad (\text{B.1.13})$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= \Delta H_{cris}(T_{ref}) \frac{dm_{cris}}{dt} + \frac{dT}{dt} (m_{cris}C_{cris}^p + m_{\alpha}C_{\alpha}^p + m_{\beta}C_{\beta}^p + m_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}_2\text{O}}^p) \\ &+ (T - T_{ref}) \left( C_{\alpha}^p \frac{dm_{\alpha}}{dt} + C_S^p \frac{dm_{cris}}{dt} + C_{\beta}^p \frac{dm_{\beta}}{dt} + C_{\text{H}_2\text{O}}^p \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.1.14})$$

Pour le terme d'entrée

$$\dot{m}_e h_e = q_{\text{H}_2\text{O}} (C_{\text{H}_2\text{O}}^p + c_{\alpha}^e C_{L\alpha}^p + c_{\beta}^e C_{\beta}^p) (T_e - T_{ref}), \quad (\text{B.1.15})$$

$q_{\text{H}_2\text{O}}$  étant le débit massique d'eau en entrée et  $T_e$  la température du courant d'entrée. Pour la puissance échangée avec le milieu extérieur, la double-enveloppe :

$$\dot{Q} = U_{global} A (T - T_{de}), \quad (\text{B.1.16})$$

$T_{de}$  étant la température de la double enveloppe et  $U_{global}$  le coefficient global d'échange ( $W/m^2/K$ ). On obtient finalement :

$$\begin{aligned} &\frac{dT}{dt} \left( m_{cris}C_S^p + m_{\alpha}C_{\alpha}^p + m_{\beta}C_{\beta}^p + m_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}_2\text{O}}^p \right) \\ &= UA(T_{de} - T) - \Delta H_{cris}(T_{ref}) \frac{dm_{cris}}{dt} \\ &- (T - T_{ref}) \left( C_{\alpha}^p \frac{dm_{\alpha}}{dt} + C_{cris}^p \frac{dm_{cris}}{dt} + C_{\beta}^p \frac{dm_{\beta}}{dt} + C_{\text{H}_2\text{O}}^p \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \right) \\ &+ q_{\text{H}_2\text{O}} (C_{\text{H}_2\text{O}}^p + c_{\alpha}^e C_{\alpha}^p + c_{\beta}^e C_{\beta}^p) (T_e - T_{ref}). \end{aligned} \quad (\text{B.1.17})$$

D'où l'équation finale du bilan d'énergie sur notre système

$$\begin{aligned} \frac{dT(t)}{dt} &= P_1(t) \left[ - P_2(t)(T(t) - T_{ref}) - \Delta H_{cris}(T_{ref}) \frac{dm_{cry}(t)}{dt} \right. \\ &\left. + UA(t) (T_{det}(t) - T(t)) \right. \\ &\left. + q_{\text{H}_2\text{O}}(t) \left( C_{\text{H}_2\text{O}}^p + C_{\alpha}^p c_{\alpha}(0) + C_{\beta}^p c_{\beta}(0) \right) (T_e - T_{ref}) \right], \end{aligned} \quad (\text{B.1.18})$$

où

$$P_1^{-1} = m_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}_2\text{O}}^p + m_{\alpha}C_{\alpha}^p + m_{\beta}C_{\beta}^p + m_{cris}C_{cris}^p,$$

$$P_2 = \frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} C_{\text{H}_2\text{O}}^p + \frac{dm_{\alpha}}{dt} C_{\alpha}^p + \frac{dm_{\beta}}{dt} C_{\beta}^p + \frac{dm_{cris}(t)}{dt} C_{\text{H}_2\text{O}}^p,$$

avec  $m_{\alpha} = c_{\alpha} m_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m_{\beta} = c_{\beta} m_{\text{H}_2\text{O}}$ .  $C_{\text{H}_2\text{O}}^p$ ,  $C_{\alpha}^p$  et  $C_{\beta}^p$  sont les capacités calorifiques respectivement de l'eau, du  $\alpha$ -lactose et du  $\beta$ -lactose en solution.

---

## B.2 Identification des paramètres du bilan d'énergie

La température de cristalliseur est donnée par l'équation :

$$\frac{dT_{cris}}{dt} = \frac{U}{Cp_{solution}m_{solution}}(T_{de} - T_{cris}). \quad (B.2.1)$$

où  $U$  est le coefficient d'échange global entre le fluide de la double enveloppe et la solution ou suspension contenue dans le cristalliseur.

Dans le cas d'un chauffage, la température de double enveloppe est décrite par l'équation :

$$\frac{dT_{de}}{dt} = a(T_{cnsq} - T_{de}) - \frac{U}{Cp_{solution}m_{solution}}(T_{de} - T_{cris}). \quad (B.2.2)$$

Dans le cas d'un refroidissement, la température de double enveloppe est donnée par l'équation :

$$\frac{dT_{de}}{dt} = b(T_{cnsq} - T_{de}) - \frac{U}{Cp_{solution}m_{solution}}(T_{de} - T_{cris}). \quad (B.2.3)$$

Les paramètres caractéristiques du bain et de l'échange sont :  $a$ ,  $b$  et  $U$ .

Le critère d'identification est donné par

$$f = \sum_{i=1}^N N \left[ \left( \frac{T_{de,exp,r}(i) - T_{de,cal,r}(i)}{T_{de,exp,r}(i)} \right)^2 + \left( \frac{T_{cris,exp,r}(i) - T_{de,cal,r}(i)}{T_{cris,exp,r}(i)} \right)^2 \right] + \sum_{i=1}^N N \left[ \left( \frac{T_{de,exp,c}(i) - T_{de,cal,r}(i)}{T_{de,exp,c}(i)} \right)^2 + \left( \frac{T_{cris,exp,c}(i) - T_{de,cal,r}(i)}{T_{cris,exp,c}(i)} \right)^2 \right], \quad (B.2.4)$$

où  $N$  est le nombre des points expérimentaux,  $T_{de,exp,r}$  la température expérimentale de la double enveloppe dans le cas de refroidissement,  $T_{cris,exp,r}$  la température expérimentale du cristalliseur dans le cas de refroidissement,  $T_{de,exp,c}$  la température expérimentale de la double enveloppe dans le cas de chauffage, et  $T_{cris,exp,c}$  la température expérimentale de cristalliseur dans le cas de chauffage.

Les valeurs des paramètres optimaux sont :  $U = 24.73 \text{ W/K}$ ,  $a = 0.003 \text{ s}^{-1}$  et  $b = -0.001 \text{ s}^{-1}$ . Les courbes des différentes températures sont tracées dans les figures B.1 et B.2.

Les courbes de température calculées et expérimentales présentent un bon accord. La connaissance de ces paramètres est requise pour l'étude de contrôle. Le coefficient de refroidissement et de chauffage dans notre étude de contrôle a été pris constant et égal  $0.0019 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est proche de la moyenne des deux coefficients  $a$  et  $b$  identifiés.

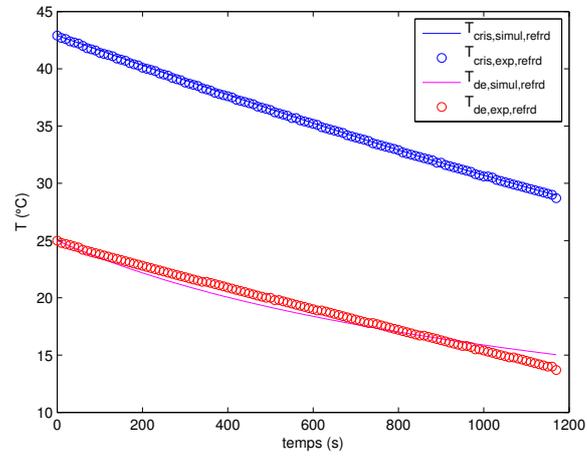


Fig. B.1: Cas de refroidissement

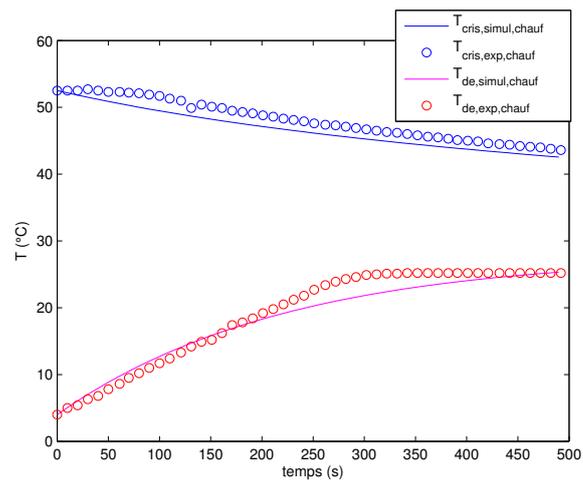


Fig. B.2: Cas de chauffage



# Liste des symboles

---

## Lettres latines

---

$a_i$	activité thermodynamique de soluté $i$	[–]
$a_i^*$	activité thermodynamique de soluté $i$ à l'équilibre	[–]
$B$	vitesse de nucléation	[1/m <sup>3</sup> s]
$B_n$	paramètre représentatif de la naissance de particules	[1/m <sup>3</sup> /s/m]
$b_{p_{\text{hét}}}$	constant de nucléation primaire hétérogène	[–]
$b_{p_{\text{hom}}}$	constant de nucléation primaire homogène	[–]
$\mathcal{B}$	symbole de formulation de Lagrange à temps fixe de problème de contrôle optimal	[–]
$c_i$	concentration du soluté $i$	[kg/m <sup>3</sup> ]
$c_{i,s}$	concentration du soluté $i$ à l'équilibre	[kg/m <sup>3</sup> ]
$c_f$	concentration d'alimentation	[mol/L]
$c_s$	concentration de saturation	[kg/m <sup>3</sup> ]
$CV$	Coefficient de variation	[–]
$D$	paramètre représentatif de la disparition de particules	[1/m <sup>3</sup> /s/m]
$d_{1,0}$	diamètre moyen en nombre	[m]
$d_{3,2}$	diamètre moyen en surface	[m]
$d_{4,3}$	diamètre moyen en masse	[m]

---

$G$	vitesse de croissance	[m/s]
$h_f$	fonction de dissolution des fines	[-]
$h_p$	fonction de classification du produit	[-]
$J$	fonction coût	[-]
$J_{p1}$	fréquence de nucléation primaire homogène	[1/m <sup>3</sup> s]
$J_{p2}$	fréquence de nucléation primaire hétérogène	[1/m <sup>3</sup> s]
$J_s$	fréquence de nucléation secondaire	[1/m <sup>3</sup> s]
$k_{p1}$	coefficient de nucléation primaire homogène	[1/m <sup>3</sup> s]
$k_{p2}$	coefficient de nucléation primaire hétérogène	[1/m <sup>3</sup> s]
$k_s$	constante cinétique de nucléation secondaire dépendant de la température et du type de l'agitateur	[-]
$L$	taille de cristal	[m]
$L_f$	taille des cristaux fins	[m]
$L_k$	taille de particule dans chaque classe	[m]
$L_{\max}$	taille maximale de particule	[m]
$L_p$	taille des cristaux classifiés	[m]
$\mathcal{L}$	symbole de formulation de Lagrange à temps fixe de problème de contrôle optimal	[-]
$\mathcal{L}'$	symbole de formulation de Lagrange à temps libre de problème de contrôle optimal	[-]
$M_T$	densité de la suspension dans la solution	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\mathcal{M}$	symbole de formulation de Mayer à temps fixe de problème de contrôle optimal	[-]
$n$	densité de population de particules	[1/m <sup>3</sup> /m]
$n_i$	densité de population de particules de taille $L_i$	[1/m <sup>3</sup> /m]
$n_i^e$	densité de population de particules de taille $L_i$ entrant le cristalliseur	[1/m <sup>3</sup> /m]■
$n_0$	densité de population initiale	[1/m <sup>3</sup> /m]
$Q$	opérateur	[-]
$Q_i^e$	débit volumique entrant le cristalliseur	[m <sup>3</sup> /s]
$Q_i^s$	débit volumique quittant le cristalliseur	[m <sup>3</sup> /s]

---

$q$	débit d'alimentation	[L/min]
$R$	constante de gaz	[J/molK]
$N_p$	nombre des points de discrétisation	[–]
$S_i$	rapport de sursaturation	[–]
$S$	système	[–]
$T$	température	[K]
$t$	temps	[s]
$t_0$	temps initial	[s]
$t_f$	temps final	[s]
$u$	contrôle	[–]
$V$	volume de cristalliseur	[m <sup>3</sup> ]
$w_k$	poids de quadrature	[–]
$x$	état	[–]
$\dot{x}$	dérivée de l'état $x$ par rapport au temps	[–]
$x_0$	valeur initiale de l'état	[–]

### Lettres grecques

---

$\Delta c_i$	sursaturation absolue	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Delta L$	pas de discrétisation de taille	[m]
$\varepsilon$	fraction de vide	[–]
$\xi_s$	puissance transmise par l'agitateur	[W/kg]
$\sigma_i$	sursaturation relative	[–]
$\mu_0$	moment d'ordre 0	[–]
$\mu_1$	moment d'ordre 1	[m]
$\mu_2$	moment d'ordre 2	[m <sup>2</sup> ]

---

$\mu_3$	moment d'ordre 3	[m <sup>3</sup> ]
$\mu_4$	moment d'ordre 4	[m <sup>3</sup> ]
$\mu_i$	moment d'ordre $i$	[–]
$\mu_i^{abs}$	potentiel chimique standard	[J/mol]
$\mu_i^{solution}$	potentiel chimique du solution	[J/mol]
$\mu_i^{cristal}$	potentiel chimique du cristal	[J/mol]
$\gamma_i$	coefficient d'activité thermodynamique de soluté $i$	[–]
$\gamma_i^*$	coefficient d'activité thermodynamique de soluté $i$ à l'équilibre	[–]
$\tau$	temps de séjour	[s]

## Indices

---

$cns_g$	consigne
$de$	double enveloppe
$p_1$	indice de nucléation primaire homogène
$p_2$	indice de nucléation primaire hétérogène

## Exposants

---

$g$	exposant de croissance
$h_s$	exposant de nucléation secondaire
$i_s$	exposant de nucléation secondaire
$j_s$	exposant de nucléation secondaire

---

# Table des figures

---

1.1	La modélisation et la simulation . . . . .	4
1.2	La modélisation et la simulation d'un procédé réel (DROGOUL, 1993)	5
1.3	Modèle de cristalliseur . . . . .	6
1.4	Les mécanismes de cristallisation . . . . .	7
1.5	Limites des zones métastable, stable et labile (MERSMANN, 2001)	9
1.6	Classification des mécanismes de nucléation (BECKMANN, 2013) .	10
1.7	Profil de concentration autour d'un cristal (JONES, 2002) . . . . .	12
1.8	Brisure et attrition des cristaux (ZHU, 2004) . . . . .	14
1.9	Mécanisme d'agglomération de deux particules : (1+2) = collision + association, (3) = consolidation (KHALIL, 2011 ; MERSMANN, 2001)	14
1.10	Concept du bilan de population pour des classes de taille supérieure à la taille critique (BECKMANN, 2013) . . . . .	16
1.11	Cristalliseur continu complexe avec dissolution des fines particules et classification de produit avec $c_f$ la concentration d'alimentation, $q$ le débit d'alimentation, $h_f$ la fonction de dissolution des fines, $h_p$ la fonction de classification du produit, $L_f$ la taille des cristaux fins, $L_p$ la taille des cristaux classifiés (VOLLMER et RAISCH, 2001). . . . .	24
1.12	Diagramme de preuve d'existence et d'unicité de solution du modèle	25
1.13	Cristallisation de $\alpha$ -lactose monohydraté . . . . .	27
1.14	Variables et contraintes de problème de contrôle optimal . . . . .	31
1.15	Comparaison entre la distribution reconstruite par la méthode du maximum d'entropie et la distribution exacte sur $[1.5 \cdot 10^{-8}, 4.980 \cdot 10^{-4}]$	36
2.1	Comparaison entre la densité de population analytique et la densité simulée dans le cas d'un cristalliseur MSMPR en régime permanent	68
2.2	Concentration en soluté, fraction volumique $\varepsilon$ et densité de suspension dans le cas de cristalliseur continu type MSMPR en régime transitoire	71

---

2.3	Fonction de densité de population en masse $m(L, t) = \rho k_v n(L, t)L^3$ dans le cas d'un cristalliseur MSMPR en régime transitoire . . . . .	72
2.4	Comparaison entre les densités de population analytique et simulée dans le cas d'un cristalliseur avec dissolution des fines et classification en régime permanent avec $c_{ss} = 4,09 \text{ mol/l}$ . . . . .	72
2.5	Concentration en soluté, fraction volumique $\varepsilon$ et densité de suspension dans le cas d'un cristalliseur continu avec dissolution des fines et classification en régime transitoire. . . . .	73
2.6	Fonction de densité de population en masse $m(L, t) = \rho k_v n(L, t)L^3$ dans le cas d'un cristalliseur avec dissolution des fines et classification en régime transitoire. . . . .	74
2.7	Profils de concentration : Avec $n_e(L) = 0$ et $c_e = c_0 = 4,4 \text{ mol/l}$ (magenta) ; Avec $n_e(L) = n_{ss}(L)$ et $c_e = c_{ss} = 4,09 \text{ mol/l}$ (bleu). . . . .	74
4.1	Profils variables de contrôle : La température de consigne et le débit de remplissage pour la minimisation du coefficient de variation . . . . .	124
4.2	Profils du coefficient de variation $CV$ de la distribution en volume au temps final et les densités de population correspondantes pour les différentes stratégies. . . . .	124
4.3	Profils de vitesses de nucléation et de croissance correspondant aux contrôles appliqués. . . . .	125
4.4	Profils de température de la double enveloppe et température de cristalliseur correspondant aux contrôles appliqués. . . . .	125
4.5	Profils de masse de cristaux et de volume correspondant aux contrôles appliqués. . . . .	125
4.6	Profils de concentration de $C_\alpha$ et $C_\beta$ correspondant aux contrôles appliqués. . . . .	126
4.7	Profils de concentration de $\frac{C_\beta}{C_\alpha}$ et $K (= \frac{C_\beta}{C_\alpha}$ à l'équilibre) correspondant aux contrôles appliqués. . . . .	127
A.1	Concentration totale . . . . .	137
A.2	Taille moyenne $d_{43}$ . . . . .	137
A.3	Distributions de tailles cumulées calculées et expérimentales aux instants $t = 90 \text{ min}$ et $t = 150 \text{ min}$ . . . . .	138
A.4	Distributions de tailles cumulées calculées et expérimentales aux instants $t = 270 \text{ min}$ et $t = 330 \text{ min}$ . . . . .	139
A.5	Distributions de tailles cumulées calculées et expérimentales aux instants $t = 390 \text{ min}$ et $t = 446 \text{ min}$ . . . . .	140

---

A.6	Distributions de tailles cumulées calculées et expérimentales à $t = 509 \text{ min}$ et $t = 1320 \text{ min}$ . . . . .	141
B.1	Cas de refroidissement . . . . .	147
B.2	Cas de chauffage . . . . .	147



# Liste des tableaux

---

1.1	Description des termes intervenant dans la vitesse de nucléation secondaire (LAURET, 1998) . . . . .	11
1.2	Description des termes de cinétique de croissance . . . . .	13
1.3	Grandeurs moyennes . . . . .	18
2.1	Valeurs de masse de suspension $M_T$ , de concentration de sortie $c_{\text{sortie}}$ et de fraction de vide $\varepsilon = 1 - \frac{M_T}{\rho}$ calculés avec le bilan de matière (analytique), la méthode des moments et la méthode de différences finies. . . . .	69
2.2	Paramètres de simulation . . . . .	69
4.1	Valeurs du coefficient de variation $CV$ pour les différentes stratégies au temps final . . . . .	128
A.1	Conditions opératoires. . . . .	134
A.2	Paramètres de vitesses de croissance et de nucléation primaire identifiés avec les deux critères . . . . .	136



# Bibliographie

---

- ALLAIRE, G. (2005). *Analyse numérique et optimisation : Une introduction à la modélisation mathématique et à la simulation numérique*. Ecole Polytechnique, cours (cf. p. 4).
- APKARIAN, P., L. HOSSEINI-RAVANBOD et D. NOLL (2011). «Time-domain constrained structured  $H_1$  synthesis». In : *International Journal of Robust and Nonlinear Control* 21.197 - 217 (cf. p. 66).
- ARIENS, D., B. HOUSKA et H.J. FERREAU (2010). *ACADO Toolkit User's Manual*. <http://www.acadotoolkit.org> (cf. p. 99).
- ARIS, R. (1999). *Mathematical Modeling*. T. 503. Academic Pres, Volume 1 (cf. p. 5).
- BAKIR, T. (2006). «Estimation d'un procédé de cristallisation en batch». Thèse de doct. université Lyon 1 (cf. p. 10–12).
- BAUER, M. (2004). «Cristallisation et polymorphisme - Description du phénomène». In : *Techniques de l'ingénieur* 21.J 3640 (cf. p. 14).
- BECERRA, Victor. M. (2011). *PSOPT optimal control Solver, User manual* (cf. p. 99).
- BECKMANN, W. (2013). *Crystallization : Basic Concepts and Industrial Applications*. T. 352. WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA (cf. p. 6, 10, 13, 16, 23).
- BENNETT, M. K. et S. ROHANI (2001). «Solution of population balance equations with a new combined Lax-Wendroff/Crank-Nicholson method». In : *Chemical Engineering Science* 10.56, p. 6623–6633 (cf. p. 21).
- BERTOLUZZA, S., C. CANUTO et K. URBAN (2000). «On the adaptive computation of integrals of wavelets». In : *Applied Numerical Mathematics* 25, p. 13–38 (cf. p. 22).
- BOCK, Hans Georg et al. (2012). *Modeling, Simulation and Optimization of Complex Processes*. T. 348. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (cf. p. 32).
- BONLUND, J. (1997). «the modelling of caking in bulk lactose». Thèse de doct. Massey university (cf. p. 26).
- BORCHO, K. (2002). «The importance of population balance dynamics from the prespective of the chemical industry». In : *Chemical Engineering Science* 9.57, p. 4257–4266 (cf. p. 18).
- BOUKERCHE, M. (2005). «Cristallisation en solution d'une molécule pharmaceutique : Recherche de nouveaux polymorphes». Thèse de doct. Université Claude Bernard -Lyon (cf. p. 10).
- BOVE, S., T. SOLBERG et B. H. HJERTAGER (2005). «A novel algorithm for solving population balance equations: The parallel parent and daughter classes. Diversion, analysis and testing». In : *Chemical Engineering Science* 15.1449-1464 (cf. p. 17).

- 
- BRIS, C. L. (2005). *Systèmes multi-échelles, Modélisation et simulation Mathématiques et Applications*. T. 226. Springer (cf. p. 5).
- BUTLER, B. (1998). «Modelling industrial lactose crystallization». Thèse de doct. University of Queensland (cf. p. 26).
- CALSINA, A. et J. SALDANA (1994). «A model of physiologically structured population dynamics with a nonlinear individual growth rate». In : *Universitat Autònoma de Barcelona* 30.335-364 (cf. p. 28).
- CHEN, M. Q., C. HWANG et Y. P. SHIH (1996). «A wavelet-Galerkin method for solving population balance equations». In : *Computers Chemical Engineering* 14, p. 131–145 (cf. p. 22).
- CHIANESE, Angelo. et J. M. Herman. KRAMER (2012). *Industrial Crystallization Process Monitoring and Control*. T. 241. WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA (cf. p. 23).
- CHRISTOFIDES, P. D. et al. (2008). «Model-based control of particulate processes». In : *Chemical Engineering Science* 16, p. 1156–1172 (cf. p. 29).
- CLARKE, F. (2013). *Functional analysis, calculus of variations and optimal control*. T. 585. Springer (cf. p. 32).
- CORSANO, G. et al. (2009). *Mathematical Modeling Approaches for Optimization of Chemical Processes*. T. 103. Nova Science Publishers (cf. p. 5).
- COSTA, C. B. B., M. R. W. MACIEL et R. M. FILHO (2007). «Considerations on the crystallisation modelling: Population balance solution». In : *Computers & Chemical Engineering* 12.31, p. 206–218 (cf. p. 19).
- DAVE, Rh. *Lactose Monohydrate, Excipient (pharmacologically inactive substance), 2014* (cf. p. 26).
- DIEHL, Moritz, Hans Georg BOCK et al. (2005). «Fast Direct Multiple Shooting Algorithms for Optimal Robot Control». In : *Fast Motions in Biomechanics and Robotics* 27 (cf. p. 32).
- DIEHL, Moritz et Katja MOMBAUR (2006). *Fast motions in biomechanics and robotics optimization and feedback control*. Sous la dir. de M. THOMA et M. MORARI. T. 449. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (cf. p. 32).
- DIEMER, R. B. et J. H. OLSON (2002). «A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 2-moment models and distribution reconstruction». In : *Chemical Engineering Science* 17, p. 2211–2228 (cf. p. 33).
- DINCER, Tuna. Derya. (2000). «Mechanism of lactose crystallization». Thèse de doct. Curtin university of technology (cf. p. 26).
- DROGOUL, A. (1993). «De la simulation multi-agents à la résolution collective de problèmes. Une étude de l'émergence de structures d'organisation dans les systèmes multi-agents». Thèse de doct. Université Paris VI (cf. p. 5).
- DYM, C. L. (2004). *Principles of mathematical modeling*. T. 302. Elsevier (cf. p. 5).
- ESPITALIER, Fabienne et al. *Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation* (cf. p. 28).
- FEVOTTE, G. (1992). «Identification et commande adaptative de cristalliseurs discontinus refroidis par évaporation». Thèse de doct. Université Claude Bernard-Lyon 1 (cf. p. 23).

- FLOOD, A. E. (2002). «Thoughts on recovering particle size distributions from the moment form of the population balance». In : *Dev Chemical Engineering Mineral Process* 18, p. 501–519 (cf. p. 19, 33, 34).
- GERDTS, M. (2012). *Optimal control of ODEs and DAEs*. T. 243. Mathematic Gerdts (cf. p. 32).
- GERNIGON, G. (2013). «Modélisation de la cinétique de cristallisation du lactose en solution modèles-application à la transformation des lactosérums de mozzarella». Thèse de doct. Institut supérieur des sciences agronomiques, agro-alimentaires, horticoles et du paysage de Rennes (cf. p. 27).
- GERSTLAUER, A. et al. (2006). «Application of population balances in the chemical industry-current status and future needs». In : *Chemical Engineering Science* 12.61, p. 205–217 (cf. p. 18).
- GIAYA, A. et R. W. THOMPSON (2004). «Recovering the crystal size distribution from the moments equations». In : *American Institute of Chemical Engineers* 4, p. 879–882 (cf. p. 33).
- GIORDANO, F. R., W. P. FOX et S. B. HORTON (2013). *A First Course in Mathematical Modeling*. T. 796. Brooks/Cole (cf. p. 5, 6).
- GORDON, R. G. (1968). «Error bounds in equilibrium statistical mechanics». In : *Journal of Mathematical Physics* 8, p. 655–663 (cf. p. 22).
- GUNAWAN, R., I. FUSMAN et R. D. BRAATZ (2004). «High resolution algorithms for multidimensional population balance equations». In : *AIChE Journal* 11.34, p. 1821–1832 (cf. p. 21).
- GUTZOW, I. S. et J. W.P. SCHMELZER (2013). *The Vitreous State Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization, second edition*. T. 565. Springer (cf. p. 10).
- HALL, Alastair. R. (2005). *Generalized Method of Moments*. Sous la dir. de Manuel ARELLANO et al. T. 413. OXFORD University Press (cf. p. 18).
- HASELTINE, E. L., D. B. PATIENCE et J. B. RAWLINGS (2005). «On the stochastic simulation of particulate systems». In : *Chemical Engineering Science* 15, p. 2627–2641 (cf. p. 22).
- HASKINS, W. T., Raymond M. HANN et C. S. HUDSON (1942). «The syntheses of lactose and its epimer». In : *Journal of the American Chemical Society* 63.6 (cf. p. 26).
- HEINZ, S. (2011). *Mathematical modeling*. T. 478. Springer (cf. p. 5).
- HIRIART-URRUTY, J. B. (2008). *Les mathématiques pour mieux faire, volume 2. La commande optimale pour les débutants*. Ellipse (cf. p. 30).
- HODGES, G. E., E. K. LOWE et A H. J. PATERSON (1993). «A mathematical model for lactose dissolution». In : *The chemical engineering journal* 9 (cf. p. 26).
- HOUSKA, B., H. J. FERREAU et M. DIEHL (2011). «ACADO Toolkit- An open-source framework for automatic control and dynamic optimization». In : *Optimal Control Application and Methods* 4, p. 298–312 (cf. p. 99).
- HU, Q., S. ROHANI et A. JUTAN (2005). «Modelling and optimization of seeded batch crystallizers». In : *Computers and Chemical Engineering*, p. 911–918 (cf. p. 29, 99, 123).
- HU, Q., S. ROHANI, D.X. WANG et al. (2005). «Optimal control of a batch cooling seeded crystallizer». In : *Powder Technology*, p. 170–176 (cf. p. 29, 99, 123).

- 
- HULBURT, H. M. et S. KATZ (1964). «Some problems in particle technology». In : *Chemical Engineering Sciences* 19, p. 555–574 (cf. p. 15).
- HULL, D. G. (2003). *Optimal Control : Theory for Applications Mechanical Engineering Series*. T. 377. Springer-Verlag New York (cf. p. 30).
- JANCIC, S. J. et P. A. M. GROOTSCHOLTEN (1984). *Industrial Crystallization*. T. 456. Springer (cf. p. 10, 23).
- JOHNSON, C. (2009). *Numerical Solutions Of Partial Differential Equations By The Finite Element Method*. T. 277. Cambridge University Press, New York (cf. p. 21).
- JOLIVET, M. et A. PAVÉ (1993). «L'environnement : un champ de recherche en formation». In : *Natures-Sciences-Sociétés* (cf. p. 4).
- JONES, A. G. (1974). «Optimal operation of a batch cooling crystallizer». In : *Chemical Engineering Science*, p. 1075–1087 (cf. p. 29, 99).
- (2002). *Crystallization Process Systems*. Butterworth-Heinemann, London UK (cf. p. 6, 11, 12, 66).
- JONES, A. G. et J. W. MULLIN (1974). «Programmed cooling crystallization of potassium sulphate solutions». In : *Chemical Engineering Science* 13, p. 105–118 (cf. p. 29).
- KASHCHIEV, D. (2002). *Nucleation : Basic Theory with Applications*. T. 544. Butterworth Heinemann (cf. p. 10, 11).
- KHALIL, A. (2011). «Etude expérimentale d'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : Application au distéarate d'éthylène glycol». Thèse de doct. Université de Lyon (cf. p. 14).
- KLEIN, J. P., R. BOISTELLE et J. DUGUA (1989). «Cristallisation : Aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur». In : *Techniques de l'ingénieur* 21.J-1500 (cf. p. 13).
- (1994). «Cristallisation : Aspects pratiques». In : *Techniques de l'ingénieur* 34.J 2788 (cf. p. 7).
- KNOWLES, G. (2012). *Introduction to Applied Optimal Control (Mathematics in Science and Engineering)*. T. 159. Academic Press (cf. p. 29, 32).
- KUMAR, S. et D. RAMKRISHNA (1996a). «On the solution of population balance equations by discretization- I. A fixed pivot technique». In : *Chemical Engineering Science* 21.51, p. 1311–1332 (cf. p. 21).
- (1996b). «On the solution of population balance equations by discretizations-II. A moving pivot technique». In : *Chemical Engineering Science* 21.51, p. 1311–1332 (cf. p. 21).
- (1997). «On the solution of population balance equations by discretization- III. Nucleation, growth and aggregation of particles». In : *Chemical Engineering Science* 20.52, p. 4659–4679 (cf. p. 21).
- LANELLI, M., M. MARTCHEVA et F. A. MILNER (2005). *Gender-structured Population Modeling: Mathematical Methods, Numerics, and Simulations Frontiers in Applied Mathematics*. T. 175. SIAM (cf. p. 15).
- LAURENÇOT, Philippe et Christoph WALKER (2008). «An Age and Spatially Structured Population Model for Proteus Mirabilis Swarm-Colony Development». In : *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, p. 49 (cf. p. 131).
- LAURET, A. J. P. (1998). «Nouvelles approches de modélisation de la cristallisation en sucrerie de cannes». Thèse de doct. Institut des Sciences et Techniques de Grenoble (cf. p. 8, 11, 13, 14).

- LE PAGES, C. (1996). «Biologie des Populations et Simulations Individus-Centrées». Thèse de doct. France : UNIVERSITE PARIS 6 (cf. p. 4).
- LEVEQUE, R. J. (1992). *Numerical methods for conservation laws*. T. 208. Birkhäuser (cf. p. 19).
- LI, X. et S. PAN (2004). «Duality for Entropy Optimization and its applications». In : *Advances in Mechanics and Mathematics* 11, p. 167–178 (cf. p. 34).
- LIBELLE, T. J. (2007). «Modèle de connaissance de la cristallisation de troisième jet en sucrerie de cannes». Thèse de doct. Université de La Réunion (cf. p. 9, 13, 14).
- LIBERZON, Daniel (2012). *Calculus of Variations and Optimal Control Theory*. T. 254. Princeton University Press (cf. p. 32).
- LIU, Y. et I.T. CAMERON (2001). «A new wavelet-based method for the solution of the population balance equation». In : *Chemical Engineering Science* 21, p. 5283–5294 (cf. p. 22).
- (2003). «A new wavelet-based adaptive method for solving population balance equations». In : *Powder technology* 7, p. 181–188 (cf. p. 22).
- LOCATELLI, A. (2001). *Optimal Control, An Introduction*. T. 297. Birkhauser Verlag (cf. p. 30).
- MA, D. L., D. K. TAFTI et R. D. BRAATZ (2002). «High resolution simulation of multidimensional crystal growth». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 6.41, p. 6217–6223 (cf. p. 21).
- MACKE, J. H., I. MURRAY et P. E. LATHAM (2011). «How biased are maximum entropy models». In : *Advances in Neural Information Processing Systems* 8, p. 2034–2042 (cf. p. 34).
- MAHONEY, A. W. et D. RAMKRISHNA (2002a). «Efficient solution of population balance equations with discontinuities by finite elements». In : *Chemical Engineering Science* 17.1102-1119 (cf. p. 17).
- (2002b). «Population balance modelling: Promise for the future». In : *Chemical Engineering Science* 11, p. 595–606 (cf. p. 17).
- MARCHISIO, D. L., V. R. DENNIS et R. O. FOX (2002). «Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes». In : *Journal of Colloid Interface Science* 258 (cf. p. 13, 14).
- MARCHISIO, D. L., J.T. PIKTURNA et al. (2003). «Quadrature method of moments for population-balance equations». In : *AIChE Journal* 10, p. 1266–1276 (cf. p. 22).
- MARCHISIO, D. L., . D. RVIGIL et R. O. FOX (2003). «Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes». In : *Journal of Colloid Interface Science* 12, p. 322–334 (cf. p. 22).
- MASTAI, Y. (2012). *Advances in Crystallization Processes*. T. 660. InTech (cf. p. 13).
- MATTHEWS, H. B. et J. B. RAWLINGS (1998). «Batch crystallization of a photochemical: Modeling, control and filtration». In : *AIChE Journal*, p. 1119–1127 (cf. p. 29).
- MCGRAW, R. (1997). «Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments». In : *Aerosol Science and Technologie* 10, p. 255–265 (cf. p. 18, 21, 22).
- MCLEOD, J. (2007). «Nucleation and growth of Alpha lactose Monohydrate». Thèse de doct. Massey University (cf. p. 27).

- 
- McSWEENEY, P. L. H. et P. F. FOX (2009). *Advanced dairy chemistry volume 3: Lactose, Water, salts and Minor constituents*. Sous la dir. de P. L. H. McSWEENEY et P. F. FOX. T. 793. Springer (cf. p. 26).
- MEIMAROGLOU, D., A.I. ROUSSOS et C. KIPARISSIDES (2006). «Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate processes. A comparative study between Monte Carlo and the generalized method of moments». In : *Chemical Engineering Science* 15, p. 5620–5635 (cf. p. 22).
- MERSMANN, A. (2001). *Crystallization Technology Handbook*. T. 819. Marcel Dekker, New York (cf. p. 8, 9, 11, 14, 15, 17).
- MERSMANN, A., B. BRAUN et M. LÖFFLMANN (2000). «Prediction of crystallization coefficients of the population balance». In : *Chemical engineering science*, p. 4267–4275 (cf. p. 10).
- MEYER, J. A., S. des CIERS et F. CHAHUNEAU (1979). «La simulation numérique des systèmes complexes : objet et techniques». In : *Collection Recherches Interdisciplinaires* (cf. p. 4).
- MIMOUNI, A. (2007). «Cristallisation du Lactose et Épaississement dans les Lactosérums concentrés». Thèse de doct. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes (cf. p. 27).
- MIMOUNI, A., P. SCHUCK et S. BOUHALLAB (2009). «Isothermal batch crystallisation of alpha-lactose: A kinetic model combining mutarotation, nucleation and growth steps». In : *International Dairy Journal* 8 (cf. p. 27).
- MOHAN, B.M. et S.K. KAR (2012). *Continuous Time Dynamical Systems State Estimation and Optimal Control with Orthogonal Functions*. T. 249. CRC Press (cf. p. 32).
- MOMBAUR, Katja (2001). «Stability optimization of open-loop controlled walking robots». Thèse de doct. Ruprecht-Karls-University Heidelberg (cf. p. 28).
- MOMBAUR, Katja et Berns KARSTEN (2013). *Modeling, Simulation and Optimization of Bipedal Walking*. T. 288. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (cf. p. 5).
- MULLIN, J. W (2009). *Crystallization*. T. 650. Butterworth Heinemann (cf. p. 8, 15).
- MULLIN, J. W. et J. NYVLT (1971). «Programmed cooling of batch crystallizers». In : *Chemical Engineering Science*, p. 369–377 (cf. p. 29).
- MYERSON, A. S. (1999). *Molecular modelling application in crystallization*. T. 347. United States of America, New York (cf. p. 10, 13, 23).
- NAJIB, M., M. ARMINJON et H. SMAOUI (2007). «Stochastic Homogenization of a two Dimensional Medium». In : 7. <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00128012> (cf. p. 34).
- NAJIM, K. et G. MURATET (1987). «Optimisation et commande en génie des procédés». In : *Série automatique, ISSN 0298-0142*. Sous la dir. de MASSON. T. 164 (cf. p. 29).
- NICKERSON, T. A. (1979). «Lactose Chemistry». In : *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 27.4 (cf. p. 26).
- NICMANIS, M. et M. J. HOUNSLOW (1998). «Finite element methods of steady state population balance equations». In : *AIChE Journal* 14, p. 2258–2272 (cf. p. 21).
- OVRUTSKY, A. M., A. S. PROKHODA et M. S. RASSHCHUPKYNA (2014). *Computational Materials Science. Surfaces, Interfaces, Crystallization*. T. 371. Elsevier (cf. p. 5).

- PIORKOWSKA, E. et G. C. RUTLEDGE (2013). *Handbook of Polymer Crystallization*. T. 504. WILEY (cf. p. 10).
- PUEL, F., S. VEESLER et D. MANGIN (2005). «Cristallisation : Aspects théoriques». In : *Techniques de l'ingénieur* 16.J 2710 (cf. p. 7).
- QAMAR, S. (2007-2008). «Modelling and simulation of population balances for particulate processes». Thèse de doct. Faculty of Mathematics Otto-von-Guericke University Magdeburg (cf. p. 24, 129).
- QAMAR, S., I. HUSSAIN et A. SEIDEL-MORGENSTERN (2011). «Application of Discontinuous Galerkin Scheme to Batch Crystallization Models». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 9, p. 4113–4122 (cf. p. 21).
- QAMAR, Shamsul. et Shahzadi. Mubeen. REHMAN (2013). «High Resolution Finite Volume Schemes for Solving Multivariable Biological Cell Population Balance Models». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 19 (cf. p. 21).
- RAMKARISHNA, D. (2000). *Population balances : Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*. T. 355. Academic Press, United States of America (cf. p. 15, 18, 24).
- RAMKRISHNA, D. (1979). «Statical models of cell populations». In : *Advances in Biochemical Engineering* 11.1-47 (cf. p. 15).
- RANDOLPH, A. D. (1988). *Theory of particulate processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*. Academic Press (cf. p. 18, 23).
- RANDOLPH, A. et M. A. LARSON (1988). *Theorie of particulate processes*. T. 369. Academic Press Inc, San Diego (cf. p. 15, 18).
- RAWLINGS, J. B., S. M. MILLER et W. R. WITKOWSKI (1993). «Model identification and control of solution crystallization processes: A review». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 1275–1296 (cf. p. 29).
- RAWLINGS, J. B., R. W. WITKOWSKI et J. W. EATON (1992). «Modelling and control of crystallizers». In : *Powder Technology*, p. 3–9 (cf. p. 99).
- ROFFEL, B. et B. B. BETLEM (2006). *Process dynamic and control: Modelling for control and prediction*. T. 543. John Wiley & Sons Ltd, Wets Sussex, England (cf. p. 18).
- ROFFEL, B. et B. BETLEM (2006). «Process Dynamics and Control Modeling for Control and Prediction». In : *John Wiley & Sons* 535 (cf. p. 29).
- ROHANI, S. (1986). *Dynamic study and control of crystal size distribution (CSD) in a KCl crystallizer*. T. 64. The canadian journal of chemical engineering (cf. p. 18, 23).
- SAGER, Sebastien (2005). «Numerical methods for mixed-integer control problems». Thèse de doct. University of Heidelberg (cf. p. 32).
- SARKAR, D., S. ROHANI et A. JUTAN (2006). «Multi-objective optimization of seeded batch crystallization processes». In : *Chemical Engineering Science*, p. 5282–5295 (cf. p. 29).
- SEWELL, G. (2005). *The Numerical Solution of Ordinary and Partial Differential Equations*. T. 333. John Wiley & Sons (cf. p. 19, 21).
- SHEIKHZADEH, M., M. TRIFKOVIC et S. ROHANI (2007). «Real-time optimal control of an anti-solvent isothermal semi-batch crystallization process». In : *Chemical Engineering Science*, p. 829–839 (cf. p. 29).

- 
- SHI, Y., B. LIANG et R.W. HARTEL (1990). «Isothermal crystallization of alpha-lactose monohydrate in a continuous cooling crystallizer». In : *Journal of Food Science* 55 (cf. p. 27).
- SIMONETT, Gieri et Christoph WALKER (2000). «On the solvability of a mathematical model for Prion proliferation». In : *Journal of Mathematical Analysis and Applications* 22 (cf. p. 131).
- SPEYER, J. L. et D.H. JACOBSON (2010). *Primer on optimal control theory*. T. 303. SIAM, advances in design et control (cf. p. 29).
- STRYK, Oskar von (1993). «Nonlinear Solution of Optimal Control Problems by Direct collocation». In : *Optimal Control Theory and Numerical Methods*, p. 129–143 (cf. p. 32).
- SUBRAMANIAN, G. et al. (1970). «On the mass distribution model for microbial cell populations». In : *Bulletin Of Mathematical Biophysic* 32 (cf. p. 15).
- TADAYYON, A. (1999). «Control and Measurement in Continuous Kcl Crystallizers». Thèse de doct. University of Saskatchewan, Canada (cf. p. 23).
- TAULELLE, P. (2007). «Etude de l'influence d'ajout d'additifs lors de la cristallisation de molécules pharmaceutiques». Thèse de doct. UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE (cf. p. 7).
- TAVARE, N. S. (1995). *Industrial Crystallization : Process Simulation Analysis and Design*. T. 527. New York et London : The Plenum Chemical Engineering Series (cf. p. 8, 9, 11, 23, 66).
- THURLBY, J. A. et O. SITNAL (1976). «Lactose crystallization: Investigation of some process alternatives». In : *Journal of Food Science* 5 (cf. p. 26).
- TRAMBOUZE, Pierre (1984). *Les reacteurs chimiques Conception, calcul, mise en oeuvre*. T. 655. Technip (cf. p. 15).
- (1993). «Réacteurs chimiques - Technologie». In : *Techniques de l'ingénieur* 34.J-4020 (cf. p. 15).
- TRÉLAT, E. (2005). *Contrôle Optimal : Théorie et applications*. T. 242. Vuibert (cf. p. 29).
- UCCHEDDU, B. (2011). «Observateurs pour un procédé de cristallisation en batch». Thèse de doct. Université de Lyon (cf. p. 9, 12, 17).
- UPRETI, S. R. (2013). *Optimal Control for Chemical Engineers*. T. 285. CRC Press (cf. p. 32).
- VELTEN, K. (2009). *Mathematical Modeling and Simulation-Introduction for Scientists and Engineers*. T. 365. WILEY-VCH Verlag & Co.KGaA (cf. p. 5).
- VILLADSEN, J. et W. STEWART (1967). «Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation». In : *Chemical Engineering Science* 18, p. 1483–1501 (cf. p. 22).
- VINTER, R. (2010). *Optimal Control*. T. 505. Birkhäuser (cf. p. 32).
- VOLLMER, U. et J. RAISCH (2001). « $H_\infty$ -control of a continuous crystallizer». In : *Advanced Control of Chemical Processes* 9.837–845 (cf. p. 24, 66).
- VU, T.T.L. et al. (2006). «Dynamic modelling optimisation and control of lactose crystallisations: Comparison of process alternatives». In : *Separation and purification technology* 8, p. 159–166 (cf. p. 26).
- WHITTIER, E. O. (1925). «Lactose. A Review». In : *Chemical Review* 40, p. 85–125 (cf. p. 26).

- 
- WOLF, N. G. (2007). «Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon le procédé stöber». Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Lorraine (cf. p. 8, 11).
- YANG, X. S. (2013). *Mathematical Modeling with Multidisciplinary Applications*. T. 576. WILEY (cf. p. 6).
- YEOH, G. H., C. P. CHEUNG et J. TU (2014). *Multiphase Flow Analysis Using Population Balance Modeling. Bubbles, Drops and Particles*. T. 368. Elsevier (cf. p. 15).
- ZEIGLER, B. P. (1976). *Theory of modelling and simulation*. New York : John Wiley & Sons (cf. p. 4).
- (2013a). *Guide to Modeling and Simulation of Systems of Systems*. Springer (cf. p. 4).
- (2013b). *Guide to Modeling and Simulation of Systems of Systems: User's Reference*. Springer (cf. p. 4).
- ZHOU, G. X. et al. (2006). «Direct design of pharmaceutical antisolvent crystallization through concentration control». In : *Crystal Growth & Design*, p. 892–898 (cf. p. 29).
- ZHU, Y. (2004). «Etude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium». Thèse de doct. UNIVERSITE LIBRE BRUXELLES (cf. p. 14).