



**HAL**  
open science

# Modélisation des systèmes dispersés : approche par bilan de population

Noureddine Lebaz

► **To cite this version:**

Noureddine Lebaz. Modélisation des systèmes dispersés : approche par bilan de population. Génie des procédés. Université Claude Bernard Lyon 1, 2024. tel-04713225

**HAL Id: tel-04713225**

**<https://hal.science/tel-04713225v1>**

Submitted on 16 Oct 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**Université Claude Bernard Lyon 1**

## **HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES**

**Spécialité:** Génie des Procédés

par

**Noureddine LEBAZ**

---

# **Modélisation des systèmes dispersés : approche par bilan de population**

---

Présentée le 26 Septembre 2024 devant le jury composé de :

AUGIER, Frederic  
CHARTON, Sophie  
GUICHARDON, Pierrette  
FRANCES, Christine  
MANGIN, Denis  
OTHMAN, Nida  
PUEL, François

Ingénieur de Recherche, IFPEN  
Directrice de Recherche, CEA  
Professeure, Ecole Centrale de Marseille  
Directrice de Recherche, CNRS  
Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1  
Directrice de Recherche, CNRS  
Professeur, Université Paris Saclay

Examineur  
Examinatrice  
Rapporteure  
Rapporteure  
Examineur  
Examinatrice  
Rapporteur



# Table des matières

Table des matières . . . . .	6
Liste des figures . . . . .	10
Liste des tableaux . . . . .	11
<b>I Synthèse des activités</b>	<b>13</b>
Formation . . . . .	13
Expérience professionnelle . . . . .	14
I.1 Activités de recherche . . . . .	14
I.1.1 Encadrement doctoral et scientifique . . . . .	17
I.1.2 Animation de la recherche, responsabilités collectives . . . . .	18
I.2 Activités d'enseignement . . . . .	19
I.3 Production scientifique . . . . .	19
<b>II Formalisme des bilans de population</b>	<b>21</b>
II.1 Introduction . . . . .	21
II.2 Formulation de l'équation de bilan de population . . . . .	22
II.2.1 La fonction densité en nombre (NDF) . . . . .	22
II.2.2 L'équation de bilan de population . . . . .	22
II.2.3 Les termes d'apparition et de disparition . . . . .	23
II.3 Méthodes de résolution . . . . .	24
II.3.1 Méthodes de discrétisation . . . . .	24
Méthode des classes . . . . .	25
Méthode des volumes finis . . . . .	26
Autres méthodes . . . . .	28
II.3.2 Méthodes des moments . . . . .	28
Méthode des moments standard (SMOM) . . . . .	29
Méthode de quadrature des moments (QMOM) . . . . .	29
Méthode de quadrature des moments directe (DQMOM) . . . . .	31
Autres méthodes des moments . . . . .	33
Reconstruction des distributions . . . . .	34
II.3.3 Méthodes stochastiques . . . . .	34
II.4 Couplages avec l'hydrodynamique . . . . .	34
II.5 Choix de la méthode de résolution . . . . .	35

II.6	Conclusions	35
<b>III</b>	<b>Systèmes solide-liquide : Précipitation continue</b>	<b>41</b>
III.1	Introduction	42
III.2	Modélisation d'un réacteur MSMPR	42
III.2.1	Positionnement du problème	42
III.2.2	Équation de bilan de population à l'état stationnaire	44
III.2.3	Stratégie de modélisation	44
	Nucléation et croissance	45
	Agglomération	45
III.3	Méthode de point fixe	46
III.3.1	Préliminaires	46
III.3.2	Méthodes d'accélération de point fixe scalaire	47
III.3.3	Méthodes d'accélération de point fixe vectoriel	47
III.4	Validation des approches numériques	48
III.4.1	Nucléation et croissance	48
III.4.2	Agglomération	49
III.5	Application à la précipitation de l'oxalate de néodyme	51
III.5.1	Conditions opératoires et cinétiques	51
III.5.2	Approche numérique	52
III.5.3	Résultats	52
III.6	Application à la précipitation de l'oxalate d'uranium	54
III.6.1	Conditions opératoires et cinétiques	54
III.6.2	Approche numérique	55
III.6.3	Résultats	57
III.7	Conclusions	59
<b>IV</b>	<b>Systèmes liquide-liquide : Émulsification turbulente</b>	<b>63</b>
IV.1	Introduction	64
IV.2	Mélangeurs statiques pour l'émulsification continue	65
IV.3	Matériel et méthodes expérimentales	66
IV.3.1	Matériel	66
IV.3.2	Dispositifs expérimentaux	67
IV.4	Écoulement dans les mélangeurs statiques	69
IV.4.1	Domaine d'étude et maillage	69
IV.4.2	Conditions aux limites et résolution	70
IV.5	Modélisation de l'émulsification continue	71
IV.5.1	Bilan de population pour la rupture des gouttes	71
IV.5.2	Noyaux de rupture	72
	Approche classique	72
	Limites de l'approche classique	73

Extension au domaine dissipatif . . . . .	75
IV.5.3 Distribution des tailles filles . . . . .	78
IV.5.4 Résolution numérique . . . . .	79
IV.6 Résultats et discussion . . . . .	79
IV.6.1 Résultats expérimentaux . . . . .	79
IV.6.2 Écoulement dans les mélangeurs . . . . .	80
IV.6.3 Prédiction de la DTG . . . . .	83
IV.7 Conclusions sur l'émulsification continue . . . . .	85
IV.8 Autres résultats sur l'émulsification . . . . .	86
IV.8.1 Les mousses métalliques comme mélangeurs statiques . . . . .	86
IV.8.2 Propriétés des mousses métalliques choisies . . . . .	86
IV.8.3 Mode opératoire . . . . .	87
IV.8.4 Pertes de charges . . . . .	88
IV.8.5 Distribution de taille des gouttes (DTG) . . . . .	90
Effet de la longueur des inserts . . . . .	90
Comparaison mousses métalliques - SMX+ . . . . .	91
Prédiction de la taille moyenne à l'équilibre . . . . .	92
IV.8.6 Conclusion sur l'émulsification par les mousses métalliques . . . . .	93
IV.9 Stabilité des émulsions . . . . .	94
IV.9.1 Conditions opératoires et suivi du crémage . . . . .	94
IV.9.2 Modélisation du crémage . . . . .	97
IV.9.3 Conclusion sur la stabilité . . . . .	100
IV.10 Conclusions générales . . . . .	101
<b>V Systèmes liquide-liquide-liquide : Émulsification double</b>	<b>109</b>
V.1 Introduction . . . . .	109
V.2 Matériel et méthodes . . . . .	111
V.3 Résultats expérimentaux . . . . .	113
V.3.1 Rhéologie des émulsions internes . . . . .	113
V.3.2 DTG des émulsions doubles . . . . .	115
V.4 Aspects numériques . . . . .	117
V.4.1 Approche de modélisation . . . . .	117
V.4.2 Résultats et discussion . . . . .	119
V.5 Conclusions . . . . .	122
<b>VI Perspectives de recherche : apport des études multi-échelles</b>	<b>127</b>
VI.1 Introduction . . . . .	127
VI.2 Aspects expérimentaux . . . . .	128
VI.2.1 Systèmes fluide-fluide . . . . .	128
VI.2.2 Systèmes solide-liquide . . . . .	128
VI.3 Aspects numériques . . . . .	129

## TABLE DES MATIÈRES

---

VI.3.1	Modélisation de la phase dispersée . . . . .	129
VI.3.2	Les couplages multi-physiques . . . . .	129
VI.3.3	<i>Quid</i> de l'intelligence artificielle ? . . . . .	130
VI.4	Conclusion . . . . .	130
<b>A</b>	<b>Liste des projets</b>	<b>133</b>
A.1	BQR Accueil [2016-2017] . . . . .	133
A.2	Projet Européen ModLife [2016-2019] . . . . .	134
A.3	Projet PEPS ELTaCriB [2017-2018] . . . . .	134
A.4	Thèse MESR [2017-2020] . . . . .	135
A.5	Thèse CEA [2019-2022] . . . . .	135
A.6	Projet Européen HyCon [2020-2023] . . . . .	136
A.7	ANR JCJC ICARE [2021-2022] . . . . .	136
A.8	Projet ICL DEmulMod [2021-2022] . . . . .	137
A.9	R&D Booster ReSol [2021-2024] . . . . .	137
A.10	Thèse MESR [2022-2025] . . . . .	138
A.11	Projet CARNOT CARBOaq [2023-2025] . . . . .	138
A.12	Projet ANR JCJC DEPMod [2022-2026] . . . . .	139
A.13	Thèse CIFRE Sanofi [2023-2026] . . . . .	139
A.14	Thèse IFPEN [2023-2026] . . . . .	140
<b>B</b>	<b>Production scientifique</b>	<b>141</b>
B.1	Articles soumis dans des revues à comité de lecture . . . . .	141
B.2	Articles publiés dans des revues à comité de lecture . . . . .	141
B.3	Chapitres de livres . . . . .	146
B.4	Communications dans des conférences internationales . . . . .	146
B.5	Actes de conférences nationales . . . . .	148
B.6	Communications dans des conférences nationales . . . . .	149
B.7	Communications dans des journées scientifiques . . . . .	149

# Table des figures

I.1	Répartition des enseignements effectués depuis 2016. . . . .	19
II.1	Comparaison entre les méthodes des classes et des volumes finis (FOFVM et HOFVM) dans un cas simple de croissance constante. . . . .	28
II.2	Évolution des deux premiers moments d'une fonction densité en nombre normale subissant une rupture et les erreurs associées : comparaison entre des quadratures à $N = 2$ et à $N = 3$ et une solution analytique [40]. . . . .	31
II.3	Évolution des premiers premiers moments d'une fonction densité en nombre normale subissant une rupture : comparaison entre les méthodes QMOM, DQMOM et une solution analytique [40]. . . . .	33
III.1	Moments de la DTP dans un MSMMPR avec nucléation et croissance : comparaison entre régime dynamique et l'état stationnaire obtenu analytiquement. . . . .	43
III.2	Schéma global de décomposition d'un réacteur MSMMPR dans le cas de la précipitation des oxalates. . . . .	45
III.3	Schéma de deux réacteurs MSMMPR en série alimentés par des solutions claires. . . . .	48
III.4	Comparaison entre les solutions numériques et analytiques en terme de DTP pour une cascade de deux réacteurs avec nucléation et croissance. . . . .	49
III.5	Comparaison entre les DTP obtenues numériquement et celles issues de la solution analytique dans le cas de l'agglomération pure. . . . .	50
III.6	Évolution du critère de convergence pour l'étape d'agglomération : (a) point fixe standard ; (b) point fixe accéléré. . . . .	53
III.7	(a) Comparaison entre les distributions de taille expérimentale et numérique des agglomérats à l'état stationnaire ; (b) évolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction des itérations. . . . .	53
III.8	Comparaison entre les diamètres moyens en volume ( $d_{43}$ ) obtenus expérimentalement et numériquement. . . . .	54
III.9	Comparaison entre les distributions de taille des agglomérats obtenues après accélération ( $N^{j+1}$ ) et avant accélération ( $f(N^j)$ ) (entre la 49 <sup>ème</sup> et la 50 <sup>ème</sup> itérations, expérience 1 du tableau III.2). . . . .	56
III.10	(a) Évolution du diamètre moyen des agglomérats en fonction des itérations, (b) évolution du critère de convergence du point fixe accéléré. . . . .	57

III.11 Comparaison entre les diamètres moyens en volume des agglomérats ( $\bar{d}_{43}$ ) obtenus expérimentalement et numériquement à l'état stationnaire. . . . .	58
IV.1 Exemples de mélangeurs statiques utilisés pour l'émulsification [14–16]. . . . .	65
IV.2 (a) Structure 3D d'un élément SMX+, (b) 3 éléments SMX+ en série [28]. . . . .	66
IV.3 Dispositif expérimental d'émulsification constitué d'un réacteur agité suivi d'une série de mélangeurs statiques [29]. . . . .	67
IV.4 Dispositif expérimental d'émulsification continue constitué de deux séries successives de mélangeurs statiques [29]. . . . .	68
IV.5 Maillage de la géométrie : coupe suivant le plan central $xy$ (a) ; grille surfacique autour d'un mélangeur (b). . . . .	70
IV.6 Représentation du spectre d'énergie cinétique turbulente des tourbillons en fonction de leur nombre d'onde associé. . . . .	74
IV.7 Représentation des DTG Spectres d'énergie et localisation de la DTG : cas où $\mu_c = 1$ mPa.s et $Re_h \approx 1000$ (à gauche) et cas où $\mu_c = 10$ mPa.s et $Re_h \approx 300$ (à droite). . . . .	75
IV.8 Spectre d'énergie selon le modèle de Pope [51] avec les deux fonctions adimensionnelles $f_L$ et $f_\eta$ à $Re_h \approx 1000$ et $\mu_c = 1$ mPa.s. . . . .	76
IV.9 Comparaison des fonctions de structure du second ordre obtenues par le modèle de Davidson [52] et par le modèle semi-empirique de Sawford et Hunt (1986) [55]. . . . .	78
IV.10 DTG expérimentales obtenues via la pré-émulsification dans le réacteur suivie par les mélangeurs statiques (haut - dispositif expérimental 1) et l'émulsification complète dans les mélangeurs statiques (bas - dispositif expérimental 2) à différentes viscosités de la phase continue ( $\mu_c$ ) et à $Re_h = 1000$ pour $\mu_c = 1$ mPa.s et $Re_h = 300$ sinon. . . . .	80
IV.11 Diagramme de parité des pertes de charges estimées (CFD) et celles mesurées expérimentalement. . . . .	81
IV.12 Champ de vitesse le long du plan central $xy$ ( $\mu_c = 2.5$ mPa.s et $Re_h = 400$ ) avec (haut) et sans (bas) matérialisation des mélangeurs. . . . .	81
IV.13 Variation du taux de dissipation moyen de l'énergie cinétique turbulente le long des mélangeurs (a), et diagramme de parité comparant le taux de dissipation total moyen prédit (CFD) et celui mesuré expérimentalement à partir de la perte de charges (b). . . . .	82
IV.14 Effet de la viscosité de la phase dispersée ( $\mu_d$ ) sur la DTG à $\mu_c = 5$ mPa.s et $Re_h = 300$ . . . . .	84
IV.15 Effet de la viscosité de la phase continue ( $\mu_c$ ) sur la DTG à $\mu_d = 20$ mPa.s (haut) et $\mu_d = 100$ mPa.s (bas). . . . .	84
IV.16 Reconstruction typique par tomographie X de la structure d'une mousse métallique. . . . .	87

IV.17	Schéma représentatif du procédé d'émulsification continue via l'utilisation de mousses métalliques comme mélangeurs statiques. . . . .	88
IV.18	Pertes de charges induites par les mélangeurs statiques en fonction de la vitesse superficielle du fluide pour différentes viscosités de la phase aqueuse. . . . .	88
IV.19	Pertes de charges induites par les différents mélangeurs : modèle de Darcy-Forchheimer <i>versus</i> résultats expérimentaux. . . . .	90
IV.20	(a) Évolution de la DTG en fonction de la longueur de l'insert (mousse PP); (b) évolution de la taille moyenne des gouttes ( $d_{43}$ ) en fonction de la longueur des inserts pour les trois mousses. . . . .	90
IV.21	Comparaison de DTG obtenues par les différents mélangeurs statiques et différentes viscosités de la phase dispersée ( $L_i = 75$ mm, $u_s = 0.6$ m.s <sup>-1</sup> et $\mu_c = 1$ mPa.s. . . . .	91
IV.22	Tailles moyennes à l'équilibre : prédiction par la corrélation de Middleman modifiée <i>versus</i> résultats expérimentaux. . . . .	93
IV.23	Schéma représentatif pour le suivi du crémage avec des résultats typiques de rétrodiffusion dans le temps et dans l'espace (à gauche) et de spectres Raman dans le temps à une hauteur donnée (à droite). . . . .	95
IV.24	Évolution temporelle des spectres Raman sur deux bandes spectrales d'intérêt, collectés par une sonde <i>in situ</i> placée à mi-hauteur de l'échantillon. . . . .	96
IV.25	Spectres Raman (initial et final) collectés par une sonde <i>ex situ</i> à placée à mi-hauteur de l'échantillon dans différentes conditions (taille moyenne des gouttes et fraction volumique initiale de la phase dispersée). . . . .	96
IV.26	Fraction volumique d'huile en fonction de la hauteur de la cellule à différents instants et dans différentes conditions (taille moyenne des gouttes et fraction volumique initiale de la phase dispersée). Les courbes en pointillé se réfèrent aux données expérimentales et les courbes continues à la simulation. . . . .	99
IV.27	Fraction volumique d'huile à mi-hauteur de la cellule en fonction du temps : comparaison entre la turbidimétrie, la spectroscopie Raman et le modèle. (A) $d_{43} = 3.6$ $\mu\text{m}$ et $\phi_{ini}$ variable, (B) $d_{43} = 6.8$ $\mu\text{m}$ et $\phi_{ini}$ variable. . . . .	100
V.1	Schéma expérimental pour la préparation des émulsions doubles E/H/E en deux étapes : rotor-stator (première étape) suivi de mélangeurs statiques (seconde étape) [19]. . . . .	111
V.2	Viscosité apparente des émulsions internes en fonction du taux de cisaillement : effet de la fraction de la phase dispersée (gauche), effet de la viscosité de la phase dispersée (milieu) et effet de la viscosité de la phase continue (droite). . . . .	114
V.3	Viscosité apparente (à $\dot{\gamma} = 1000$ s <sup>-1</sup> ) des émulsions internes en fonction de la fraction dispersée : effet de la viscosité de la phase dispersée (haut) et effet de la viscosité de la phase continue (bas). . . . .	114
V.4	Image typique au microscope optique d'une double émulsion (E/H/E). . . . .	115

TABLE DES FIGURES

---

V.5	DTG des émulsions doubles E/H/E dans différentes conditions : (a) effet du nombre de mélangeurs statiques; (b) effet de la viscosité de la phase huileuse à $\mu_c = \mu_{wi} = 1$ mPa.s; (c) effet de la viscosité de la phase huileuse à $\mu_c = 1$ mPa.s et $\mu_{wi} = 5$ mPa.s; (d) effet de la viscosité de la phase aqueuse interne à $\mu_c = 1$ mPa.s et $\mu_o = 5$ mPa.s; (e) effet de la fraction de la phase interne à $\mu_c = \mu_{wi} = 1$ mPa.s et $\mu_o = 10$ mPa.s; (f) effet de la viscosité de la phase aqueuse externe à $\mu_{wi} = 1$ mPa.s et $\mu_o = 10$ mPa.s. . . . .	116
V.6	Comparaison de l'efficacité d'émulsification des mélangeurs statiques entre une huile (cas d'une émulsion simple) et une émulsion interne (cas d'une émulsion double). . . . .	117
V.7	Viscosité apparente des émulsions internes : résultats expérimentaux (symboles) <i>versus</i> modèle d'Ostwald-de Waele (trait continu). . . . .	119
V.8	Distribution du taux de cisaillement à différentes positions adimensionnelles ( $L^*$ ) du deuxième élément SMX+ pour les trois expériences 15, 16 et 17 du Tableau V.2. . . . .	120
V.9	Fonctions densité de probabilité normalisées du taux de cisaillement dans différents cas extraites à partir de l'écoulement à travers le troisième élément SMX+. . . . .	121
V.10	Comparaison entre les DTG expérimentales et celles prédites par le modèle en aval du procédé dans différents cas. . . . .	122

# Liste des tableaux

I.1	Doctorants, post-doctorants et stagiaires (M2) co-encadrés. . . . .	17
I.2	Liste des stagiaires (L3, M1) co-encadrés. . . . .	18
III.1	Liste des expériences et des conditions opératoires correspondantes dans le cas de la précipitation de l'oxalate de néodyme. . . . .	52
III.2	Liste des expériences et des conditions opératoires correspondantes dans le cas de la précipitation de l'oxalate d'uranium. . . . .	55
III.3	Résultats numériques en termes de tailles moyennes ( $\bar{d}_{43}$ ) des cristallites. . . . .	57
IV.1	Propriétés géométriques des mélangeurs SMX+ (données du fournisseur). . . . .	66
IV.2	Caractéristiques de quelques mélanges eau-glycérol à 20 °C utilisés comme phase continue. . . . .	68
IV.3	Paramètres estimés du noyau de rupture . . . . .	83
IV.4	Propriétés géométriques moyennes des trois mousses métalliques déterminées à partir de la microtomographie et l'analyse d'image. . . . .	87
IV.5	Perméabilités et passabilités des différents mélangeurs estimées à partir du modèle de Darcy-Forchheimer. . . . .	89
IV.6	Propriétés du n-Hexadécane ( $C_{16}H_{34}$ ) utilisé comme phase dispersée. . . . .	94
V.1	Quelques procédés de préparation d'émulsions doubles en deux étapes. . . . .	110
V.2	Liste des expériences pour la préparation des émulsions doubles E/H/E. . . . .	112



# Synthèse des activités

Chapitre

Wir müssen wissen

Wir werden wissen

David Hilbert

## Sommaire

<b>Formation</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>Expérience professionnelle</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>I.1 Activités de recherche</b> . . . . .	<b>14</b>
I.1.1 Encadrement doctoral et scientifique . . . . .	17
I.1.2 Animation de la recherche, responsabilités collectives . . . . .	18
<b>I.2 Activités d'enseignement</b> . . . . .	<b>19</b>
<b>I.3 Production scientifique</b> . . . . .	<b>19</b>

**Noureddine Lebaz**, 37 ans. Nationalité franco-algérienne. Maître de Conférences des Universités à l'université **Claude Bernard Lyon 1**, Docteur en Génie des Procédés (**INSA**, Toulouse) et Ingénieur en Génie Chimique (**Ecole Polytechnique**, Alger).

## Formation

- 2015 **Docteur de l'Institut des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA)** en Génie des Procédés au Laboratoire *Toulouse Biotechnology Institute*. Sujet : *Modélisation de l'hydrolyse enzymatique de la biomasse lignocellulosique par bilan de population*
- 2012 **Master 2 Recherche en Génie des Procédés et de l'Environnement à l'INSA** de Toulouse. Sujet : *Capture de CO<sub>2</sub> : conception de contacteurs membranaires composites*.
- 2011 **Ingénieur d'État en Génie Chimique** de l'École Nationale Polytechnique (**ENP**) d'Alger. Sujet : *Simulation de l'évaluation et du captage du CO<sub>2</sub> émis par une cimenterie*.

## Expérience professionnelle

- 2016 - Maître de Conférences des Universités au département Génie Électrique et des Procédés (GEP) de l'Université **Claude Bernard Lyon 1** (69).
- 2015-2016 **Post-doctorant** à l'**INSA** de Toulouse  
Sujet : *Simulation et analyse de trajectoires de particules en cuve agitée à différentes échelles.*  
Cadre : Collaboration de recherche entre TBI et la société Fermentalg.
- 2012-2015 *Moniteur de l'enseignement supérieur* au département Génie des Procédés et de l'Environnement de l'**INSA** de Toulouse  
Enseignements : Travaux pratiques de chimie et de génie chimique  
Responsables : Dr. S. Mathé, Dr. D. Bastoul
- 2012-2015 *Doctorant* à *Toulouse Biotechnology Institute (TBI)*  
Sujet : *Modélisation de l'hydrolyse enzymatique de la biomasse lignocellulosique par bilan de population.*  
Directeurs de thèse : Pr. J. Morchain, Pr. A. Cockx et Pr. M. Spérandio  
Financement : Toulouse White Biotechnology & Région Midi-Pyrénées
- 2012 *Stage M2* au *Laboratoire de Génie Chimique (LGC)* de Toulouse  
Sujet : *Capture de CO<sub>2</sub> : conception de contacteurs membranaires composites.*  
Responsable : Pr. J.-C. Rémy
- 2011 *Stage Ingénieur* au *Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles, École Polytechnique (ENP)* d'Alger  
Sujet : *Simulation de l'évaluation et du captage du CO<sub>2</sub> émis par une cimenterie.*  
Responsable : Pr. R. Derriche

### I.1 Activités de recherche

J'ai rejoint le Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (**LAGEPP**) en septembre 2016 où je travaille depuis à cheval entre deux équipes de recherche à savoir l'équipe Procédés des Milieux Dispersés (ProDis) et l'équipe Génie Pharmaceutique (GePharm).

Mon activité de recherche est centrée sur la modélisation dynamique des systèmes dispersés avec une approche numérique basée principalement sur le formalisme des bilans de population et le développement de métrologies expérimentales adaptées pour la caractérisation des systèmes étudiés à différentes échelles dans le but d'alimenter et de valider les modèles numériques proposés.

Principalement, deux procédés sont explorés à savoir les systèmes liquide-liquide (émulsification simple et double) et les systèmes solide-liquide (cristallisation/précipitation). L'émulsification concerne la préparation, la caractérisation et le suivi de la stabilité dans le temps d'émulsions simples et doubles avec différents procédés de génération. L'objectif est de proposer des

modélisations adaptées et prédictives comme outil d'aide à la décision pour la formulation de systèmes ayant des propriétés contrôlées (en termes de distribution de taille de gouttes notamment). Cette finalité intéresse tout particulièrement l'équipe GePharm dans le but d'encapsuler des vecteurs pharmaceutiques dans des systèmes maîtrisés et à libération contrôlée.

Dans ce but, nous avons intensivement exploré l'émulsification via l'utilisation de mélangeurs statiques. Outre le mode continu de fonctionnement, ce qui est d'un intérêt certain pour l'industrie, ils offrent différents avantages comparés aux procédés plus classiques généralement utilisés (efficacité, compacité et le coût faible d'utilisation et d'entretien). Ce procédé a été donc étudié en détail (expérimentalement et numériquement) dans le cas de la génération d'émulsions simples en collaboration avec [Nida Othman \(LAGEPP\)](#). Pour générer les données expérimentales, une douzaine de stagiaires (principalement en Bac+4) ont travaillé sur le sujet sur une durée de 2 mois chacun (voir [Tableau I.2](#)). De plus, une collaboration est entreprise avec [Fouad Azizi](#) (Université Américaine de Beirut, Liban) pour les aspects CFD (Computational Fluid Dynamics). Ce travail se poursuit actuellement par la thèse de [Kristy Touma \(MESR\)](#) sur l'identification paramétrique et l'analyse d'incertitude lors de la modélisation du procédé d'émulsification.

Le passage à la préparation d'émulsions doubles, plus intéressantes pour l'équipe GePharm et moins abordées dans la littérature, a bénéficié d'un premier financement de l'Institut de Chimie de Lyon ([DEmulMod](#)) et de l'ANR JCJC [DEPMod](#). L'objectif étant de travailler à deux échelles distinctes mais toujours en mode continu : en microfluidique afin de visualiser la formation des gouttes localement puis à l'échelle des mélangeurs statiques pour une intensification de la production. La thèse de [Ranim Chakleh](#) s'inscrit dans ce cadre.

Concernant la stabilité des émulsions dans le temps, le phénomène de crémage des gouttes a été étudié dans la thèse de [Tanmoy Deb](#) (projet européen [ModLife](#)) via l'utilisation de la turbidimétrie et la spectroscopie Raman puis modélisé. Ce travail se poursuit via l'exploration d'autres techniques de mesures (turbidimétrie couplée à une centrifugation pour accélérer le crémage) et d'autres phénomènes ayant lieu pendant la migration des gouttes telle que la coalescence et le comportement d'émulsions doubles (où la physique est encore plus complexe). Le deuxième volet de mon activité de recherche concerne les procédés de cristallisation/précipitation avec des applications dans les domaines de la santé, de l'environnement et de l'énergie.

Dans le domaine de la santé, les polymères stimulables sont largement explorés pour l'encapsulation de principes actifs pharmaceutiques ciblant des sites de libération spécifiques. La thèse de [Fabrice Ofridam \(MESR\)](#) portait sur la précipitation en milieu aqueux de polymères sensibles au pH utilisés comme revêtements entériques dans l'industrie pharmaceutique. Deux polymères pH-sensibles sont étudiés et leurs interactions avec des polymères secondaires et/ou des tensioactifs sont explorées. Dans la même thématique, la thèse de [Laurine Hourdel \(Sanofi\)](#) s'intéresse à la formation de nanoparticules lipidiques dans un mélangeur continu où deux phases (aqueuse et organique) sont mélangées. L'écoulement est simulé numériquement pour le corréler aux propriétés des nanoparticules.

Dans le domaine de l'énergie, le recyclage (par précipitation) du combustible irradié en aval des réacteurs nucléaires permet d'optimiser la consommation en uranium et de réduire les déchets. Dans cette optique, une collaboration avec le CEA Marcoule, portée par Denis Mangin, a permis le financement de la thèse de Cristian Camilo Ruiz Vasquez. L'objectif de la thèse était le développement d'un modèle de bilan de population décrivant la précipitation des actinides dans un réacteur à effet vortex. L'originalité du travail est le découpage du réacteur en zones homogènes d'un point de vue hydrodynamique et le transport de la population de particules à travers les différents compartiments, afin de s'affranchir du couplage classique CFD-bilan de population, très coûteux en temps de calcul.

Dans le domaine de l'environnement et à l'aune des changements climatiques, un des défis actuels est la gestion du CO<sub>2</sub> (optimisation/réduction des émissions, captage et valorisation du CO<sub>2</sub> émis). Le captage du CO<sub>2</sub> par précipitation est une stratégie prometteuse qui peut se décliner sous différentes formes. La précipitation membranaire des carbonates de barium était l'objet du projet ANR JCJC ICARE porté par Elodie Chabanon. J'ai co-encadré le post-doctorant Adithya R. Krishnan dont le travail visait à développer un modèle mathématique qui intègre l'interaction locale entre l'hydrodynamique et la phase dispersée. L'intérêt du modèle réside dans la prédiction des caractéristiques finales des précipités produits fortement dépendantes de l'écoulement d'une part et du transfert de matière à travers une membrane dense d'autre part. Ce travail numérique s'appuyait sur les résultats d'une thèse expérimentale financée par le même projet.

Comme prolongement logique de ces travaux numériques sur la cristallisation, une collaboration avec l'équipe d'automatique du LAGEPP est amorcée depuis 2018 avec un premier financement du CNRS (projet PEPS ELTaCriB) sur l'estimation en ligne de la distribution de taille des cristaux dans un cristalliseur fermé (stage M2 de Lucas Brivadis). Différentes demandes de financement (notamment ANR) sont rédigées dans ce sens sans succès pour le moment.

Toujours dans la thématique "CO<sub>2</sub>", le projet CARNOT CARBOaq est une collaboration entre le LAGEPP, le CP2M et Vicat et a comme objectif le captage du CO<sub>2</sub> des fumées industrielles (cimenteries) par transfert gaz-liquide sur une colonne à garnissage dynamique et la solution acide résultante servira au traitement des gravats de béton (libération des ions Ca<sup>2+</sup>). Les ions Ca<sup>2+</sup> seront précipités sous forme de carbonates et valorisés (thèse de Malo Tollet). Une première partie sur la cinétique de dissolution des gravats est conduite (post-doctorat de Amine Bourouina). Le projet avec l'IFPEN a la même finalité mais utilise des solvants précipitant à la place de l'eau (thèse de Maëlle Nisolle).

Dans le registre "recyclage", le projet ReSol portant sur la récupération du PVC (polychlorure de vinyle) par précipitation est financé par la région Auvergne Rhône-Alpes. Ce projet regroupe le LAGEPP, l'ISA et les sociétés Chomarar et Polyloop. Le but étant de traiter les déchets/chutes en tissu contenant du PVC formulé afin de le solubiliser puis le précipiter dans un deuxième temps pour sa réutilisation. Deux post-doctorants ont travaillé sur ce projet (Maya Khellaf et Zouhair Aït Touchente).

Dans un souci de valorisation de la biomasse (lignites, déchets forestiers et boues de station d'épuration des eaux usées), le projet européen HyCon s'intéresse à sa conversion catalytique

par hydrotraitement. J'ai co-encadré avec [Mélaz Tayakout-Fayolle](#) le post-doctorat de Barbara Browning sur la modélisation cinétique de ce procédé en étroite collaboration avec l'[IRCE](#) pour la partie expérimentale du projet.

En plus de ces différents projets de recherche, je collabore avec [Abdelhamid Elaissari \(ISA\)](#) sur la synthèse et la caractérisation de systèmes colloïdaux pour différentes applications (diagnostic biomédical, encapsulation de molécules actives, ...).

L'ensemble des projets auxquels j'ai pris part depuis 2016 en tant que coordinateur ou collaborateur est donné dans l'Annexe [A](#).

### I.1.1 Encadrement doctoral et scientifique

J'ai co-encadré 2 thèses soutenues, 5 post-doctorants et 3 stages de niveau Master 2. Je co-encadre actuellement 4 thèses et 4 stages M2. Le [Tableau I.1](#) résume l'ensemble de ces encadrements en lien avec les différents projets décrits auparavant.

Période	Nom	Niveau	Financement	Taux (%)
2016-2019	Tanmoy Deb	Thèse	<a href="#">ModLife</a>	33%
2017-2020	Fabrice Ofridam	Thèse	<a href="#">MESR</a>	33%
2019-2022	Cristian Camilo Ruiz Vasquez	Thèse	<a href="#">CEA</a>	33%
2022-2025	Kristy Touma	Thèse	<a href="#">MESR</a>	50%
2023-2026	Laurine Hourdel	Thèse	<a href="#">CIFRE</a>	30%
2023-2026	Ranim Chakleh	Thèse	<a href="#">DEPMod</a>	50%
2023-2026	Maëlle Nisolle	Thèse	<a href="#">IFPEN</a>	33%
2021	Adithya R. Krishnan	Post-Doc	<a href="#">ICARE</a>	50%
2022	Maya Khellaf	Post-Doc	<a href="#">ReSol</a>	50%
2023-2024	Zouhair Ait Touchente	Post-Doc	<a href="#">ReSol</a>	50%
2022-2023	Barbara Browning	Post-Doc	<a href="#">HyCon</a>	50%
2023-2024	Amine Bourouina	Post-Doc	<a href="#">CARBOaq</a>	33%
2018	Lucas Brivadis	Bac+5	<a href="#">ELTaCriB</a>	20%
2019	Ombeline Dodeman	Bac+5	<a href="#">LAGEPP</a>	50%
2022	Kristy Touma	Bac+5	<a href="#">DEmulMod</a>	50%
2024	Hicham El Haddouti	Bac+5	<a href="#">CARBOaq</a>	20%
2024	Mathias Goepp	Bac+5	<a href="#">CIFRE</a>	33%
2024	Kenza Boukhetouche	Bac+5	Lyon 1	33%
2024	Khadidja Sall	Bac+5	Lyon 1	33%

TABLEAU I.1 – Doctorants, post-doctorants et stagiaires (M2) co-encadrés.

Dans le [Tableau I.2](#), les différents stagiaires (Bac+3 et Bac+4) que j'ai co-encadrés sont donnés par ordre chronologique. La plupart d'entre eux sont issus du master Génie des Procédés et des Bioprocédés (GPGB) de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Ces stages, d'une durée de 2 mois dans la plupart des cas, constituaient généralement une première expérience pour les étudiants en milieu professionnel et une initiation à la recherche.

Année	Stagiaire	Niveau	Durée	Taux (%)	Co-encadrement
2017	Dominique Madzou	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2018	Kristin Angelova	Bac+3	2 mois	33	E. Gagnière E. Chabanon
2018	Justine Massias	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2018	Aiman Bin Kamaruddin	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2018	Aboubakry Niane	Bac+4	2 mois	33	E. Gagnière E. Chabanon
2019	Charles Chatton	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2019	Tokannou Kinzo Harol	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2019	Jelena Miladinovic	Bac+4	2 mois	33	E. Gagnière E. Chabanon
2021	Coraline Sester	Bac+4	4 mois	50	A. Elaissari
2021	Abderamane Ahmat	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2021	Imane Chakib	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2021	Andres Cespedes	Bac+4	2 mois	100	-
2022	Aya Boudemia	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2022	Mohamed Belkhir	Bac+4	2 mois	50	N. Othman
2023	Loris Bouet	Bac+4	2 mois	100	-
2023	Yusra Guedda	Bac+4	3 mois	33	N. Othman T. Kristy
2024	Maryam Javadi	Bac+4	3 mois	33	N. Othman R. Chakleh
2024	Doria Bensaada	Bac+4	3 mois	33	N. Othman K. Touma

TABLEAU I.2 – Liste des stagiaires (L3, M1) co-encadrés.

### I.1.2 Animation de la recherche, responsabilités collectives

- Organisation des Journées des Jeunes Chercheurs (JJC) du LAGEPP, en juin 2017.
- Membre élu au conseil de laboratoire (LAGEPP) depuis mars 2021.
- Membre du GDR *Morphea* "Morphologie et Phénomènes d'Agrégation" depuis son lancement en 2018.
- Membre du comité d'organisation du congrès national *Cristal*, 09-10 Juin 2022, Lyon.
- Co-Chair et co-organisateur du congrès international *Population Balance Modelling* (PBM7), 9-11 Mai 2022, Lyon.
- Guest Editor pour le journal *Chemical Engineering Research & Design*, actes du congrès *Population Balance Modelling* (PBM7).
- Reviewer : *Chemical Engineering Science*, *Chemical Engineering Journal*, *Processes*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *ACS Applied Polymer Materials*,

International Journal of Pharmaceutics, Water, SN Applied Sciences, Minerals, Separations, ChemEngineering et Chemistry Africa.

## I.2 Activités d'enseignement

Mon activité d'enseignement concerne essentiellement les phénomènes de transfert aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué. À ce titre, je suis en charge de l'UE Transferts Thermiques destinée aux étudiants en Licence 3 Physique-Chimie parcours Génie des Procédés dans son intégralité (cours, TD et TP) pour un effectif variant entre 30 et 60 étudiants/an. Pour cette même filière, j'assure comme suite logique le cours de Thermique Industrielle (machines thermiques, turbines) et je suis en charge des TP de Mécanique des Fluides et de Dimensionnement des Opérations Unitaires. Je dispense aussi le cours d'Hydrodynamique dans les procédés (M2 Génie des Procédés Physicochimiques). En moyenne, j'assure une charge d'enseignement d'environ 225 h eqTD/an. La répartition est donnée dans la Figure I.1.

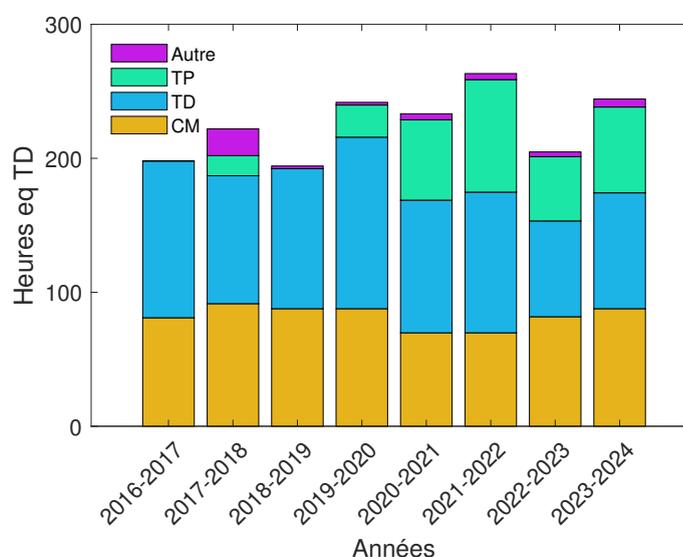


FIGURE I.1 – Répartition des enseignements effectués depuis 2016.

## I.3 Production scientifique

Je suis l'auteur ou le co-auteur de 44 articles scientifiques publiés dans des revues internationales à comité de lecture (moyenne : ~5 articles/an) dont 11 en tant que premier auteur et de 2 chapitres de livres. L'ensemble de ma production scientifique est détaillé dans l'Annexe B.



# Formalisme des bilans de population

Chapitre

Toute loi physique doit être  
empreinte de beauté  
mathématique.

Paul Dirac

## Sommaire

<b>II.1 Introduction</b>	<b>21</b>
<b>II.2 Formulation de l'équation de bilan de population</b>	<b>22</b>
II.2.1 La fonction densité en nombre (NDF)	22
II.2.2 L'équation de bilan de population	22
II.2.3 Les termes d'apparition et de disparition	23
<b>II.3 Méthodes de résolution</b>	<b>24</b>
II.3.1 Méthodes de discrétisation	24
II.3.2 Méthodes des moments	28
II.3.3 Méthodes stochastiques	34
<b>II.4 Couplages avec l'hydrodynamique</b>	<b>34</b>
<b>II.5 Choix de la méthode de résolution</b>	<b>35</b>
<b>II.6 Conclusions</b>	<b>35</b>

## II.1 Introduction

Les systèmes polyphasiques sont très répandus dans l'industrie des procédés. Ils sont constitués d'une phase continue et d'une ou plusieurs phase-s dispersée-s sous forme de bulles, de gouttes, de particules solides ou toutes autres entités (cellules par exemple) ayant des propriétés distribuées (en taille, composition, porosité, ...) [1]. De plus, ces entités dispersées subissent, durant leur temps de séjour dans le système considéré, des transformations continues dues à l'interaction entre les entités elles-mêmes et avec la phase continue. Ainsi, prédire la dynamique d'évolution des propriétés de la phase dispersée est capital pour le design, la conduite et l'optimisation des procédés et leur changement d'échelle .

Différentes approches numériques peuvent être utilisées pour la description de ces systèmes complexes opérés généralement en régime turbulent. Une description Lagrangienne est possible via l'utilisation de la méthode des éléments discrets par exemple où chaque entité est suivie individuellement [2]. Cette technique est plutôt utilisée dans le cas de particules solides non déformables. Elle reste néanmoins extrêmement coûteuse en temps de calcul et ne permet

pas de décrire l'interaction entre les phases et les mécanismes affectant les propriétés de la phase dispersée (apparition de nouvelles particules, rupture ou agglomération de particules existantes par exemple). A l'opposé, une description Eulerienne des systèmes polyphasiques via la mécanique des fluides numérique est largement abordée dans la littérature. Cette approche est surtout utilisée dans les systèmes fluide-fluide où l'interaction est forte entre les phases avec des transferts couplés de masse, de quantité de mouvement et de chaleur [3]. La notion d'entité disparaît au profit de la fraction avec un accès limité aux propriétés moyennes de chaque phase [4]. Des techniques plus élaborées de suivi d'interfaces sont développées mais restent restreintes à petite échelle (une bulle dans un liquide par exemple) [5].

Une façon plus simple et efficace de décrire la phase dispersée est l'utilisation de l'équation de bilan de population (PBE : Population Balance Equation). La PBE décrit l'évolution de la fonction densité en nombre (NDF : Number Density Function) caractéristique de la population d'entités composant la phase dispersée. La NDF définit la distribution des propriétés d'intérêt des entités dans le temps ( $t$ ) et à n'importe quelle position spatiale ( $\mathbf{x}$ ). Ces propriétés d'intérêt sont appelées les coordonnées internes, représentées par le vecteur  $\boldsymbol{\xi}$ , et leur choix dépend du système considéré.

Historiquement, Smoluchowski (1916) formula le premier bilan de population (système d'équations différentielles non-linéaires) pour la coagulation de particules polydisperses [6]. Müller (1928) reformula les équations de Smoluchowski sous la forme d'une équation intégral-différentielle continue [7]. Plus tard, Melzak (1957) considéra, en plus de l'agglomération, la fragmentation des particules [8]. Néanmoins, la formulation complète de l'équation de bilan de population est développée simultanément par Hulburt et Katz [9] et Randolph [10] en 1964 [11].

## II.2 Formulation de l'équation de bilan de population

### II.2.1 La fonction densité en nombre (NDF)

Chaque entité de la phase dispersée, à un instant  $t$ , est définie par sa position spatiale  $\mathbf{x} \equiv (x_1, x_2, x_3)$  (domaine  $\Omega_{\mathbf{x}}$ ). De plus, elle est caractérisée par  $K$  coordonnées internes (espace-phase  $\Omega_{\boldsymbol{\xi}}$ ) données par le vecteur  $\boldsymbol{\xi} \equiv (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_K)$ . La fonction densité en nombre  $n(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t)$  est définie comme le nombre d'entités dans le volume physique infinitésimal  $d\mathbf{x}$  et dans l'espace-phase infinitésimal  $d\boldsymbol{\xi}$  :  $n(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t)d\mathbf{x}d\boldsymbol{\xi}$  [3]. Le nombre total d'entités  $N(t)$  est obtenu par intégration comme :

$$N(t) = \int_{\Omega_{\boldsymbol{\xi}}} \int_{\Omega_{\mathbf{x}}} n(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t) d\boldsymbol{\xi} d\mathbf{x} \quad (\text{II.1})$$

### II.2.2 L'équation de bilan de population

La variation de la fonction densité en nombre est décrite par l'équation de bilan de population, écrite dans un cas général (d'un point de vue Lagrangien) comme [12, 13] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_{\xi} \cdot \dot{\xi} n + \nabla_x \cdot \dot{x} n = H \quad (II.2)$$

où  $\nabla_{\xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} = \left( \frac{\partial}{\partial \xi_1}, \frac{\partial}{\partial \xi_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial \xi_K} \right)$  est l'opérateur gradient dans l'espace-phase,  $\nabla_x = \frac{\partial}{\partial x} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right)$  est l'opérateur gradient dans l'espace physique et  $H(\xi, x, t)$  est un terme relatif à l'apparition et à la disparition d'entités dans le système.

La formulation Eulerienne s'écrit [14] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_{\xi} \cdot \dot{\xi} n + n \frac{d(\log V)}{dt} = H - \sum_k \frac{F_i n_i}{V} \quad (II.3)$$

où  $V$  est le volume du système et  $F_i n_i$  représente le produit des  $k$  flux volumiques entrant/sortant par les densités en nombre prévalant dans ces flux. Les détails de la dérivation de cette équation sont donnés dans le livre de Randolph et Larson (1988) [15].

Dans les cas qui nous intéressent ici, nous traitons les systèmes solide-liquide (précipitation) et liquide-liquide (émulsification simple/double). Dans les deux cas, une seule coordonnée interne est considérée d'intérêt, à savoir le volume  $v$  (donc la taille  $L$ , sous certaines hypothèses sur la forme) des particules solides/liquides dispersées. Il est à noter que dans le cas des émulsions doubles par exemple, deux coordonnées internes (taille et fraction interne) peuvent être considérées, mais cela n'est pas traité dans ce rapport. De plus, sauf quand il est précisé (auquel cas, un traitement spécifique est présenté), les systèmes étudiés sont uniformes, c'est-à-dire sans dépendance avec l'espace. L'équation II.2 se simplifie alors comme [16] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial v} = H - \sum_k \frac{F_i n_i}{V} \quad (II.4)$$

où  $G$  est la vitesse de croissance (ou de dissolution) des particules.

### II.2.3 Les termes d'apparition et de disparition

Le terme  $H$  dans l'équation II.4 regroupe l'ensemble des phénomènes stochastiques faisant naître ( $B$  pour *Birth*) ou disparaître ( $D$  pour *Death*) des particules. Il s'agit notamment de la nucléation ( $B_n$ ) de germes élémentaires dans les procédés de cristallisation/précipitation, de l'agglomération/coalescence ( $B_a$  et  $D_a$ ) et enfin de la rupture de particules ( $B_r$  et  $D_r$ ). Ce terme s'écrit donc d'une façon générale comme :

$$H = B - D = B_n + B_a - D_a + B_r - D_r \quad (II.5)$$

Le terme de nucléation s'écrit comme la somme de deux termes relatifs à la nucléation primaire ( $B_{n1}$ ) et à la nucléation secondaire ( $B_{n2}$ ), modélisés comme des fonctions puissance de la sursaturation [14] :

$$B_n = B_{n1} + B_{n2} \quad (II.6)$$

Pour l'agglomération/coalescence, les termes d'apparition et de disparition sont explicités dans

l'équation II.7 :

$$B_a - D_a = \frac{1}{2} \int_0^v a(u-v, u)n(u-v, t)n(v, t)dv - \int_0^\infty a(u, v)n(u, t)n(v, t)dv \quad (II.7)$$

où  $a(u, v)$  est le noyau d'agglomération relatif à la fréquence des collisions entre les particules de volume  $u$  et  $v$  et à l'efficacité de ces collisions.

Enfin, dans le cas de la rupture/fragmentation des particules, les termes correspondants sont :

$$B_r - D_r = \int_v^\infty b(u, v)S(v)n(v, t)dv - S(u)n(u, t) \quad (II.8)$$

où  $b(u, v)$  est la fonction de distribution des particules filles issues de la rupture d'une particule de taille plus élevée et  $S(v)$  est le noyau de rupture relatif à la fréquence d'occurrence de ce mécanisme.

## II.3 Méthodes de résolution

L'équation de bilan de population (II.4) est une équation intégro-différentielle partielle hyperbolique. Selon les mécanismes considérés, résoudre cette équation n'est possible analytiquement que dans des cas très simples qui sont utilisés généralement comme des références pour valider les approches numériques. Différentes méthodes numériques sont développées depuis une trentaine d'années et peuvent être divisées en trois catégories : les méthodes de discrétisation, les méthodes des moments et les méthodes stochastiques. Dans chaque catégorie, différentes variantes sont proposées. Cette section donne un aperçu général et succinct sur les méthodes les plus utilisées.

### II.3.1 Méthodes de discrétisation

Les méthodes de discrétisation sont largement développées en analyse numérique pour tous types de problèmes d'ingénierie. Les discrétisations classiques reposent notamment sur des schémas de différences finies et d'éléments finis. Dans le cas de l'équation de bilan de population, ces schémas ne sont pas très efficaces pour une raison simple : la variabilité de la coordonnée interne peut opérer dans un intervalle très large, ce qui requiert une discrétisation très fine. A titre d'exemple, dans un procédé de cristallisation, la nucléation a lieu à l'échelle nanométrique alors que l'agglomération aboutit à des particules millimétriques. Décrire ces deux mécanismes simultanément nécessite une discrétisation adaptée à l'échelle la plus petite (celle de la nucléation), ce qui rend les calculs très lourds et non justifiés (ni adaptés) à grande échelle. De plus, la présence de termes intégraux à évaluer rajoute de la complexité. De ce fait, des techniques de discrétisation particulières sont développées pour l'équation en question. Nous considérons ci-dessous le volume comme coordonnée interne pour illustration.

### Méthode des classes

La méthode des classes est proposée par S. Kumar & D. Ramkrishna en 1996 [17–19]. La technique des pivots fixes [17] est développée initialement pour résoudre l'équation de bilan de population considérant uniquement la rupture et l'agglomération. Dans cette technique, le volume  $v$  est discrétisé en un nombre fini de classe  $M$  distribuées d'une façon quelconque (uniformément, suivant une suite géométrique ou d'une façon non-régulière). Chaque classe  $[v_i, v_{i+1}]$  est représentée par son pivot  $x_i$  qui représente le volume médian ( $[v_i, v_{i+1}] = [x_{i-1/2}, x_{i+1/2}]$ ). Le nombre total de particules  $N_i(t)$  dans la classe  $i$  est donné par :

$$N_i(t) = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv \quad (\text{II.9})$$

En intégrant les termes de rupture et d'agglomération sur l'ensemble des classes, on obtient le système d'équations différentielles ordinaires suivant :

$$\begin{aligned} \frac{dN_i(t)}{dt} = & \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq (x_j + x_k) \leq x_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \eta a_{j,k} N_j(t) N_k(t) - N_i(t) \sum_{k=1}^M a_{i,k} N_k(t) \\ & + \sum_{k=i}^M m_{i,k} S_k N_k(t) - S_i N_i(t) \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

où  $\eta$  est la fonction de répartition du volume entre les pivots adjacents, définit comme :

$$\eta = \begin{cases} \frac{x_{i+1} - v}{x_{i+1} - x_i}, & x_i \leq v \leq x_{i+1} \\ \frac{v - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}, & x_{i-1} \leq v \leq x_i \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

et  $m_{i,k}$  est la contribution de la rupture des particules de taille  $x_k$  au  $i^{\text{ème}}$  pivot et s'écrit comme :

$$m_{i,k} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{x_{i+1} - v}{x_{i+1} - x_i} b(v, x_k) dv + \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{v - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} b(v, x_k) dv \quad (\text{II.12})$$

Les expressions de  $\eta$  et  $m_{i,k}$  dans les équations II.11 et II.12 respectivement sont dues à la conservation du nombre et de la masse dans le système. Ce sont ces contraintes qui permettent de relâcher la discrétisation sans perdre en précision. En effet, dans la plupart des cas, quelques dizaines de classes suffisent pour bien décrire la dynamique de la distribution.

Pour traiter la croissance (terme continu), la technique des pivots glissants est développée [18]. En effet, l'équation de bilan de population où uniquement la croissance est considérée est une équation de transport caractérisée par la vitesse  $G(v, t)$  définie comme :

$$\frac{dv}{dt} = G(v, t) \quad (\text{II.13})$$

Dans ce cas, une façon simple de décrire l'évolution de la distribution est de transporter les

pivots (donc les classes) définissant la distribution initiale à la même vitesse que la croissance. Cela permet d'éviter la diffusion et la dispersion numériques et l'instabilité rencontrées dans le cas d'une grille fixe. Le problème apparaît quand un terme de nucléation par exemple doit être considéré. En effet, les nucléi apparaissent sur le premier pivot défini initialement (la plus petite taille). Si ce pivot glisse, la taille des nucléi change, ce qui n'est pas représentatif de la réalité. Pour résoudre ce problème, au fur et à mesure de la croissance (donc glissement des pivots), un pivot est rajouté périodiquement, centré sur la taille des nucléi. Afin de conserver un nombre de pivots relativement faible, ce qui fait la puissance de cette technique, des pivots existant peuvent être enlevés et leur contenu redistribué sur les pivots adjacents comme expliqué auparavant dans le cas de la technique des pivots fixes (en garantissant la conservation de deux propriétés : le nombre et le volume) [19].

### Méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis est proposée initialement par F. Filbet et P. Laurençot (2004) [20] pour la résolution numérique de l'équation de coagulation de Smoluchowski. A cet effet, l'équation est reformulée comme une loi de conservation (de la masse) comme suit :

$$\frac{\partial g(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial (xn(x, t))}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \int_0^x \int_{x-u}^{\infty} ua(u, v)n(u, t)n(v, t)dudv \right) \quad (\text{II.14})$$

Cette reformulation est étendue par J. Kumar et al. (2009) [21] pour la rupture et s'écrit dans ce cas comme :

$$\frac{\partial g(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \int_x^{\infty} \int_0^x ub(u, v)S(v)n(v, t)dudv \right) \quad (\text{II.15})$$

La discrétisation spatiale de ces lois de conservation conduit à l'approximation de la fonction  $g(x, t)$  via l'expression des flux massiques  $J_{i \pm \frac{1}{2}}$  à travers les limites  $i \pm \frac{1}{2}$  de la cellule  $\Lambda_i = [x_{i+\frac{1}{2}}, x_{i-\frac{1}{2}}]$  de largeur  $\Delta x_i = (x_{i+\frac{1}{2}} - x_{i-\frac{1}{2}})$  comme :

$$\frac{dg_i}{dt} = \frac{J_{a, i+\frac{1}{2}} + J_{r, i+\frac{1}{2}} - J_{a, i-\frac{1}{2}} - J_{r, i-\frac{1}{2}}}{\Delta x_i} \quad (\text{II.16})$$

où

$$J_{a, i+\frac{1}{2}} = \sum_{k=1}^i \left( \sum_{j=\alpha_{i,k}}^M \int_{x_{j-\frac{1}{2}}}^{x_{j+\frac{1}{2}}} \frac{a(u, x_k)}{u} dug_j + \int_{x_{i+\frac{1}{2}}-x_k}^{x_{\alpha_{i,k}}-\frac{1}{2}} \frac{a(u, x_k)}{u} dug_{\alpha_{i,k}-1} \right) \quad (\text{II.17})$$

et

$$J_{r, i+\frac{1}{2}} = - \sum_{k=i+1}^M g_k \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \frac{S(v)}{v} dv \int_0^{x_{i+\frac{1}{2}}} ub(v, x_k) du \quad (\text{II.18})$$

avec  $\alpha_{i,k}$  un entier correspondant à l'indice de chaque cellule tel que  $x_{i+\frac{1}{2}} - x_k \in \Lambda_{\alpha_{i,k}-1}$ .

Suivant le même concept, S. Qamar & G. Warnecke (2007) [22] ont traité le terme de croissance, qui s'écrit dans ce cas comme :

$$\frac{dg(x,t)}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} (G(x)g(x,t)) - \frac{G(x)g(x,t)}{x} = 0 \quad (\text{II.19})$$

La semi-discrétisation de ce terme aboutit à :

$$\frac{dg_i}{dt} = -\frac{1}{\Delta x_i} [(Gg)_{i+\frac{1}{2}} - (Gg)_{i-\frac{1}{2}}] + \frac{G_{i+\frac{1}{2}}g_i}{x_i} \quad (\text{II.20})$$

La précision de ce schéma de discrétisation dépend essentiellement de l'estimation des flux aux interfaces de chaque cellule  $(Gg)_{i\pm\frac{1}{2}}$  [23, 24]. Comme première approche, l'estimation peut être faite avec le schéma au premier ordre (FOFVM : First-Order Finite Volume Method) suivant :

$$(Gg)_{i+\frac{1}{2}} = (Gg)_i \quad \& \quad (Gg)_{i-\frac{1}{2}} = (Gg)_{i-1} \quad (\text{II.21})$$

Néanmoins, ce schéma souffre d'une diffusion numérique importante, à moins d'utiliser un nombre très élevé de cellules [24]. Pour minimiser ce problème, des schémas d'ordre élevé (HOFVM : High-Order Finite Volume Method) sont proposés comme ci-après [22] :

$$(Gg)_{i+\frac{1}{2}} = G_{i+\frac{1}{2}} \left( g_i + \frac{\Delta x_i}{2\Delta x_{i-\frac{1}{2}}} \phi(r_i^+) (g_{i+1} - g_i) \right) \quad (\text{II.22})$$

où  $\Delta x_{i-\frac{1}{2}} = x_i - x_{i-1}$  et  $\phi$  est une fonction limitante du flux qui s'écrit comme [25] :

$$\phi(r_i^+) = \frac{|r_i^+| + r_i^+}{1 + |r_i^+|} \quad \& \quad r_i^+ = \frac{g_i - g_{i-1} + \varepsilon}{g_{i+1} - g_i + \varepsilon} \quad (\text{II.23})$$

Le paramètre  $\varepsilon$  est suffisamment petit ( $\sim 10^{-10}$ ), uniquement pour éviter la division par zéro. D'autres fonctions  $\phi$  sont proposées par LeVeque (2002) [26].

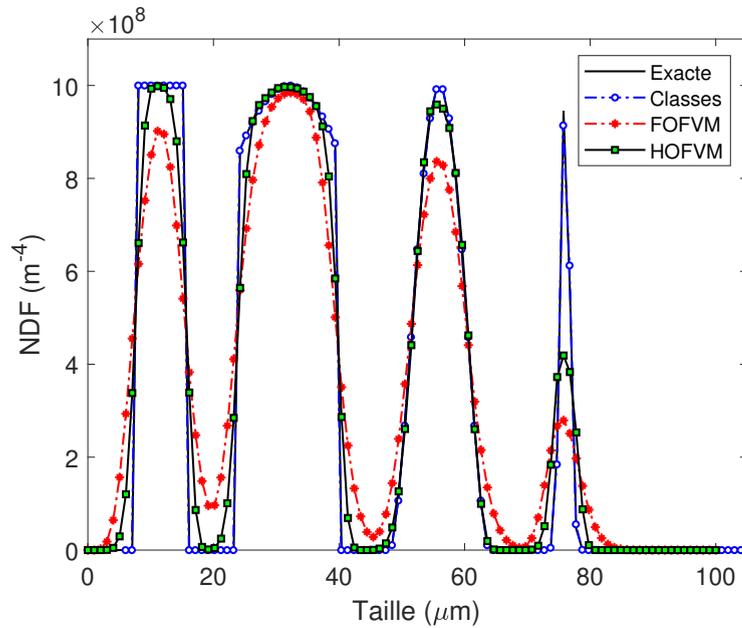


FIGURE II.1 – Comparaison entre les méthodes des classes et des volumes finis (FOFVM et HOFVM) dans un cas simple de croissance constante.

A titre d'illustration, la Figure II.1 compare la méthode des classes à la méthode des volumes finis dans un cas simple de croissance constante sur une grille uniforme. Dans ce cas, la solution analytique est obtenue facilement par le transport de la NDF à la vitesse  $G$  [27].

On remarque que le résultat de la méthode des classes avec pivots glissants est confondu avec la solution analytique et permet de décrire avec précision même les parties raides de la NDF grâce au transport des pivots. La méthode des volumes finis (grille fixe) avec l'approximation au premier ordre (FOFVM) retrouve globalement la forme de la NDF mais manque de précision sur les parties raides. En revanche, la méthode des volumes finis à l'ordre élevée (HOFVM) améliore notablement la prédiction et se rapproche de ce qui est obtenu avec la méthode des classes, ce qui explique son large utilisation pour la modélisation des procédés de cristallisation/précipitation.

### Autres méthodes

Si les méthodes des classes et des volumes finis restent largement utilisées dans différentes applications, d'autres méthodes de discrétisation sont proposées dans la littérature comme la méthode des éléments finis [28, 29], la méthode des caractéristiques [30, 31] ou encore la méthode de la cellule moyenne [32, 33].

### II.3.2 Méthodes des moments

Contrairement aux méthodes de discrétisation, les méthodes des moments ne s'intéressent pas à la dynamique de la fonction densité en nombre mais à celle de ses propriétés globales (nombre total d'entités, la longueur totale, la surface et le volume par exemple) définies par

les moments. Cette approche est introduite initialement par Hulburt & Katz (1964) [9]. Le moment  $m$  d'ordre  $k$  ( $k$  étant un entier positif ou nul) d'une fonction densité en nombre  $f(x)$  est défini comme :

$$m_k = \int_0^\infty x^k f(x) dx \quad (II.24)$$

L'intérêt de ce type de méthodes est la réduction drastique du nombre d'équations à résoudre, ce qui rend les couplages (avec la CFD par exemple) efficaces. Dans un objectif d'illustration, nous considérons dans cette partie un système fermé ( $F_i = 0$ ) et la longueur  $L$  comme coordonnée interne.

### Méthode des moments standard (SMOM)

La méthode des moments standard dérive directement de la transformation de l'équation de bilan de population par intégration (équation II.24). L'équation II.4 s'écrit alors [34] :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = (0)^k B_n + \int_0^\infty kL^{k-1} G(L)n(L,t)dL + \bar{B}_a - \bar{D}_a + \bar{B}_r - \bar{D}_r \quad (II.25)$$

avec :

$$\begin{aligned} \bar{B}_a - \bar{D}_a &= \frac{1}{2} \int_0^\infty n(\lambda,t) \int_0^\infty a(L,\lambda) (L^3 + \lambda^3)^{k/3} n(L,t) dL d\lambda \\ &\quad - \int_0^\infty L^k n(L,t) \int_0^\infty a(L,\lambda) n(\lambda,t) d\lambda dL \end{aligned} \quad (II.26)$$

et

$$\bar{B}_r - \bar{D}_r = \int_0^\infty L^k \int_0^\infty S(\lambda)b(L,\lambda)n(\lambda,t)d\lambda dL - \int_0^\infty L^k S(L)n(L,t)dL \quad (II.27)$$

Connaissant les cinétiques des différents mécanismes, il suffit de fixer le nombre de moments à suivre et résoudre l'équation II.25 pour chaque moment. Dans la plupart des cas, 4 ou 5 moments sont suffisants et permettent d'avoir la dynamique d'évolution du diamètre moyen par exemple, défini comme le ratio entre deux moments successives (e.g. diamètre moyen de Sauter  $d_{32} = \frac{m_3}{m_2}$ ). Néanmoins, sous certaines conditions, cette méthode aboutit à un système d'équations ouvert. A titre d'exemple, si la vitesse de croissance dépend de la taille à un ordre supérieur à 1 (e.g.  $G(L) \propto L^2$ ), alors la résolution pour un moment d'ordre  $k$  nécessite la connaissance d'un moment d'ordre plus élevé ( $k + 1$  dans l'exemple). Ceci a conduit au développement des méthodes qui sont décrites dans les sections suivantes.

### Méthode de quadrature des moments (QMOM)

La méthode de quadrature des moments (QMOM) est l'extension directe de la méthode SMOM par l'approximation de la fonction densité en nombre par une quadrature de Gauss à  $N$  points telle que [35] :

$$n(L, t) \approx \sum_{i=1}^N w_i(t) \delta(L - L_i(t)) \quad (\text{II.28})$$

où  $\delta$  est la fonction delta de Dirac et  $w_i(t)$  est le poids associé au Dirac centré sur l'abscisse (taille)  $L_i(t)$ .

Ainsi, les moments peuvent être approximés par :

$$m_k(t) = \int_0^\infty L^k n(L, t) dL \approx \sum_{i=1}^N w_i(t) L_i^k(t) \quad (\text{II.29})$$

Les poids ( $w_i$ ) et les abscisses ( $L_i$ ) peuvent être déterminés via l'algorithme produit-différence de Gordon (1968) [36] ou l'algorithme de Wheeler (1974) [37], plus robuste. Ces algorithmes sont basés sur la minimisation de l'erreur de passage entre l'équation intégrale à l'approximation quadratique (équation II.29).

Par substitution de l'équation II.29 dans l'équation II.25, on obtient [38] :

$$\begin{aligned} \frac{dm_k}{dt} = & kGm_{k-1} + \frac{1}{2} \sum_i^N w_i \sum_j^N w_j (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} a_{ij} - \sum_i^N L_i^k w_i \sum_j^N a_{ij} w_j \\ & + \sum_i^N S_i \bar{b}_i^{(k)} w_i - \sum_i^N L_i S_i w_i \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

avec  $a_{ij} = a(L_i, L_j)$ ,  $S_i = S(L_i)$  et :

$$\bar{b}_i^{(k)} = \int_0^\infty L^k b(L, L_i) dL \quad (\text{II.31})$$

La quadrature à  $N$  noeuds nécessite la connaissance des  $2N$  premiers moments de la fonction densité en nombre, aboutissant à un système de  $2N$  équations de type II.30. Il est généralement admis que 3 noeuds ( $N = 3$ ) sont suffisants pour décrire une évolution suffisamment précise des moments [34, 39]. La Figure II.2 compare l'évolution des deux premiers moments d'une distribution normale subissant une rupture obtenus avec  $N = 2$  et  $N = 3$ . Les solutions numériques sont comparées à la solution analytique donnée par Ziff & McGrady (1985) [40] dans le cas d'un noyau de rupture  $S(L) = \alpha L^2$  et une fonction de distribution des tailles filles uniforme.

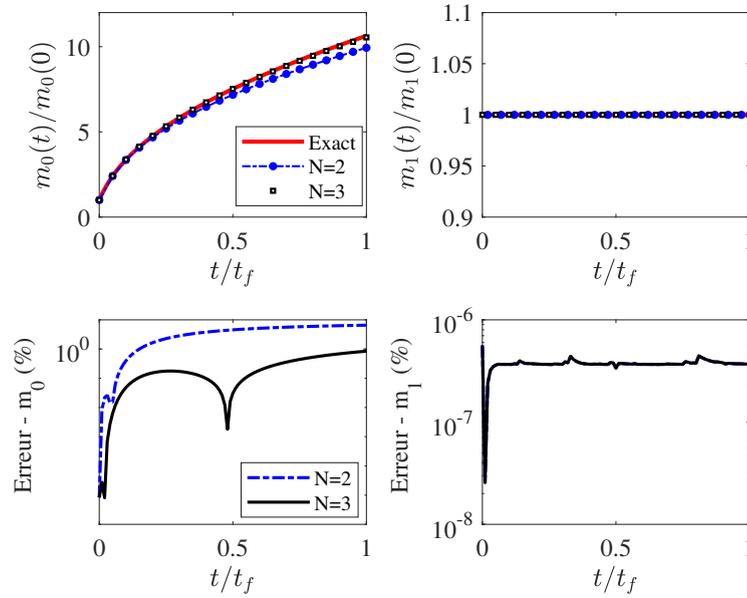


FIGURE II.2 – Évolution des deux premiers moments d'une fonction densité en nombre normale subissant une rupture et les erreurs associées : comparaison entre des quadratures à  $N = 2$  et à  $N = 3$  et une solution analytique [40].

La Figure II.2 montre que l'utilisation d'une quadrature à  $N = 2$  (4 moments) ne permet pas d'avoir une bonne précision sur le moment d'ordre 0 (relatif au nombre total de particules) contrairement à une quadrature à  $N = 3$ . En revanche, le moment d'ordre 1 (relatif à la taille totale des particules) est bien prédit dans les deux cas. Il est intéressant de noter que la taille totale reste constante puisque  $L$  est la variable conservative choisie (le cas de polymères en pratique).

### Méthode de quadrature des moments directe (DQMOM)

Contrairement à la méthode QMOM qui résout directement les équations des moments (équation II.30), la méthode de quadrature des moments directe (DQMOM) suit directement l'évolution des poids et des abscisses de la quadrature sans passer par l'approximation des moments.

En remplaçant la fonction densité en nombre par sa forme quadratique (équation II.28) dans l'équation II.4, on aboutit à [41] :

$$\sum_{i=1}^N \delta(L - L_i) \frac{\partial w_i}{\partial t} - \sum_{i=1}^N \delta'(L - L_i) w_i \frac{\partial L_i}{\partial t} = \mathbf{H}(L, t) \quad (\text{II.32})$$

où  $\delta'(L - L_i)$  est la dérivée première de la fonction Dirac  $\delta(L - L_i)$  et  $\mathbf{H}(L, t)$  regroupe les termes de croissance, agrégation et rupture.

En introduisant les abscisses pondérées  $\gamma_i = w_i L_i$  à la place des abscisses  $L_i$  et en posant :

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \alpha_i \quad \& \quad \frac{\partial \gamma_i}{\partial t} = \beta_i \quad (\text{II.33})$$

L'équation II.32 peut être reformulée comme [41] :

$$\sum_{i=1}^N [\delta(L - L_i) + \delta'(L - L_i)L_i] \alpha_i - \sum_{i=1}^N \delta'(L - L_i)\beta_i = \mathbf{H}(L, t) \quad (\text{II.34})$$

Moyennant les propriétés de la fonction delta de Dirac et après passage aux moments (multiplication par  $L^k$  et intégration), l'équation II.34 est réécrite comme [1] :

$$(1 - k) \sum_{i=1}^N L_i^k \alpha_i + k \sum_{i=1}^N L_i^{k-1} \beta_i = \int_0^\infty L^k \mathbf{H}(L, t) dL \quad (\text{II.35})$$

avec :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty L^k \mathbf{H}(L, t) dL = & k \sum_{i=1}^N w_i L_i^{k-1} G(L_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} a_{ij} w_i w_j \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_i^k a_{ij} w_i w_j + \sum_{i=1}^N S_i \bar{b}_i^{(k)} w_i - \sum_{i=1}^N L_i S_i w_i \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

Il est évident que l'équation II.35 avec le second membre explicité peut s'écrire sous forme matricielle  $Ax = d$  où  $A$  est une matrice  $(2N, 2N)$ ,  $x$  est le vecteur des inconnues  $(2N : \alpha_1, \dots, \alpha_N, \beta_1, \dots, \beta_N)$  et  $d$  est le vecteur du second membre. L'initialisation nécessite la connaissance des noeuds  $(L_i(0), w_i(0))$  de la densité initiale qui, comme dans le cas de QMOM, peuvent être calculés via l'algorithme de Gordon ou de Wheeler à partir de la connaissance des  $2N$  premiers moments à  $t = t_0$ . Une quadrature à 3 noeuds permet d'avoir une solution suffisamment précise et les moments sont recalculés *a posteriori* contrairement à QMOM. La Figure II.3 compare les méthodes QMOM et DQMOM dans le cas d'une rupture et dans les mêmes conditions que celles présentées précédemment.

La Figure II.3 montre qu'avec une quadrature à  $N = 3$ , les deux méthodes donnent des résultats comparables en terme de précision. Néanmoins, la méthode DQMOM est plus rapide (en terme de temps de calcul) puisque, comme expliqué précédemment, les moments sont calculés *a posteriori* contrairement à la méthode QMOM où l'évaluation des moments se fait à chaque pas de temps pendant l'intégration.

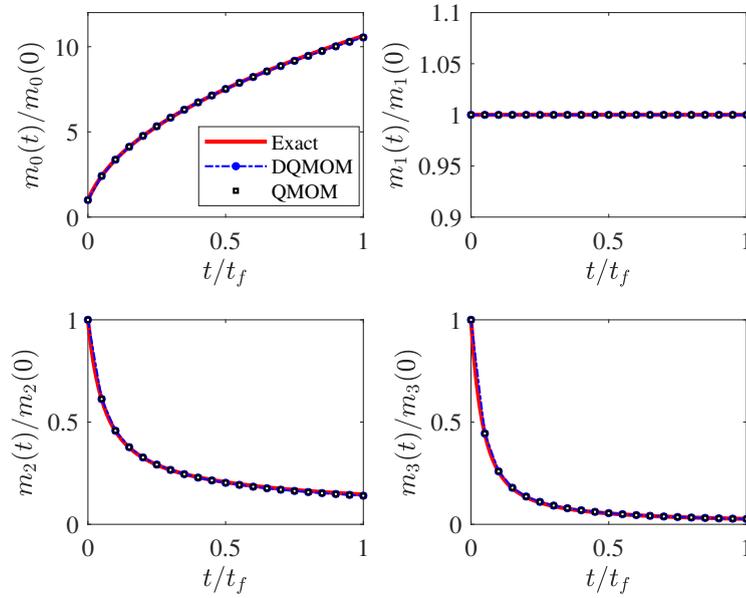


FIGURE II.3 – Évolution des premiers premiers moments d'une fonction densité en nombre normale subissant une rupture : comparaison entre les méthodes QMOM, DQMOM et une solution analytique [40].

### Autres méthodes des moments

Durant les quinze dernières années, d'autres méthodes des moments sont développées telle que la méthode des moments étendue (EQMOM) [42]. Contrairement à QMOM et DQMOM où la fonction densité en nombre est approximée par une somme pondérée de fonctions Dirac, dans la méthode EQMOM, le support d'approximation est une fonction noyau  $\delta_\sigma$  (Bêta, Gamma, ...) définie par un facteur de forme  $\sigma$  [43]. Dans ce cas, l'équation II.28 s'écrit :

$$n(L, t) \approx \sum_{i=1}^N w_i(t) \delta_\sigma(L; L_i) \quad (\text{II.37})$$

La fonction noyau  $\delta_\sigma$  satisfait l'équation suivante :

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \delta_\sigma(L; L_i) = \delta(L - L_i) \quad (\text{II.38})$$

Ainsi, dans la méthode EQMOM,  $2N + 1$  moments sont nécessaires, le dernier étant exploité pour l'identification du facteur de forme  $\sigma$ . L'intérêt de cette méthode est de proposer une reconstruction de la NDF.

D'autres méthodes sont proposées comme la méthode de quadrature des moments conditionnelle (CQMOM) [44] ou plus récemment (en 2023) la méthode de quadrature des moments généralisée [45].

### Reconstruction des distributions

Contrairement aux méthodes de discrétisation, l'utilisation des méthodes des moments permettent d'avoir accès à l'évolution des propriétés de la fonction densité en nombre et non pas à la fonction elle-même. Néanmoins, dans certaines applications, une connaissance de la NDF est primordiale. Une des solutions est la reconstruction de la NDF à partir de la connaissance d'un nombre fini de ses moments. Pour cela, différentes techniques sont proposées comme l'approximation par morceaux via des polynômes [46, 47], l'utilisation de fonctions noyaux comme dans le cas de la méthode EQMOM [42, 43] ou encore la méthode de maximisation d'entropie [48]. Ces techniques numériques sont intéressantes mais restent très sensibles à la qualité des moments et ne garantissent pas toujours la convergence vers la bonne solution (problème mal conditionné) [49].

### II.3.3 Méthodes stochastiques

Une alternative à la résolution de l'équation de bilan de population par les méthodes déterministes (discrétisation et moments) est l'utilisation de méthodes stochastiques, qui connaît un regain d'intérêt grâce à la croissance exponentielle des capacités de calcul durant les trente dernières années. La méthode de Monte Carlo est le meilleur exemple. Son application pour la résolution de l'équation de bilan de population remonte aux années 1970 [50]. Elle est basée sur une simulation directe et discrète de la dynamique d'un nombre fini d'entités de la population considérée [51]. Il va de soi que sa précision dépend de la taille de l'échantillon, d'où la nécessité d'avoir des ressources de calcul importantes. Elle est appliquée avec succès pour simuler des procédés incluant les mécanismes de nucléation, croissance, agglomération et rupture [52–54]. L'un des avantages de cette méthode est sa simple généralisation à des problèmes multidimensionnels, ce qui est loin d'être le cas des méthodes déterministes [55].

## II.4 Couplages avec l'hydrodynamique

Dans différents cas de figure, en fonction de la qualité du mélange et des échelles de temps caractéristiques (entre le mélange et les processus élémentaires d'évolution des propriétés de la phase dispersée), l'hypothèse d'un milieu uniforme (en termes de concentration ou d'énergie dissipée par exemple) n'est pas toujours vraie. Dans ces cas, un couplage entre l'équation de bilan de population et l'hydrodynamique est nécessaire pour représenter au mieux la dynamique d'évolution de la population considérée. Deux types de couplages peuvent se présenter : un couplage dans un seul sens (influence de l'hydrodynamique sur la NDF et non l'inverse) et un couplage dans les deux sens (mutuel entre les deux phases). Le type de couplage dépend par exemple de la fraction de la phase dispersée (conditions diluées pour le premier et concentrées pour le deuxième). Dans le premier cas, et si le temps caractéristique du mélange est largement inférieur à celui des mécanismes d'évolution de la NDF, une approche simplifiée via l'utilisation des fonctions densités de probabilité des variables de couplage (extraites de la CFD monophasique) permet de contourner le problème [56]. Dans le cas contraire, un couplage

CFD-PBE est nécessaire et les méthodes des moments sont à privilégier pour la réduction de la taille du système d'équations à résoudre [5].

## 11.5 Choix de la méthode de résolution

Compte-tenu des deux sections précédentes, le choix de la méthode de résolution dépend de deux paramètres importants, à savoir le nombre de coordonnées internes considérées et le couplage ou non avec l'hydrodynamique. Pour les systèmes avec une seule variable interne, il convient de spécifier si la NDF est indispensable ou la connaissance de certaines de ses propriétés est suffisante. Dans le dernier cas, les méthodes des moments sont plus simples à mettre en oeuvre et rapides en terme de temps de calcul. Autrement, les méthodes de discrétisation sont à privilégier. Dans le cas d'un système à plusieurs coordonnées internes, les méthodes de discrétisation deviennent lourdes et celles des moments plus flexibles. Si les NDF sont recherchées, les méthodes stochastiques de type Monte Carlo sont plus robustes. Dans le cas d'un couplage avec l'hydrodynamique, si le couplage est dans un seul sens, un découplage moyennant la fonction densité de probabilité de la variable de couplage (taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente par exemple) [56] peut être très utile et efficace. Dans le cas d'un couplage fort entre les phases, les méthodes des moments sont généralement efficaces pour une résolution simultanée de la PBE et des équations de l'hydrodynamique (continuité et Navier-Stokes). Dans le cas le plus complexe (plusieurs coordonnées internes et un couplage fort avec l'hydrodynamique), une approche par un modèle de compartiments couplée à la méthode de Monte Carlo pourrait être judicieux [55, 57].

## 11.6 Conclusions

Ce chapitre est une introduction succincte au formalisme des bilans de population. L'intérêt de cette approche, les définitions principales et les méthodes numériques les plus utilisées dans la littérature sont présentés avec les avantages et les inconvénients de chacune. Les grandes lignes sur les couplages avec l'hydrodynamique et le choix de la méthode de résolution sont abordés.

Dans notre cas, les applications qui seront traitées dans les prochains chapitres concernent la précipitation (dispersion de particules solides dans une phase liquide) et l'émulsification (dispersions de fluides non miscibles sous forme de gouttes) pour lesquelles la distribution de taille des particules est l'objet d'intérêt. Pour cette raison, les méthodes de discrétisation (méthodes des classes et des volumes finis) seront privilégiées et le couplage avec l'hydrodynamique est considéré quand cela est nécessaire.

**Quelques articles où les méthodes numériques exposées ici sont appliquées :**

[ACL01] N. Lebaz, A. Cockx, M. Spérandio and J. Morchain, *Population balance approach for the modeling of enzymatic hydrolysis of cellulose*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 93, 2015, Pages

276–284. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.22088/full>

[ACL02] N. Lebaz, A. Cockx, M. Spérandio and J. Morchain, *Reconstruction of a distribution from a finite number of its moments : a comparative study in the case of depolymerization process*, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 84, 2016, Pages 326-337. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.09.008>

[ACL03] N. Lebaz, A. Cockx, M. Spérandio, A. Liné and J. Morchain, *Application of the Direct Quadrature Method of Moments for the modelling of the enzymatic hydrolysis of cellulose : I. Case of soluble substrate*, *Chemical Engineering Science*, Volume 149, 2016, Pages 306-321. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.018>

[ACL04] N. Lebaz, A. Cockx, M. Spérandio, A. Liné and J. Morchain, *Application of the Direct Quadrature Method of Moments for the modelling of the enzymatic hydrolysis of cellulose : II. Case of particulate substrate*, *Chemical Engineering Science*, Volume 149, 2016, Pages 322-333. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.029>

[ACL05] J. Morchain, M. Pigou and N. Lebaz, *A population balance model for bioreactors combining interdivision time distributions and micromixing concepts*, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 126, 2017, Pages 135-145. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.09.005>

[ACL06] N. Lebaz and N. Sheibat-Othman, *A population balance model for the prediction of breakage of emulsion droplets in SMX+ static mixers*, *Chemical Engineering Journal*, Volume 361, 2019, Pages 625-634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.090>

## Bibliographie

- [1] Noureddine Lebaz. Modélisation de l'hydrolyse enzymatique de substrats lignocellulosiques par bilan de population. These de doctorat, Toulouse, INSA, October 2015.
- [2] Luís Marcelo Tavares, Victor A. Rodriguez, Marina Sousani, Carles Bosch Padros, and Jin Y. Ooi. An effective sphere-based model for breakage simulation in DEM. Powder Technology, 392 :473–488, November 2021.
- [3] Daniele L. Marchisio and Rodney O. Fox. Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems. Cambridge University Press, March 2013.
- [4] D. Bestion. Applicability of two-phase CFD to nuclear reactor thermalhydraulics and elaboration of Best Practice Guidelines. Nuclear Engineering and Design, 253 :311–321, December 2012.
- [5] Mohsen Shiea, Antonio Buffo, Marco Vanni, and Daniele Marchisio. Numerical Methods for the Solution of Population Balance Equations Coupled with Computational Fluid Dynamics. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 11(1) :339–366, June 2020.
- [6] M. V. Smoluchowski. Drei Vortrage uber Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. Zeitschrift fur Physik, 17 :557–585, January 1916.
- [7] Hans Müller. Zur allgemeinen Theorie ser raschen Koagulation. Kolloidchemische Beihefte, 27(6) :223–250, November 1928.
- [8] Z A Melzak. A scalar transport equation. Transactions of the American Mathematical Society, 85 :547–560, 1957.
- [9] H. M. Hulburt and S. Katz. Some problems in particle technology : A statistical mechanical formulation. Chemical Engineering Science, 19(8) :555–574, August 1964.

- 
- [10] A. D. Randolph. A population balance for countable entities. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 42(6) :280–281, 1964.
- [11] Jannike Solsvik and Hugo A. Jakobsen. The Foundation of the Population Balance Equation : A Review. Journal of Dispersion Science and Technology, 36(4) :510–520, April 2015.
- [12] Doraiswami Ramkrishna. Population Balances : Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering. Elsevier, August 2000.
- [13] Allan S. Myerson, Deniz Erdemir, and Alfred Y. Lee, editors. Handbook of Industrial Crystallization. Cambridge University Press, Cambridge, 3 edition, 2019.
- [14] Hecham M. Omar and Sohrab Rohani. Crystal Population Balance Formulation and Solution Methods : A Review. Crystal Growth & Design, 17(7) :4028–4041, July 2017.
- [15] Alan Randolph and Maurice Larson. Theory of Particulate Processes : Analysis and Techniques of Continuous Crystallization. Elsevier, December 2012.
- [16] A. Mersmann. Crystallization Technology Handbook. CRC Press, May 2001.
- [17] Sanjeev Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization—I. A fixed pivot technique. Chemical Engineering Science, 51(8) :1311–1332, April 1996.
- [18] Sanjeev Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization—II. A moving pivot technique. Chemical Engineering Science, 51(8) :1333–1342, April 1996.
- [19] Sanjeev Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization—III. Nucleation, growth and aggregation of particles. Chemical Engineering Science, 52(24) :4659–4679, December 1997.
- [20] Francis Filbet and Philippe Laurençot. Numerical Simulation of the Smoluchowski Coagulation Equation. SIAM Journal on Scientific Computing, 25(6) :2004–2028, January 2004.
- [21] J. Kumar, G. Warnecke, M. Peglow, and S. Heinrich. Comparison of numerical methods for solving population balance equations incorporating aggregation and breakage. Powder Technology, 189(2) :218–229, 2009.
- [22] Shamsul Qamar and Gerald Warnecke. Numerical solution of population balance equations for nucleation, growth and aggregation processes. Computers & Chemical Engineering, 31(12) :1576–1589, December 2007.
- [23] Shamsul Qamar. Modeling and simulation of population balances for particulate processes. 2008.
- [24] A. Mesbah. Optimal Operation of Industrial Batch Crystallizers : A Nonlinear Model-based Control Approach. 2010.
- [25] Bram van Leer. Towards the ultimate conservative difference scheme. II. Monotonicity and conservation combined in a second-order scheme. Journal of Computational Physics, 14(4) :361–370, March 1974.
- [26] Randall J. LeVeque. Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems. Cambridge University Press, August 2002.
- [27] Ali Mesbah, Herman J. M. Kramer, Adrie E. M. Huesman, and Paul M. J. Van den Hof. A control oriented study on the numerical solution of the population balance equation for crystallization processes. Chemical Engineering Science, 64(20) :4262–4277, October 2009.

- [28] M. Nicmanis and M. J. Hounslow. Finite-element methods for steady-state population balance equations. AICHE Journal, 44(10) :2258–2272, 1998.
- [29] Stelios Rigopoulos and Alan G. Jones. Finite-element scheme for solution of the dynamic population balance equation. AICHE Journal, 49(5) :1127–1139, 2003.
- [30] François Févotte and Gilles Févotte. A method of characteristics for solving population balance equations (PBE) describing the adsorption of impurities during crystallization processes. Chemical Engineering Science, 65(10) :3191–3198, May 2010.
- [31] E. Aamir, Z. K. Nagy, C. D. Rielly, T. Kleinert, and B. Judat. Combined Quadrature Method of Moments and Method of Characteristics Approach for Efficient Solution of Population Balance Models for Dynamic Modeling and Crystal Size Distribution Control of Crystallization Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(18) :8575–8584, September 2009.
- [32] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, S. Heinrich, and L. Mörl. Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation : The cell average technique. Chemical Engineering Science, 61(10) :3327–3342, May 2006.
- [33] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, and S. Heinrich. The cell average technique for solving multi-dimensional aggregation population balance equations. Computers & Chemical Engineering, 32(8) :1810–1830, August 2008.
- [34] Daniele L. Marchisio, Jesse T. Pikturna, Rodney O. Fox, R. Dennis Vigil, and Antonello A. Barresi. Quadrature method of moments for population-balance equations. AICHE Journal, 49(5) :1266–1276, 2003.
- [35] Robert McGraw. Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments. Aerosol Science and Technology, 27(2) :255–265, January 1997.
- [36] Roy G. Gordon. Error Bounds in Equilibrium Statistical Mechanics. Journal of Mathematical Physics, 9(5) :655–663, May 1968.
- [37] John C. Wheeler. Modified Moments and Gaussian Quadratures. The Rocky Mountain Journal of Mathematics, 4(2) :287–296, 1974.
- [38] Daniele L. Marchisio, R. Dennis Vigil, and Rodney O. Fox. Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes. Journal of Colloid and Interface Science, 258(2) :322–334, February 2003.
- [39] J. C. Barrett and N. A. Webb. A comparison of some approximate methods for solving the aerosol general dynamic equation. Journal of Aerosol Science, 29(1) :31–39, January 1998.
- [40] R. M. Ziff and E. D. McGrady. The kinetics of cluster fragmentation and depolymerisation. Journal of Physics A : Mathematical and General, 18(15) :3027, October 1985.
- [41] Daniele L. Marchisio and Rodney O. Fox. Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. Journal of Aerosol Science, 36(1) :43–73, January 2005.
- [42] C. Yuan, F. Laurent, and R. O. Fox. An extended quadrature method of moments for population balance equations. Journal of Aerosol Science, 51 :1–23, September 2012.
- [43] G. A. Athanassoulis and P. N. Gavriiladis. The truncated Hausdorff moment problem solved by using kernel density functions. Probabilistic Engineering Mechanics, 17(3) :273–291, July 2002.

- [44] C. Yuan and R. O. Fox. Conditional quadrature method of moments for kinetic equations. Journal of Computational Physics, 230(22) :8216–8246, September 2011.
- [45] Rodney O. Fox, Frédérique Laurent, and Alberto Passalacqua. The generalized quadrature method of moments. Journal of Aerosol Science, 167 :106096, January 2023.
- [46] V. John, I. Angelov, A. A. Öncül, and D. Thévenin. Techniques for the reconstruction of a distribution from a finite number of its moments. Chemical Engineering Science, 62(11) :2890–2904, June 2007.
- [47] L. G. M. de Souza, G. Janiga, V. John, and D. Thévenin. Reconstruction of a distribution from a finite number of moments with an adaptive spline-based algorithm. Chemical Engineering Science, 65(9) :2741–2750, May 2010.
- [48] Rafail V. Abramov. An improved algorithm for the multidimensional moment-constrained maximum entropy problem. Journal of Computational Physics, 226(1) :621–644, September 2007.
- [49] Nouredine Lebaz, Arnaud Cockx, Mathieu Spérandio, and Jérôme Morchain. Reconstruction of a distribution from a finite number of its moments : A comparative study in the case of depolymerization process. Computers & Chemical Engineering, 84 :326–337, January 2016.
- [50] B. H. Shah, Doraiswami Ramkrishna, and J. D. Borwanker. Simulation of particulate systems using the concept of the interval of quiescence. AIChE Journal, 23(6) :897–904, 1977.
- [51] Xiaoming Hao, Haibo Zhao, Zuwei Xu, and Chuguang Zheng. Population Balance-Monte Carlo Simulation for Gas-to-Particle Synthesis of Nanoparticles. Aerosol Science and Technology, 47(10) :1125–1133, October 2013.
- [52] John R. van Peborgh Gooch and Michael J. Hounslow. Monte Carlo simulation of size-enlargement mechanisms in crystallization. AIChE Journal, 42(7) :1864–1874, 1996.
- [53] D. Meimaroglou and C. Kiparissides. Monte Carlo simulation for the solution of the bi-variate dynamic population balance equation in batch particulate systems. Chemical Engineering Science, 62(18) :5295–5299, September 2007.
- [54] Zuwei Xu, Haibo Zhao, and Chuguang Zheng. Accelerating population balance-Monte Carlo simulation for coagulation dynamics from the Markov jump model, stochastic algorithm and GPU parallel computing. Journal of Computational Physics, 281 :844–863, January 2015.
- [55] V. Quedeveille, H. Ouazait, B. Polizzi, R. O. Fox, P. Villedieu, P. Fede, F. Létisse, and J. Morchain. A two-dimensional population balance model for cell growth including multiple uptake systems. Chemical Engineering Research and Design, 132 :966–981, April 2018.
- [56] Antonio Buffo, Jeremias De Bona, Marco Vanni, and Daniele L. Marchisio. Simplified volume-averaged models for liquid–liquid dispersions : Correct derivation and comparison with other approaches. Chemical Engineering Science, 153 :382–393, October 2016.
- [57] Maxime Pigou and Jérôme Morchain. Investigating the interactions between physical and biological heterogeneities in bioreactors using compartment, population balance and metabolic models. Chemical Engineering Science, 126 :267–282, April 2015.



# Systèmes solide-liquide : Précipitation continue

Chapitre



Il est toujours préférable de se perdre dans sa passion que de perdre sa passion.

Saint Augustin

## Sommaire

<b>III.1 Introduction</b>	<b>42</b>
<b>III.2 Modélisation d'un réacteur MSMPR</b>	<b>42</b>
III.2.1 Positionnement du problème	42
III.2.2 Équation de bilan de population à l'état stationnaire	44
III.2.3 Stratégie de modélisation	44
<b>III.3 Méthode de point fixe</b>	<b>46</b>
III.3.1 Préliminaires	46
III.3.2 Méthodes d'accélération de point fixe scalaire	47
III.3.3 Méthodes d'accélération de point fixe vectoriel	47
<b>III.4 Validation des approches numériques</b>	<b>48</b>
III.4.1 Nucléation et croissance	48
III.4.2 Agglomération	49
<b>III.5 Application à la précipitation de l'oxalate de néodyme</b>	<b>51</b>
III.5.1 Conditions opératoires et cinétiques	51
III.5.2 Approche numérique	52
III.5.3 Résultats	52
<b>III.6 Application à la précipitation de l'oxalate d'uranium</b>	<b>54</b>
III.6.1 Conditions opératoires et cinétiques	54
III.6.2 Approche numérique	55
III.6.3 Résultats	57
<b>III.7 Conclusions</b>	<b>59</b>

### III.1 Introduction

La précipitation en solution est une opération couramment utilisée dans l'industrie pour la production de matériaux solides à propriétés contrôlées. Cette opération de séparation consiste à faire réagir des espèces solubles pour former une nouvelle phase solide peu soluble et facilement séparable de la phase continue.

Les propriétés d'intérêt sont généralement la taille et la distribution de taille du précipité (DTP), la facies des particules et la structure des agglomérats entre autres. Ces propriétés conditionnent en grande partie les opérations en aval de la précipitation telles que la filtration, le séchage, le transport et le stockage des poudres. Il est donc nécessaire de maîtriser l'opération de précipitation en amont. De ce fait, la modélisation apparaît comme un outil indispensable à la compréhension des phénomènes, l'optimisation des conditions opératoires, la conduite et l'extrapolation des procédés via le développement de jumeaux numériques.

Les réactions de précipitation étant très rapides, leur modélisation fait intervenir à la fois les propriétés thermodynamiques et cinétiques du système précipitant et les conditions de mélange au sein du réacteur à différentes échelles spatiales. Comme rappelé au Chapitre II, la modélisation par les bilans de population s'avère très adaptée à ce type de procédés mais compte tenu des couplages avec l'hydrodynamique, cette approche reste numériquement lourde. Or, dans un but de conduite de procédés (via le développement d'observateurs par exemple), disposer de méthodes numériques robustes, précises et rapides est indispensable pour une prédiction-correction de trajectoire en temps réel. Une des solutions possibles est l'approche par les compartiments ou zones. Cette approche exploite les résultats numériques de l'hydrodynamique en amont pour proposer une subdivision du volume réactionnel en un réseau de volumes homogènes (dans le sens d'une propriété hydrodynamique) échangeant des flux de matières entre eux. La population de particules solides (précipité) est donc transportée entre les compartiments où les temps de séjour, les concentrations en solutés et les conditions hydrodynamiques sont différents. La brique élémentaire pour modéliser ces systèmes est le compartiment qui se présente comme un réacteur parfaitement agité continu (MSMPR : Mixed Suspension, Mixed Product Removal). Ce chapitre est consacré à la modélisation d'un MSMPR. L'accent est mis ici sur les développements numériques, aussi les fondamentaux de la précipitation ne sont pas abordés, le lecteur est renvoyé vers les livres de référence sur le sujet [1, 2].

### III.2 Modélisation d'un réacteur MSMPR

#### III.2.1 Positionnement du problème

La modélisation d'un réacteur MSMPR passe par la résolution numérique de l'équation de bilan de population II.4. Le réacteur opérant en continu (donc à l'état stationnaire), le régime permanent est dans la plupart des cas approché par l'asymptote du régime dynamique [3–5]. À titre d'illustration, la Figure III.1 montre la dynamique des trois premiers moments

de la distribution de taille du précipité (DTP) dans un MSMPR (en lignes discontinues) en tenant compte des mécanismes de nucléation et de croissance (constants) avant de se stabiliser autour des valeurs stationnaires (en lignes continues) qui représentent l'état recherché obtenu analytiquement dans ce cas [6].

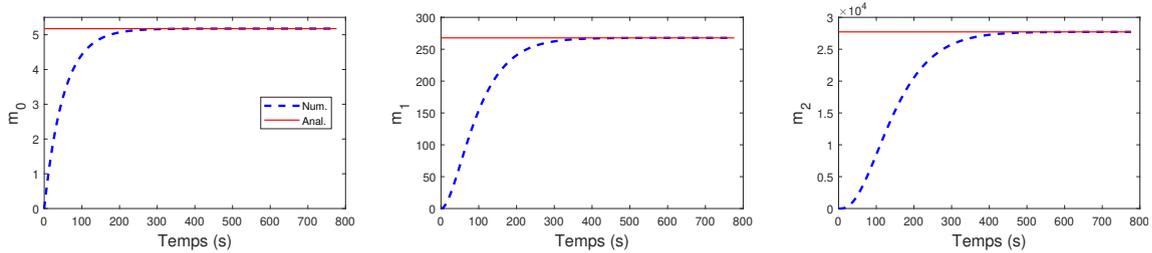


FIGURE III.1 – Moments de la DTP dans un MSMPR avec nucléation et croissance : comparaison entre régime dynamique et l'état stationnaire obtenu analytiquement.

Cette approche est utilisée puisqu'elle est stable et permet d'avancer (dans le temps) d'une façon graduelle et lisse vis-à-vis de l'amplitude de variation des différents paramètres mais demande des ressources de calcul importantes dans le cas où des méthodes de discrétisation sont employées. Dans notre cas, l'objectif est la recherche de l'état stationnaire sans passer par le régime dynamique. Dans ce cas, l'équation de bilan de population II.4, avec la taille comme coordonnée interne, se simplifie et s'écrit comme :

$$\frac{d(Gn(L))}{dL} + D(L) - B(L) + \sum_{i=1}^M \frac{F_i n_i(L)}{V} = 0 \quad (\text{III.1})$$

Dans la littérature, très peu d'études sont consacrées à la résolution de l'équation III.1. M.J. Hounslow (1990) présente une méthode de discrétisation pour la modélisation de la précipitation continue des sulfates de nickel-ammonium en tenant compte de la nucléation, de la croissance et de l'agglomération [7] avec un coût en temps de calcul important. M. Nicmanis et M.J. Hounslow. (1998) ont proposé une méthode de résolution numérique basée sur une approche par collocation-Galerkin en considérant la rupture des particules en plus des autres mécanismes [8]. Dans ce cas, une attention particulière doit être portée au choix des points de collocation. N. Semlali et al. (2001) ont modélisé un cristalliseur continu via une approche par compartiments tenant compte de la nucléation et de la croissance des cristaux [9]. Dans les conditions précises de l'étude, une solution analytique existe et elle est exploitée, simplifiant ainsi le volet numérique.

Le désintérêt vis-à-vis des méthodes numériques visant directement l'état stationnaire vient du fait qu'elles ne sont pas toujours stables et souffrent des mêmes inconvénients que toutes les méthodes d'optimisation (choix de l'initialisation, du critère et de la tolérance, convergence vers des minima locaux, ...). Ce travail vise à proposer des méthodes numériques plus adaptées au cas précis de la précipitation continue.

### III.2.2 Équation de bilan de population à l'état stationnaire

L'équation III.1 est l'expression générale de l'équation de bilan de population à l'état stationnaire. Le réacteur considéré est caractérisé par différents flux entrants  $(F_i)_{i=1}^{M-1}$  pouvant contenir des particules solides en suspension, et un flux sortant  $F_s = F_M$ . Le temps de séjour moyen est défini comme  $\tau = \frac{V}{F_s}$  et le flux sortant comme  $F_s = \sum_{i=1}^{M-1} F_i$ . Sous les hypothèses d'un réacteur MSMR, opérant à l'état stationnaire avec nucléation, croissance indépendante de la taille et agglomération, l'équation III.1 devient :

$$G \frac{dn_s(L)}{dL} + \frac{n_s(L) - \frac{\sum_{i=1}^{M-1} F_i n_i}{F_s}}{\tau} = R_N \cdot \delta(L - L^*) + H_a \quad (\text{III.2})$$

où  $R_N$  ( $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) est la vitesse de nucléation,  $L^*$  (m) est taille d'un nucléus et  $H_a$  et le terme relatif à l'agglomération explicité comme :

$$H_a = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{a((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda) n_s((L^3 - \lambda^3)^{1/3}) n_s(\lambda) d\lambda}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} - n_s(L) \int_0^\infty a(L, \lambda) n_s(\lambda) d\lambda \quad (\text{III.3})$$

### III.2.3 Stratégie de modélisation

L'application visée par cette étude concerne la précipitation des oxalates. Dans ce cas précis, il a été montré que le processus d'agglomération aboutit à des agglomérats dits "lâches" ou ouverts [10]. Cette conclusion est issue de l'observation de la structure des particules agglomérées qui montre que les particules élémentaires constitutives sont identifiables. Cela a pour conséquence la non-influence de l'agglomération sur la surface totale d'échange solide-liquide qui est contrôlée par la taille des cristallites (particules élémentaires issues de la nucléation et de la croissance), et la sursaturation n'est pas consommée par l'agglomération. De ce fait, la phase solide peut être caractérisée par deux populations de particules : la population de cristallites (PC, densité  $n_{s1}$ ) et celle d'agglomérats (PA, densité  $n_{s2}$ ). D'un point de vue numérique et compte tenu de cette caractéristique, la précipitation est modélisée comme l'enchaînement de deux opérations tel que montré dans la Figure III.2 : une première opération de nucléation et de croissance qui consomme la sursaturation pour produire les cristallites, suivie d'une opération d'agglomération des cristallites produites.

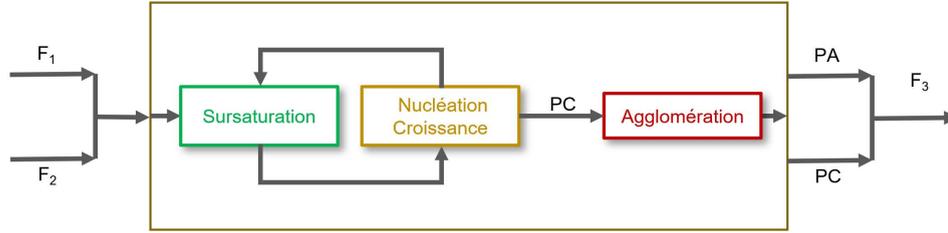


FIGURE III.2 – Schéma global de décomposition d'un réacteur MSMPR dans le cas de la précipitation des oxalates.

### Nucléation et croissance

Dans le cas de la considération de la nucléation et de la croissance uniquement, l'équation III.2 s'écrit :

$$G \frac{dn_{s1}}{dL} + \frac{n_{s1}}{\tau} - \frac{\sum_{i=1}^{M-1} F_{i1} n_{i1}}{F_{s1}} = R_N \cdot \delta(L - L^*) \quad (\text{III.4})$$

Assumant que la naissance des nuclei se fait à une taille nulle et que  $n_{s1}(L = 0) = n_{s1}^0$ , l'équation III.4 est réduite à :

$$G \frac{dn_{s1}}{dL} + \frac{n_{s1}}{\tau} - \frac{\sum_{i=1}^{M-1} F_{i1} n_{i1}}{F_{s1}} = 0 \quad (\text{III.5})$$

avec la condition limite [1] :

$$n_{s1}^0 = \frac{R_N}{G} \quad (\text{III.6})$$

L'équation III.5 est une équation différentielle ordinaire dont l'inconnue est la fonction densité en nombre. Sa résolution passe par une discrétisation suffisamment fine et non uniforme du support et ne présente pas de difficultés particulières.

### Agglomération

Pour le cas de l'agglomération seule, l'équation III.2 s'écrit :

$$\frac{n_{s2} - \frac{\sum_{i=1}^{M-1} F_{i2} n_{i2}}{F_{s2}}}{\tau} = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{a((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda) n_{s2}((L^3 - \lambda^3)^{1/3}) n_{s2}(\lambda) d\lambda}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} - n_{s2}(L) \int_0^\infty a(L, \lambda) n_{s2}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III.7})$$

La résolution numérique de l'équation III.7 pose plus de difficultés que l'équation III.5 comme expliqué dans le Chapitre II. De ce fait, la méthode des classes avec pivots fixes est utilisée et les détails sont donnés dans la section II.3.1 [11].

La taille  $L$  est discrétisée en  $K$  pivots  $(L_k)_{k=1}^K$  et l'équation III.7 est transformée via la méthode des classes où l'inconnue est le vecteur représentant la DTP  $N_{s2}(L_k)_{k=1}^K = \mathbf{N}$ . En définissant la distribution de taille des particules dans le flux entrant comme  $N_i = N_i(L_k)_{k=1}^K = \frac{\sum_{i=1}^{M-1} F_i N_i(L_k)_{k=1}^K}{F_s}$ , l'équation III.7 discrétisée aboutit à un système de  $K$  équations de la forme :

$$\mathbf{N} = f(\mathbf{N}) = \mathbf{N}_i + \tau H_a(\mathbf{N}) \quad (\text{III.8})$$

L'équation III.8 est écrite sous la forme d'un point fixe vectoriel  $\mathbf{N} = f(\mathbf{N})$  dont la solution est obtenue par itération.

### III.3 Méthode de point fixe

#### III.3.1 Préliminaires

La méthode des itérations de Picard, appelée méthode de point fixe ou encore méthode des approximations successives, est une méthode numérique développée à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle par Émile Picard pour la résolution des problèmes de valeur initiale incluant les équations différentielles ordinaires [12]. Elle est basée sur la réécriture du problème initial :

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad y(x^0) = y^0 \quad (\text{III.9})$$

sous la forme intégrale :

$$y(x) = y(x^0) + \int_{x^0}^x f(t, y(t)) dt \quad (\text{III.10})$$

Ainsi, toute solution de l'équation III.10 est aussi solution de l'équation III.9. La méthode des itérations successives de Picard implique l'étude de la suite récurrente suivante :

$$F^{j+1}(x) = y^0 + \int_{x^0}^x f(t, F^j(t)) dt \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.11})$$

L'équation III.11 peut être écrite aussi comme :

$$\frac{dF^{j+1}(x)}{dx} = f(x, F^j(x)), \quad F^j(x^0) = y^0, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.12})$$

Ce qui permet d'exprimer la solution du problème de valeur initiale III.9 comme :

$$F(x) = \lim_{j \rightarrow \infty} F^j(x) \quad (\text{III.13})$$

Lorsque le problème de valeur initiale III.9 a une solution unique et que la dérivée de la fonction  $F(x)$  est continue, les valeurs  $F^j(x)$  dans l'équation III.13 constituent une suite d'approximations successives du point fixe :

$$F(x) = x \quad (\text{III.14})$$

D'un point de vue numérique, le critère d'arrêt du processus itératif est conditionné par la définition d'une tolérance (Tol) telle que :

$$\text{Tol} > F(x^j) - x^j, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.15})$$

Dans la plupart des cas, la suite  $x^j$  converge lentement vers sa limite  $x$  qui satisfait l'équation III.15. De ce fait, la méthode de point fixe n'est utilisée que rarement pour résoudre les équations différentielles. Afin d'améliorer la vitesse de convergence de la suite  $x^j$  et ainsi minimiser les ressources nécessaires pour le calcul, elle est transformée en une nouvelle séquence qui converge plus rapidement [13]. Selon la nature du problème initial, on distingue les méthodes d'accélération scalaires et vectorielles.

### III.3.2 Méthodes d'accélération de point fixe scalaire

L'une des méthodes d'accélération de point fixe scalaire les plus connues est la méthode de relaxation dont le terme générique de la suite transformée s'écrit :

$$x^{j+1} = \omega F(x^j) + (1 - \omega)x^j \quad (\text{III.16})$$

où  $\omega \in [0, 1]$  est le facteur de relaxation.

Naturellement, il existe un facteur de relaxation optimal qui, dans la plupart des cas, n'est pas calculable *a priori* (calcul de la dérivée de la fonction objectif). Il est, de ce fait, commun d'utiliser un facteur empirique [14].

Une autre méthode largement utilisée est celle de la sécante donnée dans l'équation III.17 :

$$x^{j+1} = f(x^j) - \frac{(f(x^j) - f(x^{j-1}))(f(x^j) - x^j)}{(f(x^j) - x^j) - (f(x^{j-1}) - x^{j-1})} \quad (\text{III.17})$$

Contrairement à la méthode de la sécante, la méthode de Steffensen est dite à double pas puisqu'elle nécessite l'évaluation de la fonction objectif deux fois comme montré dans l'équation III.18 :

$$x^{j+1} = x^j - \frac{(f(x^j) - x^j)^2}{f(f(x^j)) - 2f(x^j) + x^{j-1}} \quad (\text{III.18})$$

Les méthodes de la sécante et de Steffensen sont considérées comme des cas particuliers de la méthode de relaxation avec un facteur de relaxation dynamique [15].

### III.3.3 Méthodes d'accélération de point fixe vectoriel

Lorsque le problème est décrit par un vecteur de variables, le point fixe est écrit sous sa forme vectorielle comme :

$$F(X) = X, \quad F : \mathbb{R}^K \rightarrow \mathbb{R}^K, \quad N > 1 \quad (\text{III.19})$$

Dans ce cas, les méthodes d'accélération vectorielles sont adaptées. Ci-après celles qui sont le plus répandues :

— Méthode de la sécante pseudo-vectorielle :

Dans cette méthode, chaque composante  $x_k$  du vecteur  $X$  est accélérée comme une inconnue indépendante en utilisant la méthode de la sécante scalaire :

$$x_k^{j+1} = x_k^j - \frac{(x_k^j - x_k^{j-1}) (f_k(x^j) - x_k^j)}{(f_k(x^j) - x_k^j) - (f_k(x^{j-1}) - x_k^{j-1})}, \forall k \quad (\text{III.20})$$

Une autre façon de faire est de considérer l'ensemble du vecteur comme une inconnue et d'adapter la méthode de la sécante comme dans les deux méthodes suivantes [16]. Cela se fait moyennant la définition de l'inverse d'un vecteur :

$$X^{-1} = \frac{X}{\|X\|^2}, \quad X \in \mathbb{R}^K \quad (\text{III.21})$$

où  $\|\cdot\|$  représente une norme du vecteur, généralement la norme Euclidienne.

— Méthode de la sécante alternée :

$$X^{j+1} = f(X^j) - \frac{(\Delta X^j - \Delta X^{j-1}) \cdot \Delta X^j}{\|\Delta X^j - \Delta X^{j-1}\|^2} (f(X^j) - f(X^{j-1})) \quad (\text{III.22})$$

— Méthode de la sécante croisée :

$$X^{j+1} = f(X^j) - \frac{(f(X^j) - f(X^{j-1})) \cdot (\Delta X^j - \Delta X^{j-1})}{\|\Delta X^j - \Delta X^{j-1}\|^2} \Delta X^j \quad (\text{III.23})$$

## III.4 Validation des approches numériques

### III.4.1 Nucléation et croissance

Une solution analytique existe dans le cas d'un MSMR alimenté par des solutions claires (cas de  $R_1$  dans la Figure III.3) donnée par l'équation III.24 et dans le cas d'un réacteur MSMR en cascade (cas de  $R_2$  dans la Figure III.3) donnée par l'équation III.25 ci-après [1, 17] :

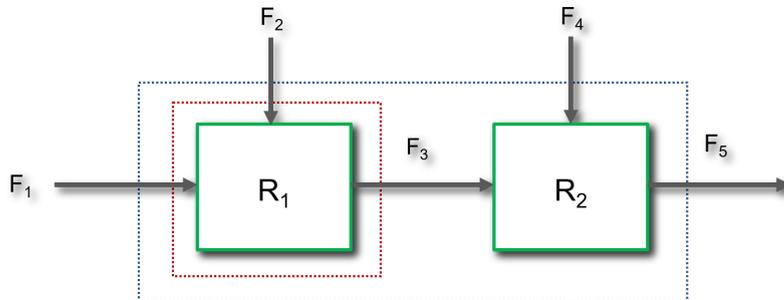


FIGURE III.3 – Schéma de deux réacteurs MSMR en série alimentés par des solutions claires.

$$n_3(L) = n_3^0 \exp\left(\frac{-L}{G_1\tau_1}\right) \quad (\text{III.24})$$

$$n_5(L) = n_5^0 \exp\left(\frac{-L}{G_2\tau_2}\right) + \frac{F_3}{F_5} n_1^0 \left[ \frac{G_1\tau_1}{G_1\tau_1 - G_2\tau_2} \right] \left[ \exp\left(\frac{-L}{G_1\tau_1}\right) - \exp\left(\frac{-L}{G_2\tau_2}\right) \right] \quad (\text{III.25})$$

La Figure III.4 compare les résultats numériques en termes de DTP à ceux donnés analytiquement dans les équations III.24 et III.25. Une discrétisation fine (1500 points distribués logarithmiquement entre  $10^{-14}$  et  $10^{-4}$ ) est utilisée afin de décrire avec précision la DTP. Le choix de la limite inférieure de la grille de discrétisation est important puisque la nucléation est considérée comme condition limite (équations III.4 et III.6). Le critère de convergence de la fonction objectif est défini comme l'erreur relative sur le bilan matière du réactif limitant en sortie, fixé à  $10^{-6}$ .

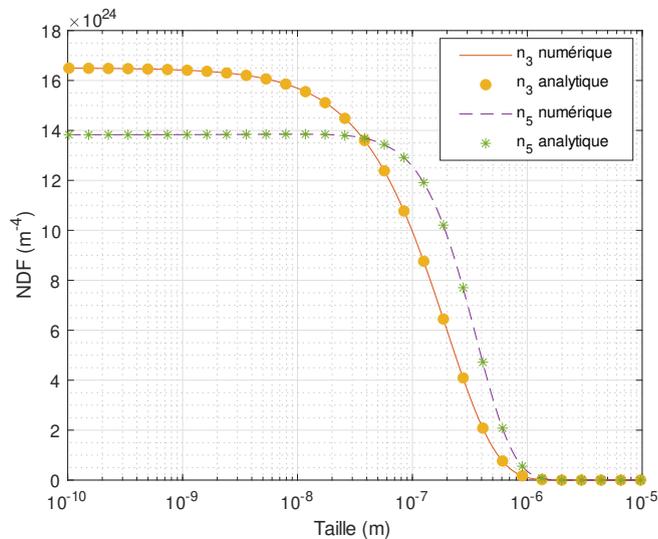


FIGURE III.4 – Comparaison entre les solutions numériques et analytiques en terme de DTP pour une cascade de deux réacteurs avec nucléation et croissance.

Les distributions de taille numériques des cristallites à la sortie des deux réacteurs en série sont très proches des solutions analytiques sur le large intervalle de variation de la taille. En termes de temps de convergence pour les deux réacteurs, il est inférieur à 10 secondes (simulations effectuées sur un ordinateur portable Intel Core i7 (1.90 GHz/2.11 GHz) avec 32 Go de RAM). De ce fait, cette étape ne nécessite pas de traitements numériques particuliers.

### III.4.2 Agglomération

J.M. Hounslow (1990) a considéré le cas d'une agglomération avec un noyau indépendant de la taille et une distribution de taille des particules à l'entrée suivant la loi donnée dans l'équation III.26 [7] :

$$n_i = \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{v}{v_0}\right) \quad (\text{III.26})$$

Le volume  $v$  est la coordonnée interne,  $N_0$  et  $v_0$  sont deux paramètres.

Pour ce cas, l'auteur a développé une solution analytique en introduisant des variables adimensionnelles et a abouti à :

$$J(x) = \frac{I_0\left[\frac{-t'x}{1+2t'}\right] + I_1\left[\frac{-t'x}{1+2t'}\right]}{\exp\left(\frac{(1+t')x}{1+2t'}\right) \sqrt{1+2t'}} \quad (\text{III.27})$$

Les variables adimensionnelles sont :

$$t' = N_0 a \tau, \quad J(x) = n_{s2}(v) \frac{v_0}{N_0}, \quad x = \frac{v}{v_0} \quad (\text{III.28})$$

et  $I_0$  et  $I_1$  sont les fonctions de Bessel modifiées de première espèce et d'ordre zéro et un respectivement.

La Figure III.5 compare les résultats numériques à la solution analytique à différents temps adimensionnels ( $t'$ ) en utilisant une discrétisation logarithmique avec 200 points et une tolérance relative de  $10^{-4}$ .

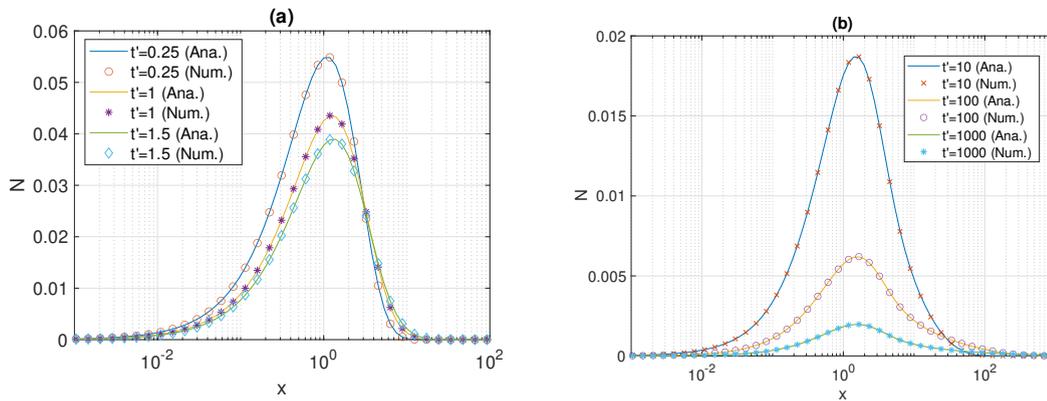
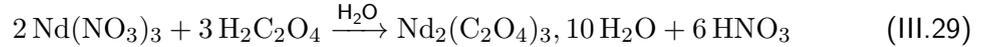


FIGURE III.5 – Comparaison entre les DTP obtenues numériquement et celles issues de la solution analytique dans le cas de l'agglomération pure.

Le choix de temps adimensionnels larges découle des applications visées dans lesquelles  $t'$  est susceptible de varier dans un large intervalle. Le point fixe standard (non accéléré) diverge pour  $t' > 1.5$ . L'introduction des méthodes d'accélération de point fixe vectoriel stabilise le problème et permet la convergence pour des temps  $t' \gg 1.5$  (Figure III.5-b) avec une performance notable de la méthode de la sécante croisée. Plus de détails sur les différents choix numériques (initialisation, paramètres, ...) et les résultats en terme de nombre d'itérations en fonction de la méthode d'accélération utilisée sont donnés dans C. Ruiz et al. (2022) [16].

## III.5 Application à la précipitation de l'oxalate de néodyme

Pour tester la stratégie numérique développée dans les sections précédentes, la première application considérée est la précipitation continue de l'oxalate de néodyme via le mélange des solutions de nitrate de néodyme et de l'acide oxalique. La réaction chimique est donnée par l'équation suivante [10] :



### III.5.1 Conditions opératoires et cinétiques

Les conditions opératoires sont celles décrites dans Lalleman et al. (2012) [10]. Les expériences sont conduites dans un réacteur agité équipé de contre-pales et d'un agitateur de type pales inclinées (45°) avec une régulation de la température. Les concentrations des deux réactifs obéissent à la stœchiométrie de la réaction III.29. Le temps de séjour était d'environ  $\tau = 1$  min et le régime permanent est atteint au bout de  $15\tau$ . La distribution de taille des particules solides formées à l'état stationnaire est obtenue par granulométrie laser.

La vitesse de nucléation  $R_N$  de l'oxalate de néodyme est exprimée comme [18] :

$$R_N = 3.2 * 10^{31} \exp\left(-\frac{66700}{RT}\right) \exp\left(-\frac{187}{(\ln S)^2}\right) \quad (\text{III.30})$$

où  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  est la température thermodynamique et  $S$  est la sursaturation relative définie comme :

$$S = \gamma_{\pm} \left( \frac{C_{\text{Nd}}^2 C_{\text{C}_2\text{O}_4}^3}{P_s} \right)^{0.2} \quad (\text{III.31})$$

où  $\gamma_{\pm}$  est le coefficient d'activité [19, 20],  $C$  est la concentration molaire et  $P_s$  est le produit de solubilité.

Dans le cas de l'oxalate de néodyme, la vitesse de croissance est indépendante de la taille des particules et s'écrit [18] :

$$G = 2.9 * 10^{-6} \exp\left(-\frac{14000}{RT}\right) (P_s)^{1/5} (S - 1) \quad (\text{III.32})$$

De même, l'agglomération des particules est indépendante de leur taille et le noyau d'agglomération s'exprime comme [10] :

$$a = 2.55 * 10^{-7} I^{-0.7} (S - 1) \dot{\gamma}^{-0.24} \exp\left(-\frac{40900}{RT}\right) \quad (\text{III.33})$$

où  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement moyen et  $I$  est la force ionique de la solution.

Le Tableau III.1 résume l'ensemble des expériences de précipitation réalisées avec leurs conditions opératoires.

Exp.	$[Nd]_0$ (mol.m <sup>-3</sup> )	$T$ (K)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )
1	62.0	293.15	362
2	201.7	293.15	362
3	284.9	293.15	362
4	142.2	293.15	665
5	142.2	293.15	1024
6	144.7	303.15	362
7	144.7	313.15	362
8	144.7	323.15	362

TABLEAU III.1 – Liste des expériences et des conditions opératoires correspondantes dans le cas de la précipitation de l'oxalate de néodyme.

### III.5.2 Approche numérique

Pour rappel, la précipitation continue est modélisée en deux étapes successives : une première étape de nucléation et croissance pour produire la population de cristallites et une deuxième étape d'agglomération pour former les agglomérats lâches. Uniquement la deuxième étape est formulée comme un point fixe et accélérée. Le point fixe pour l'agglomération (équation III.8) peut s'écrire :

$$\mathbf{N}^j = f(\mathbf{N}^{j-1}) = \mathbf{N}_i + \tau H_a(\mathbf{N}^{j-1}) \quad (\text{III.34})$$

où on rappelle que  $N_i$  est la distribution de taille des cristallites dans le flux entrant.

La variable objectif  $N$  varie sur une très large gamme d'amplitudes (allant de 0 à 10<sup>25</sup> dans le cas de l'oxalate de néodyme). De ce fait, le critère de convergence mixte suivant est formulé [21] :

$$\left| f_k(\mathbf{N}^j) - N_k^j \right| < \varepsilon_r \left| N_k^j \right| + \varepsilon_a, \quad \forall k \quad (\text{III.35})$$

où  $k$  est la composante  $k^{\text{ème}}$  du vecteur  $\mathbf{N}$ . La convergence est atteinte lorsque la différence entre deux itérations successives avant accélération (termes à gauche) est inférieure à la somme des deux tolérances (termes à droite) pour chaque composante du vecteur. Deux tolérances sont utilisées :  $\varepsilon_r$ , dite tolérance relative, et  $\varepsilon_a$ , dite tolérance absolue. Cette formulation permet de traiter les amplitudes élevées comme les plus faibles de la fonction objectif. D'un point de vue pratique, l'équation III.35 est généralement exprimée comme :

$$\max_{(k)} \left( \left| f_k(\mathbf{N}^j) - N_k^j \right| - \varepsilon_r \left| N_k^j \right| - \varepsilon_a \right) < 0 \quad (\text{III.36})$$

### III.5.3 Résultats

L'approche de modélisation décrite auparavant est appliquée dans un premier temps à un cas de référence (expérience 1 du Tableau III.1). La Figure III.6 montre l'évolution du critère de

convergence dans deux cas différents : le point fixe standard (à gauche) et accéléré (à droite).

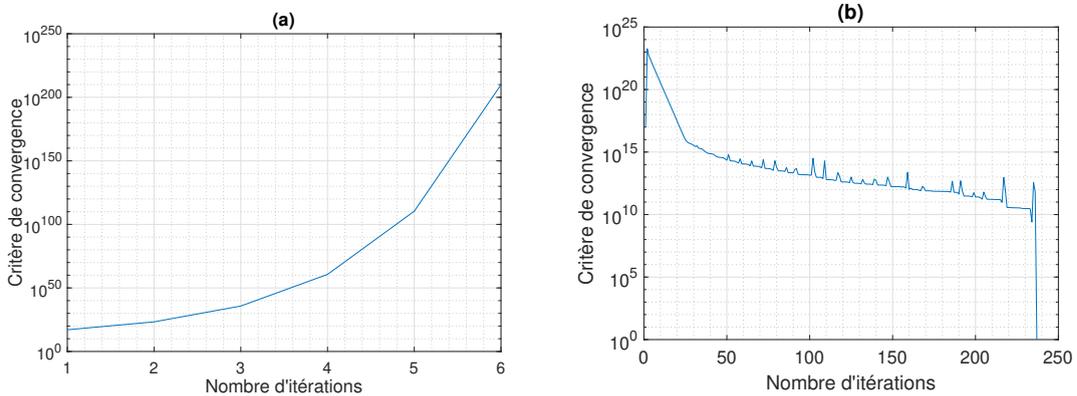


FIGURE III.6 – Évolution du critère de convergence pour l'étape d'agglomération : (a) point fixe standard ; (b) point fixe accéléré.

Le point fixe standard diverge très rapidement (Figure III.6-a) à cause des valeurs du temps caractéristique ( $t'$ ) qui sont élevées comme discuté dans la section III.4.2. En revanche, l'accélération via la méthode de la sécante croisée permet la convergence vers la DTP cible au bout de 237 itérations (Figure III.6-b). Le temps de calcul nécessaire est d'environ 80 secondes avec une tolérance relative  $\varepsilon_r = 10^{-2}$  et une tolérance absolue définie en fonction de la taille des cristallites comme :  $\varepsilon_a = \frac{\max(k)(N_i)}{10^6}$ . L'initialisation est faite à partir d'un vecteur nul.

La Figure III.7-a compare les distributions de taille numérique et expérimentale (des agglomérats) à l'état stationnaire dans le cas de l'expérience 1. Les deux distributions sont très proches montrant la capacité de l'approche numérique à converger vers le point de fonctionnement du réacteur. La Figure III.7-b montre l'évolution de la taille moyenne ( $d_{43}$ ) prédite par le modèle en fonction des itérations. L'évolution est rapide initialement avant de ralentir quand la valeur prédite se rapproche de la valeur cible. Ici, les itérations peuvent être considérées comme des pseudo-pas de temps du cas dynamique avec une évolution monotone vers la cible (ici la DTP dont est issue la taille moyenne).

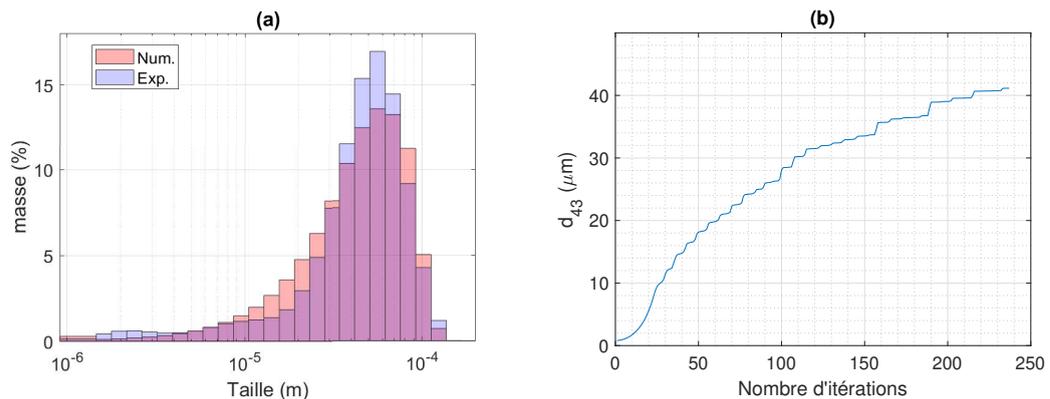


FIGURE III.7 – (a) Comparaison entre les distributions de taille expérimentale et numérique des agglomérats à l'état stationnaire ; (b) évolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction des itérations.

La Figure III.8 compare les tailles moyennes numériques à celles obtenues expérimentalement pour l'ensemble des expériences du Tableau III.1 où la concentration à l'entrée, la température et le taux de cisaillement sont variés.

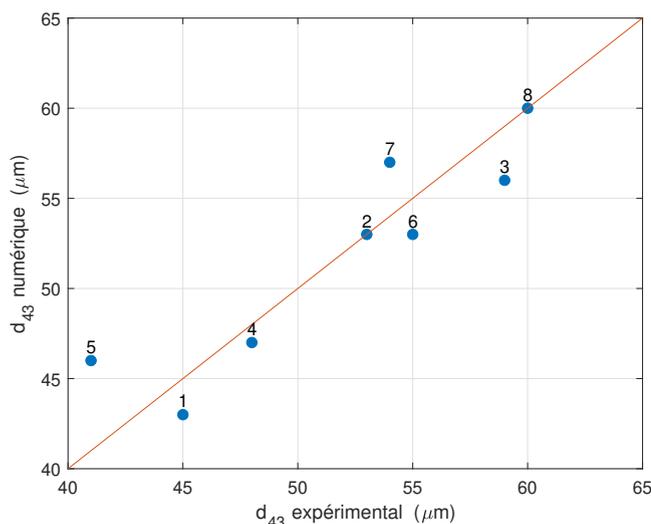
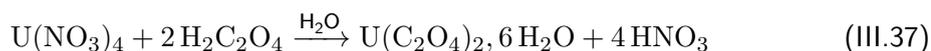


FIGURE III.8 – Comparaison entre les diamètres moyens en volume ( $d_{43}$ ) obtenus expérimentalement et numériquement.

Dans les différents cas montrés dans la Figure III.8, compte tenu des erreurs expérimentales sur la mesure de la distribution de taille, les prédictions du modèle stationnaire sont très proches des mesures expérimentales. Cela montre aussi la capacité du modèle à toujours converger vers le point de fonctionnement du réacteur malgré les différentes initialisations. Concernant le temps de calcul, il ne dépasse pas 100 secondes, avec au pire des cas 300 itérations.

## III.6 Application à la précipitation de l'oxalate d'uranium

La deuxième application concerne la précipitation continue de l'oxalate d'uranium suivant la réaction chimique ci-après :



Comme pour l'oxalate de néodyme, les trois mécanismes de nucléation, croissance indépendante de la taille et agglomération lâche sont considérés. Toutefois, dans le cas de l'oxalate d'uranium, l'agglomération est orthocinétique et dépendante de la taille des particules. Cette dépendance rajoute un couplage supplémentaire et de la non-linéarité au problème le rendant plus complexe.

### III.6.1 Conditions opératoires et cinétiques

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites pour la précipitation continue de l'oxalate de néodyme. La vitesse de nucléation est exprimée en considérant la théorie classique de la nucléation comme [22] :

$$R_N = \alpha_N \exp\left(-\frac{E_N}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta_N}{(\ln S)^2}\right) \quad (\text{III.38})$$

où  $E_N$  est l'énergie d'activation,  $\alpha_N$  et  $\beta_N$  sont des constantes cinétiques.

La vitesse de croissance est indépendante de la taille (transfert de matière rapide devant la vitesse d'intégration) et s'écrit comme [22] :

$$G = \alpha_G \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) s \quad (\text{III.39})$$

où  $E_G$  est l'énergie d'activation du processus de croissance,  $\alpha_G$  est une constante cinétique et  $s$  est la sursaturation absolue.

Le noyau d'agglomération entre deux particules de tailles  $L$  et  $\lambda$  s'écrit comme [22] :

$$a = \alpha_a I^{\beta_a} (S - 1) \dot{\gamma} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (L + \lambda)^3 \quad (\text{III.40})$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation relative au mécanisme d'agglomération,  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  sont des constantes cinétiques.

Pour des raisons de comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux, les variables adimensionnelles suivantes sont introduites :

$$\bar{d}_{43} = \frac{d_{43}}{d_{43,\max}}, \quad \bar{L} = \frac{L}{L_{\max}}, \quad \bar{N} = \frac{N}{N_{\max}}, \quad \bar{m}_1 = \frac{m_1}{\sqrt{m_2}} \quad (\text{III.41})$$

où  $m_i$  est le moment d'ordre  $i$  de la distribution de taille des agglomérats.

Le Tableau III.2 résume les différentes conditions opératoires utilisées pour la précipitation continue de l'oxalate d'uranium.

Exp.	$[U]/[U]_{\max}$ (-)	$\tau$ (s)	$\dot{\gamma}$ ( $s^{-1}$ )
1	0.61	60	349
2	1.02	121	349
3	1.03	120	349
4	0.19	119	349
5	1.00	60	349
6	0.65	60	124
7	0.61	60	349
8	0.61	60	124
9	0.61	60	642

TABLEAU III.2 – Liste des expériences et des conditions opératoires correspondantes dans le cas de la précipitation de l'oxalate d'uranium.

### III.6.2 Approche numérique

Numériquement, la même procédure en deux étapes que celle décrite pour la modélisation de la précipitation continue de l'oxalate de néodyme est adoptée.

Un critère de convergence mixte (équation III.36) est initialement formulé. Dans ce cas, le processus itératif s'arrête quand le résidu est inférieur à la somme des deux tolérances (relative et absolue) prédéfinies. Dans le cas d'un noyau orthocinétique dépendant de la taille, les variations de la fonction objectif peuvent être très rapides entre deux itérations, notamment dans la zone des tailles élevées. De ce fait, le critère d'arrêt est reformulé en se basant sur le vecteur accéléré comme [23] :

$$\max_{(k)} \left( \left| N_k^{j+1} - N_k^j \right| - \varepsilon_r \left| N_k^j \right| - \varepsilon_a \right) < 0 \quad (\text{III.42})$$

L'effet de cette reformulation sur la DTP est donné dans la Figure III.9 ci-après :

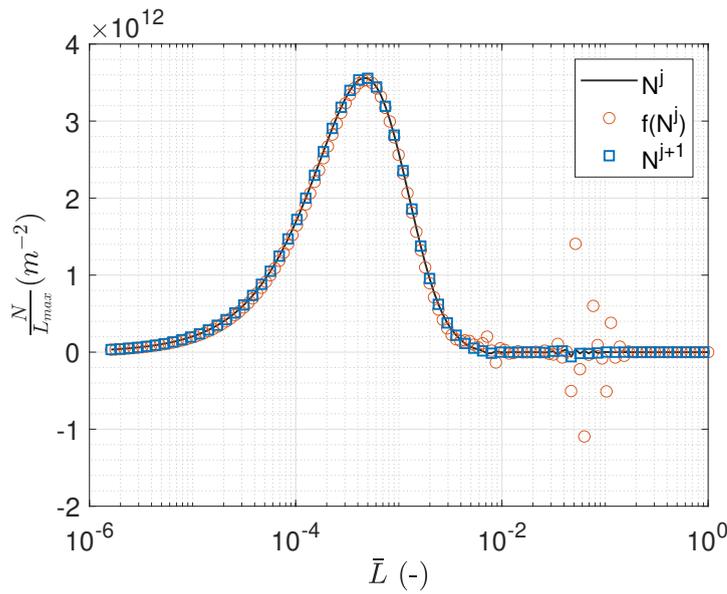


FIGURE III.9 – Comparaison entre les distributions de taille des agglomérats obtenues après accélération ( $N^{j+1}$ ) et avant accélération ( $f(N^j)$ ) (entre la 49<sup>ème</sup> et la 50<sup>ème</sup> itérations, expérience 1 du tableau III.2).

La Figure III.9 montre très bien l'incidence de la dépendance à la taille du noyau d'agglomération sur la fonction objectif. Comme expliqué ultérieurement, un bruit numérique notable dans la zone des tailles élevées apparaît. De ce fait, le critère de convergence (équation III.36) ne permet pas l'arrêt du processus itératif. En revanche, l'introduction du nouveau critère d'arrêt (équation III.42) résout le problème.

De plus, afin de mieux traduire la variation du noyau d'agglomération le long de l'intervalle des tailles, la tolérance absolue est reformulée comme :

$$\varepsilon_a = \frac{\max_{(k)}(N_i)t'}{\varepsilon'_a} \quad (\text{III.43})$$

où  $\varepsilon'_a$  est une constante associée à la tolérance absolue et  $t'$  est le temps adimensionnel défini auparavant (voir section III.4.2).

### III.6.3 Résultats

La Figure III.10-a montre l'évolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction des itérations tandis que le critère de convergence correspondant est représenté sur la Figure III.10-b pour l'expérience de référence (1 dans le Tableau III.2).

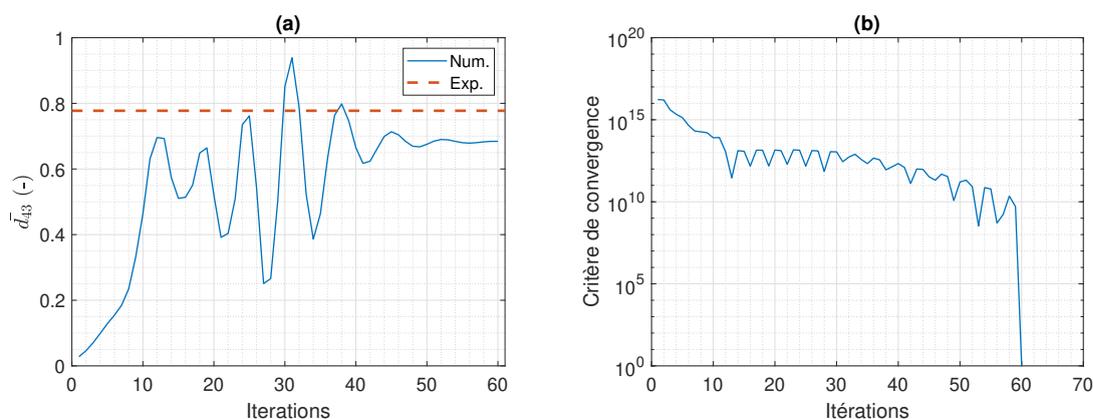


FIGURE III.10 – (a) Évolution du diamètre moyen des agglomérats en fonction des itérations, (b) évolution du critère de convergence du point fixe accéléré.

Dans le cas de l'oxalate d'uranium, la taille moyenne des agglomérats évolue d'une façon oscillatoire avant de se stabiliser autour d'une valeur proche de celle mesurée expérimentalement (représentée avec la ligne discontinue sur la Figure III.10-a) avec une erreur relative d'environ 13%. Ce caractère oscillatoire n'a pas été observé dans le cas de l'oxalate de néodyme, certainement à cause de la nature du noyau d'agglomération dont la dépendance avec la taille (dans le cas de l'uranium) amplifie en sortie les petites variations imposées à l'entrée. En revanche, la stabilisation est atteinte plus rapidement, au bout de quelques dizaines d'itérations contrairement à un nombre plus élevé d'itérations (entre 200 et 300) dans le cas de l'oxalate de néodyme. Cette réduction en termes de nombre d'itérations découle aussi de la forte variation de la fonction objectif, plus riche en information que dans le cas quasi monotone et graduel de la recherche de l'optimum pour l'oxalate de néodyme.

Expérience	Cristallites : $\bar{d}_{43}$ num. (-)
1	0.80
2	1.15
3	1.20
4	1.20
5	1.00
6	0.80
7	0.80
8	0.80
9	0.80

TABLEAU III.3 – Résultats numériques en termes de tailles moyennes ( $\bar{d}_{43}$ ) des cristallites.

La Tableau III.3 et la Figure III.11 résument les résultats obtenus expérimentalement et numériquement en termes de tailles moyennes ( $\bar{d}_{43}$ ) pour les cristallites et les agglomérats respectivement. Pour les cristallites, nous disposons uniquement des résultats numériques issus de la première étape de modélisation (nucléation et croissance). Les expériences réalisées dans les mêmes conditions (concentration entrante en uranium et temps de séjour : 1, 6, 7, 8 et 9 dans le Tableau III.2) aboutissent à des tailles moyennes de cristallites similaires. Pour des concentrations en uranium et/ou temps de séjour plus élevés (expériences 2, 3, 4 et 5), la taille moyenne des cristallites est plus élevée (sursaturation et temps d'exposition élevés favorisant la croissance). Notons que pour cette étape, le cisaillement n'a pas d'influence sur la taille des cristallites.

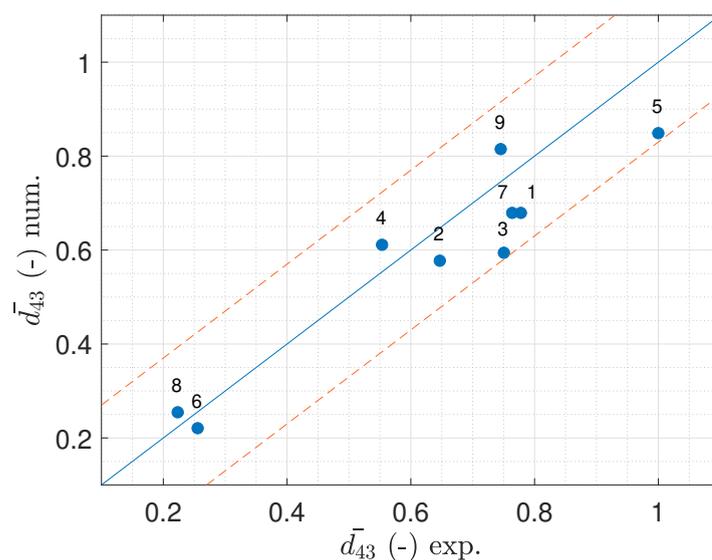


FIGURE III.11 – Comparaison entre les diamètres moyens en volume des agglomérats ( $\bar{d}_{43}$ ) obtenus expérimentalement et numériquement à l'état stationnaire.

En sortie du réacteur et en régime stationnaire, les tailles moyennes des agglomérats prédites par le modèle sont très proches de celles mesurées expérimentalement dans les différents cas considérés (Figure III.11). Les expériences (1, 7) et (2, 3) sont faites dans les mêmes conditions pour donner une indication sur l'incertitude expérimentale. Numériquement, une légère variation est observée pour les expériences (2, 3) en termes de taille moyenne de cristallites, due à la petite variation des conditions opératoires en termes de concentration à l'entrée et du temps de séjour moyen (Tableau III.2). Cela induit la variation dans l'agglomération, qui est minime (<2%). En revanche, d'un point de vue expérimental, la variation entre les deux expériences est de l'ordre de 13%. Cela montre que les différences entre les résultats numériques et expérimentaux sont largement expliquées par l'incertitude expérimentale.

Dans les expériences 6, 7, 8 et 9, la taille moyenne des cristallites est sensiblement la même alors que la taille moyenne des agglomérats est différente. Dans ces cas, l'agglomération est

l'unique mécanisme qui pilote la taille finale des particules via le cisaillement et permet de retrouver les tailles moyennes mesurées expérimentalement.

### III.7 Conclusions

Ce chapitre développe une approche numérique originale pour la modélisation des réacteurs de précipitation continus (MSMPR). En effet, classiquement, il est commun de chercher le point de fonctionnement de ce type de réacteurs via la solution de l'équation de bilan de population en régime dynamique et de considérer le régime stationnaire comme l'asymptote du régime transitoire. Dans notre cas, la recherche du point de fonctionnement se fait directement en régime stationnaire en considérant les mécanismes de nucléation, croissance et agglomération. Dans le cadre des applications visées (précipitation continue des oxalates de néodyme et d'uranium), les agglomérats formés sont lâches, ce qui a permis la subdivision du système, d'un point de vue numérique, en deux étapes successives : une première étape de nucléation et de croissance, suivie d'une seconde étape d'agglomération.

Si l'étape de nucléation et de croissance (indépendante de la taille) n'a pas posé de difficultés particulières, l'étape d'agglomération a nécessité la reformulation du problème comme un point fixe et l'introduction de méthodes d'accélération vectorielles afin d'assurer et d'accélérer la convergence. Une fois validée via des solutions analytiques, cette technique est appliquée à la précipitation de l'oxalate de néodyme qui présente un noyau d'agglomération indépendant de la taille et à la précipitation de l'oxalate d'uranium dont le noyau d'agglomération dépend de la taille. Dans les deux cas, la méthode de la sécante croisée avec une initialisation nulle et un critère de convergence approprié assure la convergence vers la solution stationnaire (confirmée par les résultats expérimentaux) quelles que soient les conditions opératoires choisies et avec des temps de calcul/nombre d'itérations tout à fait raisonnables.

Cette stratégie de modélisation a montré sa robustesse dans différents cas de figure en considérant différents choix numériques (le type de discrétisation, l'initialisation, ...) et expérimentaux (variation de la température, de la concentration et du cisaillement). Elle a, par la suite, servi à la modélisation d'un réseau interconnecté de MSMPR dans le cadre d'un modèle de compartiments représentatif d'un réacteur hétérogène (résultats non abordés dans ce chapitre).

#### Pour plus de détails sur les résultats décrits dans ce chapitre :

[ACL10] L. Brivadis, V. Andrieu, E. Chabanon, E. Gagnière, **N. Lebaz** and U. Serres, *New dynamical observer for a batch crystallization process based on solute concentration*, Journal of Process Control, Volume 87, 2020, Pages 17-26. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2019.12.012>

[ACL27] C.C. Ruiz Vasquez, **N. Lebaz**, I. Ramière, S. Lalleman, D. Mangin and M. Bertrand, *Fixed point convergence and acceleration for steady state population balance modelling of precipitation processes : application to neodymium oxalate*, Chemical Engineering Research & Design, Volume 174, 2022, Pages 767-777, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.030>

[ACL34] C.C. Ruiz Vasquez, **N. Lebaz**, I. Ramière, S. Lalleman, D. Mangin and M. Bertrand, *Steady*

*state population balance modelling of precipitation processes : nucleation, growth and size-dependent agglomeration*, Journal of Crystal Growth, Volume 616, 2023, Pages 127258, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2023.127258>

## Bibliographie

- [1] Alan Randolph and Maurice Larson. Theory of Particulate Processes : Analysis and Techniques of Continuous Crystallization. Elsevier, December 2012.
- [2] A. Mersmann. Crystallization Technology Handbook. CRC Press, May 2001.
- [3] A. F. Blandin, D. Mangin, C. Subero-Couroyer, A. Rivoire, J. P. Klein, and J. M. Bossoutrot. Modelling of agglomeration in suspension : Application to salicylic acid microparticles. Powder Technology, 156(1) :19–33, August 2005.
- [4] Zheng-Hong Luo, Pei-Lin Su, Xiao-Zi You, De-Pan Shi, and Jin-Cheng Wu. Steady-state particle size distribution modeling of polypropylene produced in tubular loop reactors. Chemical Engineering Journal, 146(3) :466–476, February 2009.
- [5] Moutasem Jaradat, Menwer Attarakih, and Hans-Jörg Bart. Effect of phase dispersion and mass transfer direction on steady state RDC performance using population balance modelling. Chemical Engineering Journal, 165(2) :379–387, December 2010.
- [6] Wei Zhang, Fengzhen Zhang, Liping Ma, Jie Yang, Jing Yang, and Huaping Xiang. Prediction of the Crystal Size Distribution for Reactive Crystallization of Barium Carbonate under Growth and Nucleation Mechanisms. Crystal Growth & Design, 19(7) :3616–3625, July 2019.
- [7] Michael J. Hounslow. A discretized population balance for continuous systems at steady state. AIChE Journal, 36(1) :106–116, 1990.
- [8] M. Nicmanis and M. J. Hounslow. Finite-element methods for steady-state population balance equations. AIChE Journal, 44(10) :2258–2272, 1998.
- [9] N. Semlali Aouragh Hassani, K. Saidi, and T. Bounahmidi. Steady state modeling and simulation of an industrial sugar continuous crystallizer. Computers & Chemical Engineering, 25(9) :1351–1370, September 2001.
- [10] Sophie Lalleman, Murielle Bertrand, and Edouard Plasari. Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena. Journal of Crystal Growth, 342(1) :42–49, March 2012.
- [11] Sanjeev Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization—I. A fixed pivot technique. Chemical Engineering Science, 51(8) :1311–1332, April 1996.
- [12] Émile Picard. Sur l'application des méthodes d'approximations successives à l'étude de certaines équations différentielles ordinaires. Journal de mathématiques pures et appliquées, 1893.
- [13] Claude Brezinski and Michela Redivo-Zaglia. The genesis and early developments of Aitken's process, Shanks' transformation, the e-algorithm, and related fixed point methods. Numerical Algorithms, 80(1) :11–133, January 2019.
- [14] C. Brezinski. Convergence acceleration during the 20th century. Journal of Computational and Applied Mathematics, 122(1) :1–21, October 2000.

- 
- [15] Claude Brezinski. Acceleration de la convergence en analyse numerique. Springer, November 2006.
- [16] Cristian Camilo Ruiz Vasquez, Noureddine Lebaz, Isabelle Ramière, Sophie Lalleman, Denis Mangin, and Murielle Bertrand. Fixed point convergence and acceleration for steady state population balance modelling of precipitation processes : Application to neodymium oxalate. Chemical Engineering Research and Design, 177 :767–777, January 2022.
- [17] Graham Power, Guangyang Hou, Vamsi Krishna Kamaraju, Gary Morris, Yan Zhao, and Brian Glennon. Design and optimization of a multistage continuous cooling mixed suspension, mixed product removal crystallizer. Chemical Engineering Science, 133 :125–139, September 2015.
- [18] Murielle Bertrand-Andrieu, Edouard Plasari, and Pascal Baron. Determination of Nucleation and Crystal Growth Kinetics in Hostile Environment - Application to the Tetravalent Uranium Oxalate  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ . The Canadian Journal of Chemical Engineering, 82(5) :930–938, 2004.
- [19] Leroy A. Bromley. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. AIChE Journal, 19(2) :313–320, 1973.
- [20] S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari, C. Sorel, and P. Moisy. Determination of the Bromley contributions to estimate the activity coefficient of neodymium electrolytes. Chemical Engineering Science, 77 :189–195, July 2012.
- [21] B. Michel, T. Helfer, I. Ramière, and C. Esnoul. A new numerical methodology for simulation of unstable crack growth in time independent brittle materials. Engineering Fracture Mechanics, 188 :126–150, February 2018.
- [22] M. Bertrand, E. Plasari, O. Lebaigue, P. Baron, N. Lamarque, and F. Ducros. Hybrid LES–multizonal modelling of the uranium oxalate precipitation. Chemical Engineering Science, 77 :95–104, July 2012.
- [23] Cristian Camilo Ruiz Vasquez, Noureddine Lebaz, Isabelle Ramière, Sophie Lalleman, Denis Mangin, and Murielle Bertrand. Steady state population balance modelling of precipitation processes : Nucleation, growth and size-dependent agglomeration. Journal of Crystal Growth, 616 :127258, August 2023.



# Systèmes liquide-liquide : Émulsification turbulente

Chapitre

# IV

"I remember my friend Johnny von Neumann used to say, with four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk"

Enrico Fermi

## Sommaire

<b>IV.1 Introduction</b>	<b>64</b>
<b>IV.2 Mélangeurs statiques pour l'émulsification continue</b>	<b>65</b>
<b>IV.3 Matériel et méthodes expérimentales</b>	<b>66</b>
IV.3.1 Matériel	66
IV.3.2 Dispositifs expérimentaux	67
<b>IV.4 Écoulement dans les mélangeurs statiques</b>	<b>69</b>
IV.4.1 Domaine d'étude et maillage	69
IV.4.2 Conditions aux limites et résolution	70
<b>IV.5 Modélisation de l'émulsification continue</b>	<b>71</b>
IV.5.1 Bilan de population pour la rupture des gouttes	71
IV.5.2 Noyaux de rupture	72
IV.5.3 Distribution des tailles filles	78
IV.5.4 Résolution numérique	79
<b>IV.6 Résultats et discussion</b>	<b>79</b>
IV.6.1 Résultats expérimentaux	79
IV.6.2 Écoulement dans les mélangeurs	80
IV.6.3 Prédiction de la DTG	83
<b>IV.7 Conclusions sur l'émulsification continue</b>	<b>85</b>
<b>IV.8 Autres résultats sur l'émulsification</b>	<b>86</b>
IV.8.1 Les mousses métalliques comme mélangeurs statiques	86
IV.8.2 Propriétés des mousses métalliques choisies	86
IV.8.3 Mode opératoire	87

IV.8.4 Pertes de charges . . . . .	88
IV.8.5 Distribution de taille des gouttes (DTG) . . . . .	90
IV.8.6 Conclusion sur l'émulsification par les mousses métalliques . . . . .	93
<b>IV.9 Stabilité des émulsions . . . . .</b>	<b>94</b>
IV.9.1 Conditions opératoires et suivi du crémage . . . . .	94
IV.9.2 Modélisation du crémage . . . . .	97
IV.9.3 Conclusion sur la stabilité . . . . .	100
<b>IV.10 Conclusions générales . . . . .</b>	<b>101</b>

---

## IV.1 Introduction

Les systèmes liquide-liquide sont des dispersions d'un liquide A (appelé phase dispersée) dans un liquide non-miscible B (appelé phase continue ou dispersante) sous forme de gouttelettes. Le mélange ainsi formé porte communément le nom d'*émulsion*. Les deux phases sont généralement désignées comme phase huileuse et phase aqueuse. On retrouve ainsi deux familles d'émulsions : les émulsions simples directes (H/E) où la phase huileuse est dispersée dans la phase aqueuse et les émulsions inverses où la phase dispersée est la phase aqueuse (E/H). Les émulsions multiples sont formées, quant à elles, par plus de deux phases. Elles seront traitées ultérieurement. Afin d'assurer la coexistence des deux phases sans séparation complète et rapide, des agents tensioactifs sont généralement nécessaires. Les tensioactifs classiques sont des molécules amphiphiles présentant une partie hydrophile et une partie lipophile. Ils se placent donc naturellement à l'interface entre les deux phases et abaissent sensiblement la tension interfaciale [1].

Une des propriétés importantes des émulsions est la distribution de taille des gouttes (DTG). La DTG impacte les propriétés globales de l'émulsion telles que sa texture, sa coulabilité, sa stabilité ou encore son apparence (propriétés optiques). A partir de la DTG, on peut catégoriser les émulsions en trois grandes familles [2] :

- Les macroémulsions : la taille des gouttes est supérieure au micromètre.
- Les nanoémulsions : la taille des gouttes est comprise entre quelques dizaines de nanomètres jusqu'au micromètre.
- Les microémulsions : Quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Les macroémulsions et les nanoémulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables et nécessitent des concentrations faibles en tensioactifs et un apport d'énergie pour leur préparation. À l'inverse, les microémulsions sont des systèmes ternaires thermodynamiquement stables, contenant une fraction élevée de tensioactifs avec une formation spontanée, sans apport d'énergie. Nous nous intéressons ici exclusivement aux macroémulsions.

La dissipation d'énergie assurant la formation de la dispersion dépend du procédé d'émulsification utilisé. Ces procédés peuvent être séparés en deux grandes familles : i) les procédés opérant en mode fermé tels que les réacteurs agités [3], les homogénéisateurs à haute pression [4] ou encore les rotor-stator [5] ; ii) les procédés continus tels que la microfluidique

[6], les procédés membranaires [7] et les mélangeurs statiques [8]. La première catégorie de procédés, tout particulièrement les réacteurs agités, est largement étudiée dans la littérature aussi bien d'un point de vue expérimental que numérique néanmoins, la deuxième catégorie est préférable à l'échelle industrielle pour sa productivité.

Si la microfluidique a suscité un intérêt croissant depuis une vingtaine d'années pour sa capacité à produire des gouttes finement calibrées dans différentes conditions tout en utilisant peu de produits, elle est difficilement transposable à l'échelle industrielle vue les très faibles débits manipulés et reste donc dédiée aux études préliminaires de criblage de paramètres et/ou aux produits à très forte valeur ajoutée [9]. Les procédés membranaires offrent un avantage certain pour l'émulsification continue et à grande échelle avec un bon contrôle de la taille et de la polydispersité des gouttes. Ils induisent néanmoins des pertes de charges importantes et des coûts d'entretien élevés à cause du colmatage des membranes et de leur perte d'efficacité dans le temps (vieillessement) [7].

## IV.2 Mélangeurs statiques pour l'émulsification continue

Les mélangeurs statiques sont des éléments immobiles ayant une configuration géométrique structurée, insérés dans une tuyauterie, une colonne ou un réacteur afin d'améliorer le mélange des fluides [10]. En effet, leur structure particulière promeut la division et la redirection de l'écoulement dans les sens radial et tangential aboutissant à un meilleur contact des différentes fractions du fluide [11]. Ils sont devenus des équipements standards dans l'industrie des procédés. Ils sont utilisés pour améliorer les transferts de chaleur et de matière dans les systèmes monophasiques et pour promouvoir le mélange et l'interaction des phases dans les systèmes polyphasiques [12].

En plus du mode continu de leur fonctionnement, les mélangeurs statiques présentent d'autres avantages tels que leur compacité, les faibles pertes de charges qu'ils induisent, des temps de séjour et des zones mortes réduits, une sécurité accrue pendant leur utilisation et des coûts de maintenance réduits entre autres [10, 13].

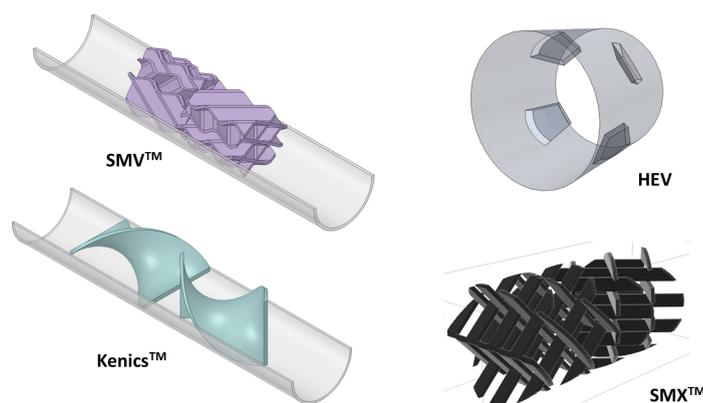


FIGURE IV.1 – Exemples de mélangeurs statiques utilisés pour l'émulsification [14–16].

Plusieurs dizaines de types de mélangeurs statiques sont rapportées dans la littérature [14]. Leur efficacité est attestée dans différentes conditions à la fois d'un point de vue expérimental et numérique [8, 17, 18].

Dans le cas particulier de l'émulsification continue, les mélangeurs statiques fréquemment utilisés sont les Kenics<sup>TM</sup> (KSM) [14, 19, 20], les HEV (high-efficiency vortex) [16, 21, 22], les SMV<sup>TM</sup> [8, 23, 24] et les SMX<sup>TM</sup> [15, 25, 26]. La Figure IV.1 illustre ces quatre mélangeurs. Dans notre cas, le choix est porté sur des mélangeurs statiques de type SMX+ (Sulzer). Ce type de mélangeurs est une variante améliorée des SMX<sup>TM</sup> classiques. En effet, S. Hirschberg et al. (2009) ont comparé les pertes de charges induites par les SMX+ et les SMX<sup>TM</sup> et ont trouvé qu'elles étaient réduites de moitié dans le premier cas à efficacité de mélange équivalente [27]. La structure du SMX+ est illustrée dans la Figure IV.2 et ses propriétés géométriques sont données dans la Table IV.1.

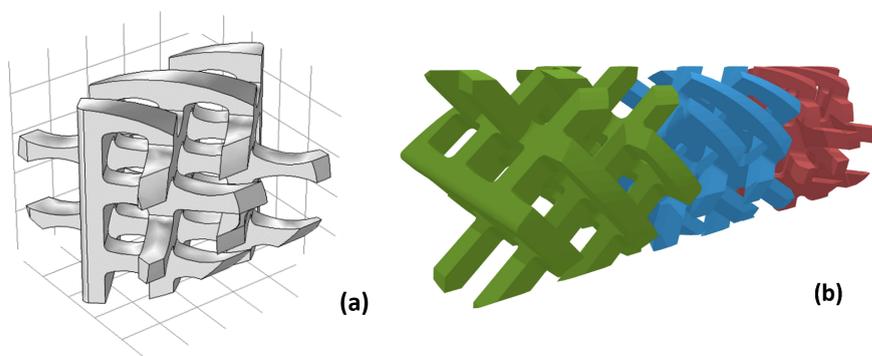


FIGURE IV.2 – (a) Structure 3D d'un élément SMX+, (b) 3 éléments SMX+ en série [28].

Propriétés	SMX+
Taille, $L$ (mm)	5
Diamètre, $D$ (mm)	5
Surface spécifique, $a_g$ ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )	1527
Diamètre hydraulique, $D_h$ (mm)	1.42

TABLEAU IV.1 – Propriétés géométriques des mélangeurs SMX+ (données du fournisseur).

## IV.3 Matériel et méthodes expérimentales

### IV.3.1 Matériel

Pour conduire les expériences d'émulsification, des huiles silicones (Sigma-Aldrich, Allemagne) de viscosité allant de  $\mu_d = 5$  mPa.s à  $\mu_d = 350$  mPa.s sont utilisées comme phase dispersée. De l'eau ultrapure (Synergy Unit System, Millipore, France) mélangée éventuellement avec du glycérol (VWR Chemicals, France) comme épaississant est utilisée comme phase continue. Le

glycérol est choisi puisqu'il est miscible avec l'eau et forme un mélange qui se comporte d'un point de vue rhéologique comme un fluide Newtonien. Pour stabiliser les gouttelettes d'huile, un tensioactif hydrophile (Polysorbate 20, communément appelé Tween<sup>®</sup> 20) est dissous dans la phase aqueuse au préalable à une concentration de 2 g.L<sup>-1</sup>.

### IV.3.2 Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs expérimentaux sont utilisés. Dans le premier (Figure IV.3), une pré-émulsion est préalablement préparée dans un réacteur agité de volume 1L muni de contre-pales en mélangeant les deux phases pendant 2h. Le mélange est assuré par une turbine de Rushton à une vitesse de 500 tours par minute. La pré-émulsion ainsi formée est pompée à travers 20 éléments SMX+. Dans le deuxième dispositif (Figure IV.4), la pré-émulsification est réalisée dans une première portion de conduite garnie par 10 éléments SMX+ en injectant séparément les deux phases. Comme la fraction de la phase dispersée est très faible ( $\phi = 1 \text{ wt}\%$ ), et pour éviter que le débit de la phase continue influence celui de la phase dispersée, l'huile est injectée parallèlement au flux continu à travers un capillaire de faible diamètre (pour minimiser la contre-pression imposée par la phase continue). La pré-émulsion poursuit son parcours à travers une nouvelle série de 10 éléments SMX+. Dans les deux cas, la perte de charges induite essentiellement par la présence des mélangeurs statiques est mesurée expérimentalement via un manomètre (Keller LEO1 : 0–3 bar,  $\pm 3 \text{ mbar}$ ) placé en amont des mélangeurs statiques. Des pompes à engrenage magnétique MCP-Z Ismatec sont utilisées pour pomper les deux fluides.

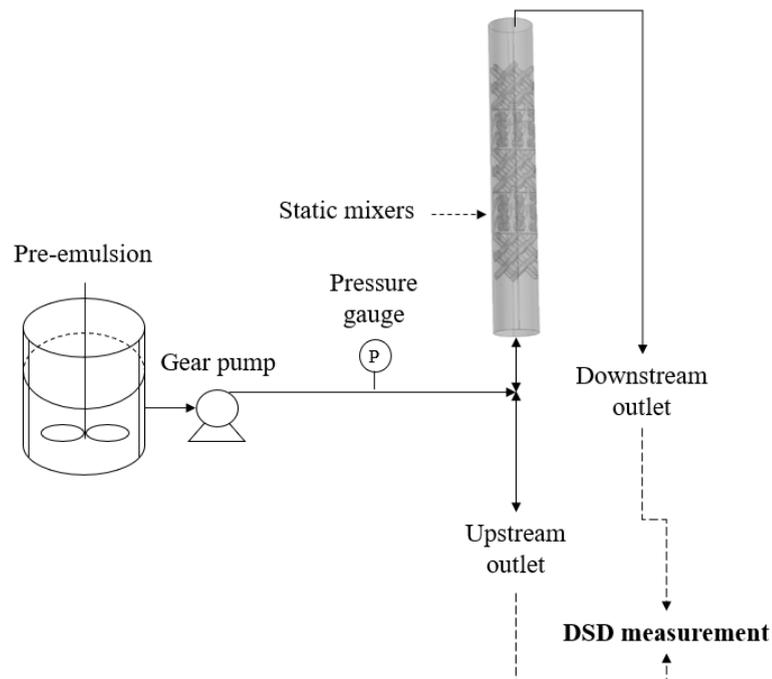


FIGURE IV.3 – Dispositif expérimental d'émulsification constitué d'un réacteur agité suivi d'une série de mélangeurs statiques [29].

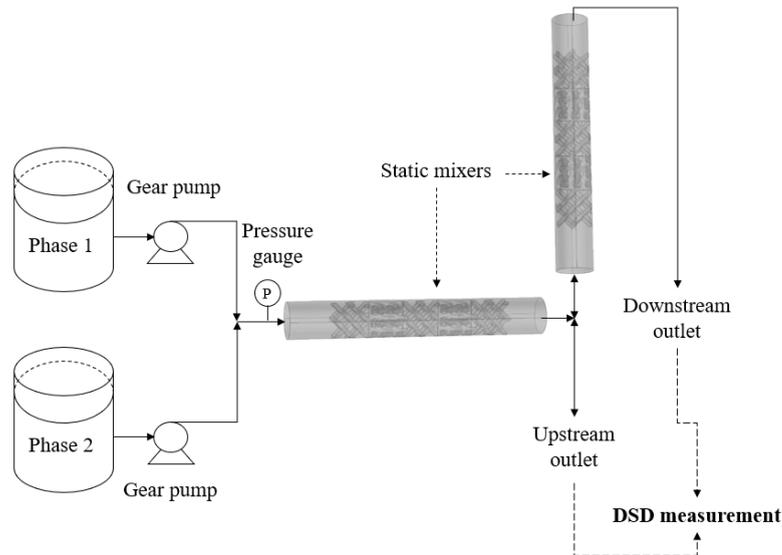


FIGURE IV.4 – Dispositif expérimental d’émulsification continue constitué de deux séries successives de mélangeurs statiques [29].

Pour quantifier la capacité des mélangeurs statiques à briser les gouttes d’huile, la distribution de taille des gouttes (DTG) est mesurée *ex situ* par diffraction laser (Mastersizer 3000, Malvern Instruments, France). Dans le premier cas, la DTG est mesurée en amont et en aval des 20 SMX+ tandis que dans le deuxième cas, elle est mesurée après les 10 premiers éléments et en sortie des 20 SMX+.

L’étude concerne exclusivement l’émulsification turbulente, le régime d’écoulement est de ce fait turbulent pour l’ensemble des expériences menées avec ces mélangeurs. La limite du régime turbulent dans les SMX+ est fixée à  $Re_h = 260$  [8]. Le nombre de Reynolds hydraulique ( $Re_h$ ) est calculé comme [30] :

$$Re_h = \frac{\rho_c u_s D_h}{\varphi \mu_c} \quad (IV.1)$$

où  $u_s$  est la vitesse superficielle du fluide,  $\rho_c$  et  $\mu_c$  sont la densité et la viscosité dynamique de la phase continue.

$\mu_c$ (mPa.s)	$\rho_c$ (kg.m <sup>-3</sup> )	Glycérol (g.L <sup>-1</sup> )
1	998	0
5	1117	457
10	1150	578
20	1178	687

TABLEAU IV.2 – Caractéristiques de quelques mélanges eau-glycérol à 20 °C utilisés comme phase continue.

Les paramètres expérimentaux étudiés sont les viscosités des phases dispersée ( $\mu_d$ ) et continue

( $\mu_c$ ) et le débit ( $Q$ ) des deux phases à travers les mélangeurs. Comme mentionné auparavant, du glycérol est utilisé pour améliorer la viscosité de l'eau. Le Tableau IV.2 donne les caractéristiques des mélanges eau-glycérol utilisés comme phase continue.

Ayant voulu travailler à même  $Re_h = 300$  dans les différents cas, il s'est avéré que l'émulsification n'est pas significative dans le cas d'une phase continue ayant  $\mu_c = 1$  mPa.s. Nous avons donc choisi de travailler à  $Re_h = 1000$  dans ce cas précis et de rester sur  $Re_h = 300$  pour  $\mu_c > 1$  mPa.s.

Un des paramètres clé dans les systèmes agités est le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ( $\varepsilon$ ). Sa valeur moyenne ( $\varepsilon_m$ ) est estimée dans notre cas grâce à la perte de charges  $\Delta P$  (équation IV.2).

$$\varepsilon_m = \frac{\Delta P u_i}{\rho_c L} \quad (\text{IV.2})$$

où  $u_i$  est la vitesse interstitielle définie comme :

$$u_i = \frac{u_s}{\varphi} = \frac{4Q}{\pi D^2} \frac{1}{\varphi} \quad (\text{IV.3})$$

## IV.4 Écoulement dans les mélangeurs statiques

Afin de caractériser finement l'écoulement dans les mélangeurs statiques, une étude numérique (CFD) est réalisée. Vu la faible fraction de la phase dispersée ( $\phi = 1\%$ ), l'hypothèse d'un système monophasique est justifiée. Les mélanges Newtonien eau-glycérol sont considérés par la simple modification des propriétés du fluide simulé (densité et viscosité, voir Table IV.2).

### IV.4.1 Domaine d'étude et maillage

Le domaine à simuler est constitué d'une conduite de rayon interne équivalent à celui d'un mélangeur statique ( $D = 5$  mm) et d'une longueur totale  $L_p = 15D$ . Trois éléments SMX+ sont insérés dans la conduite, le premier étant à une distance de  $3D$  de l'entrée. Les éléments suivants sont pivotés systématiquement d'un angle  $90^\circ$  dans le sens horaire par rapport au précédent afin d'éviter les courts-circuits (voir Figure IV.2). Le choix de simuler uniquement trois mélangeurs n'est pas fortuit. Des simulations avec un nombre plus élevé de mélangeurs ont montré que l'écoulement devient répétitif à partir du deuxième élément. L'utilisation de trois éléments est donc suffisante et réduit le temps de calcul tout en permettant par ailleurs une extension à un nombre quelconque de mélangeurs *à posteriori*.

Le domaine de calcul est discrétisé en utilisant une grille tétraédrique non structurée via l'outil de maillage automatique disponible dans le logiciel commercial ANSYS®. Afin de capturer au mieux les zones à forts gradients et améliorer la stabilité numérique, le domaine est subdivisé en trois sous-domaines avec des maillages différents (Figure IV.5) : une zone (1) relâchée constituée de la conduite vide et loin des mélangeurs, une zone (2) de la conduite vide mais proche des mélangeurs ( $0.5D$  en amont du premier mélangeur et  $1.5D$  en aval du dernier

mélangeur) avec un maillage resserré et une zone (3) constituée des mélangeurs avec un maillage très resserré.

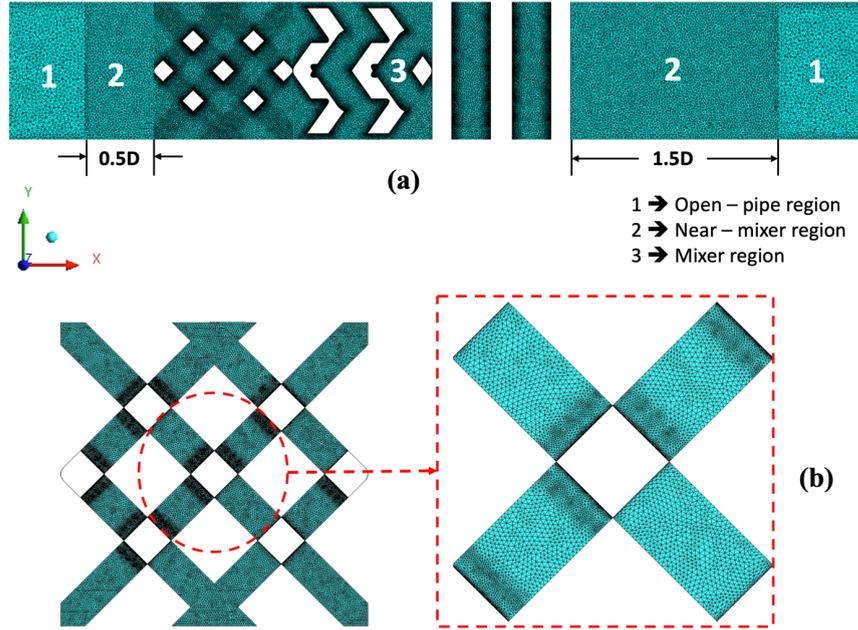


FIGURE IV.5 – Maillage de la géométrie : coupe suivant le plan central  $xy$  (a) ; grille surfacique autour d'un mélangeur (b).

Afin de s'assurer de l'indépendance des résultats du maillage utilisé, un indice (GCI : Grid Independence Index) est estimé suivant la méthode proposée par Celik et al. (2008) [31]. Les simulations sont effectuées avec différents maillages et les résultats en termes de champs de vitesse, de pertes de charges et d'énergie dissipée sont comparés entre eux. Le maillage retenu est composé de 22 millions de mailles (environ 6 millions de mailles par mélangeur).

#### IV.4.2 Conditions aux limites et résolution

Étant en régime turbulent et afin de prédire les grandeurs associées à cet écoulement avec un coût (en temps de calcul) raisonnable, l'approche par les équations de Navier-Stokes en moyenne de Reynolds (RANS : Reynolds-Averaged Navier-Stokes) est adoptée. Pour un fluide Newtonien incompressible, en absence de forces extérieures, les équations de conservation de la masse (équation IV.4) et de la quantité de mouvement (équation IV.5) stationnaires s'écrivent comme :

$$\frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_i} = 0 \quad (IV.4)$$

$$\langle U_j \rangle \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \langle U_i \rangle}{\partial x_j^2} - \frac{\partial \langle u'_i u'_j \rangle}{\partial x_j} \quad (IV.5)$$

$$U_i = \langle U_i \rangle + u'_i \quad (IV.6)$$

où  $\langle U_i \rangle$  et  $u'_i$  sont la moyenne et la fluctuation de la vitesse instantanée  $U_i$  ( $i = x, y, z$ ),  $p$  est la pression statique,  $-\langle u'_i u'_j \rangle$  est le tenseur des contraintes de Reynolds.

Les équations IV.5 sont dites non-fermées et ne peuvent être résolues en l'état. Le modèle de fermeture utilisé pour la simulation RANS est le modèle  $k - \varepsilon$  basé sur l'hypothèse de la viscosité turbulente de Boussinesq [32]. Dans cette hypothèse, les composantes du tenseur de Reynolds sont calculées à partir des gradients de vitesse moyenne résolus. Le tenseur de Reynolds  $\tau_{ij}$  est modélisé par l'équation IV.7.

$$\tau_{ij} = -\rho \langle u'_i u'_j \rangle = \rho \nu_t \left( \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle U_j \rangle}{\partial x_i} \right) - \frac{\rho}{3} \delta_{ij} \langle u'_j u'_j \rangle \quad (\text{IV.7})$$

où  $\nu_t$  est la viscosité cinématique turbulente ( $\nu_t = \mu_t / \rho$ ) définie comme :

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{IV.8})$$

À partir de la définition de la viscosité turbulente, en plus des équations de conservation de la quantité de mouvement IV.5, des équations de transport de l'énergie cinétique turbulente  $k$  et de son taux de dissipation  $\varepsilon$  sont résolues [33].

Dans le cas des mélangeurs statiques, l'écoulement subit un cisaillement complexe impliquant des déformations et des rotations raides. Ainsi, le modèle  $k - \varepsilon$  réalisable est mieux adapté dans ce cas précis que le modèle standard [34]. Le logiciel commercial ANSYS Fluent® basé sur la méthode des volumes finis est utilisé comme solveur. À l'entrée, un profil laminaire de vitesse totalement développée est imposé comme condition limite et la sortie est mise à pression atmosphérique. De plus, une condition de non-glissement est imposée sur les parois de la conduite et des mélangeurs. Plus de détails sont donnés dans Azizi et al. (2022) [35].

## IV.5 Modélisation de l'émulsification continue

### IV.5.1 Bilan de population pour la rupture des gouttes

Dans le cas de l'émulsification turbulente via les mélangeurs statiques, l'unique mécanisme qui fait évoluer la DTG est la rupture des gouttes. Cette hypothèse est confortée par la faible fraction de la phase dispersée et l'utilisation d'un tensioactif, ce qui minimise la coalescence des gouttes (statistiquement, moins de contact goutte-goutte, et les contacts sont moins efficaces à cause du tensioactif) et la très faible solubilité des huiles silicones dans l'eau, ce qui rend le mûrissement d'Ostwald négligeable [36]. De plus, l'écoulement devient complètement établi et homogène à partir du deuxième mélangeur (voir section IV.4.1). De ce fait, l'équation de bilan de population homogène décrivant la rupture des gouttes est donnée par :

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \int_v^\infty b(v, v') S(v') n(v', t) dv' - S(v) n(v, t) \quad (\text{IV.9})$$

où  $n(v, t)$  représente la densité en nombre de la DTG,  $S(v)$  est le noyau de rupture d'une goutte de volume  $v$  et  $b(v', v)$  est la fonction de distribution des tailles filles suite à la rupture d'une

goutte de volume  $v'$ . Le premier terme à droite est relatif à l'apparition (*birth*) de nouvelles gouttes de volume  $v$  issues de la rupture de gouttes de volume plus grand  $v'$  et le dernier terme est relatif à la disparition (*death*) de gouttes de volume  $v$  suite à leur rupture.

Le choix du noyau de rupture et de la fonction de distribution des tailles filles dépend du système considéré. Ces deux fonctions traduisent la physique du phénomène de rupture dans un système liquide-liquide.

### IV.5.2 Noyaux de rupture

Différents noyaux de rupture sont proposés dans la littérature comme rapporté par Y. Liao et D. Lucas (2009) [37]. Dans le cas de la rupture turbulente dans un système fluide, ces noyaux se basent généralement sur la notion d'énergie apportée par les tourbillons qui, en dépassant une valeur critique correspondant à l'énergie de cohésion de l'entité dispersée, induit la rupture de cette dernière [38, 39]. Parfois, la formulation se base sur la fluctuation de vitesse autour de la surface de la goutte/bulle [40, 41].

#### Approche classique

L'un des premiers modèles phénoménologiques pour la formulation des noyaux de rupture est proposé par Coualaloglou et Tavlarides (1977) [38]. Il est basé sur la nature turbulente des dispersions liquide-liquide où la goutte oscille et se déforme sous l'action de la fluctuation locale de pression. Cette goutte oscillante et déformée rompt si l'énergie cinétique transmise par la collision tourbillon-goutte est supérieure à l'énergie de surface de la goutte. Le noyau de rupture est formulé dans ce cas comme :

$$S(d) = \left( \frac{1}{\text{Temps de rupture}} \right) \times \left( \frac{\text{Fraction de gouttes qui rompent}}{\text{gouttes qui rompent}} \right) = \frac{1}{t_b} \frac{\Delta N(d)}{N(d)} \quad (\text{IV.10})$$

Le temps de rupture  $t_b$  est proportionnel à l'accroissement de la distance entre deux paquets de fluide dû à la fluctuation de vitesse de l'écoulement turbulent. Il s'exprime comme :

$$t_b \propto \frac{d}{\sqrt{\overline{u^2}(d)}} \quad (\text{IV.11})$$

$\overline{u^2}(d)$  représente la moyenne du carré de la vitesse relative entre deux points à une distance  $d$  l'un de l'autre donnée dans le domaine inertiel comme :

$$\overline{u^2}(d) = c_1 \varepsilon^{2/3} d^{2/3} \quad (\text{IV.12})$$

Cette approximation est basée sur le modèle du spectre d'énergie de Kolmogorov qui s'écrit comme [42] :

$$E(\kappa) = c_2 \varepsilon^{2/3} \kappa^{-5/3} \quad (\text{IV.13})$$

où  $\kappa$  est le nombre d'onde et  $c_2 \approx 1.5$ .

Le temps de rupture s'écrit donc comme :

$$t_b = c_3 \varepsilon^{-1/3} d^{2/3} \quad (\text{IV.14})$$

La fraction de gouttes qui subissent la rupture est estimée suivant une loi exponentielle telle que [38, 43] :

$$\frac{\Delta N(d)}{N(d)} = \exp\left(-\frac{E_{\text{crit}}}{\bar{E}}\right) \quad (\text{IV.15})$$

où  $E_{\text{crit}}$  est l'énergie de cohésion critique à surpasser et  $\bar{E}$  est l'énergie cinétique turbulente véhiculée par les tourbillons.

Dans la formulation originale de Coualoglou et Tavlarides (1977) [38], l'énergie de cohésion des gouttes est celle de leur surface et s'exprime en fonction de la tension interfaciale  $\sigma$  comme :

$$E_s = c_4 \sigma d^2 \quad (\text{IV.16})$$

Plus tard, Chen et al. (1998) ont introduit, en plus de l'énergie surfacique, une énergie de cohésion volumique due à la viscosité [44]. L'énergie de cohésion totale s'écrit donc comme :

$$E_{\text{crit}} = E_s + E_v \quad (\text{IV.17})$$

où  $E_v$  est l'énergie de cohésion due aux forces visqueuses qui s'écrit comme :

$$E_v = c_5 \mu_d d^2 \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_d}} \sqrt{u^2(d)} = c_5 \mu_d \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_d}} \varepsilon^{1/3} d^{7/3} \quad (\text{IV.18})$$

L'énergie cinétique turbulente véhiculée par le fluide est donnée par :

$$\bar{E}(d) = c_6 \rho_d d^3 \overline{u^2}(d) = c_6 \rho_d \varepsilon^{2/3} d^{11/3} \quad (\text{IV.19})$$

En remplaçant  $E_s$ ,  $E_v$  et  $\bar{E}$  par leurs expressions respectives dans l'équation IV.15, puis par substitution des équations IV.14 et IV.15 dans l'équation IV.10, on obtient le noyau de rupture suivant [28] :

$$S(d) = \frac{C_1 \varepsilon^{1/3}}{d^{2/3}} \exp\left(-\frac{C_2 \sigma}{\rho_d \varepsilon^{2/3} d^{5/3}} - \frac{C_3 \mu_d}{\sqrt{\rho_d \rho_c} \varepsilon^{1/3} d^{4/3}}\right) \quad (\text{IV.20})$$

### Limites de l'approche classique

Le développement de modèles phénoménologiques pour les noyaux de rupture comme celui décrit dans la section IV.5.2 repose sur une hypothèse forte : la rupture des gouttes a lieu exclusivement dans le domaine inertiel du spectre d'énergie turbulente isotropique où les propriétés statistiques de l'écoulement dépendent uniquement du taux de dissipation local selon la théorie de turbulence de Kolmogorov [42]. En d'autres termes, uniquement les tourbillons dont la taille se situe dans le domaine inertiel contribuent à la rupture. Depuis une dizaine

d'année, cette hypothèse est remise en cause et elle n'est valable que sous certaines conditions. En effet, il est connu que le modèle de turbulence de Kolmogorov est valable dans le cas d'écoulements turbulents complètement développés caractérisés par un nombre de Reynolds (associé à l'échelle intégrale) très élevé, ce qui n'est pas toujours le cas dans les systèmes polyphasiques à l'échelle industrielle [45, 46]. De ce fait, le domaine inertiel où le modèle de Kolmogorov est valide devient limité dans le cas des écoulements à faible nombre de Reynolds, comme pour les écoulements visqueux par exemple, ce qui sera montré plus tard dans notre cas. Plus récemment, il a été montré expérimentalement, dans le cas d'un écoulement gaz-liquide, que la rupture des bulles a lieu aussi par l'action de tourbillons dont la taille est inférieure à celle des bulles par déformation locale intense [47].

Dans un écoulement turbulent, il est admis que l'énergie injectée est transportée par les tourbillons suivant une cascade d'échelles spatiales comme montré sur la Figure IV.6.

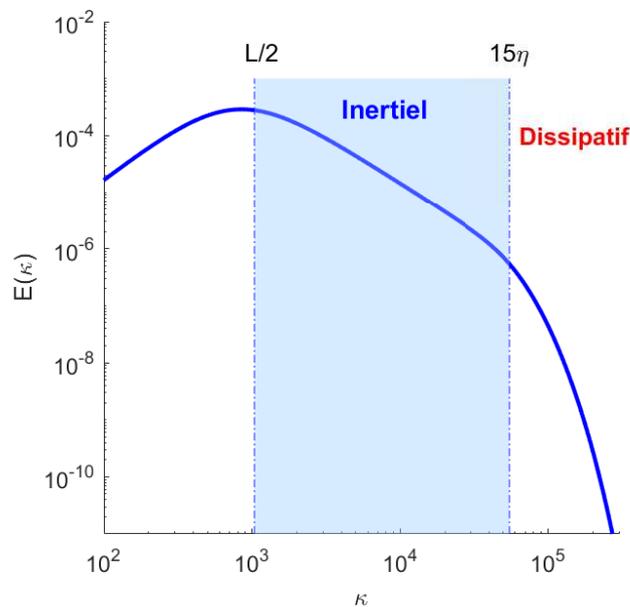


FIGURE IV.6 – Représentation du spectre d'énergie cinétique turbulente des tourbillons en fonction de leur nombre d'onde associé.

Le spectre de l'énergie cinétique turbulente se décompose en trois domaines : (i) le domaine des **échelles énergétiques** contenant les grandes structures turbulentes issues de l'injection d'énergie dans le système par des forces extérieures ; (ii) le domaine **inertiel** se référant à la plage d'échelles spatiales où le transfert d'énergie cinétique turbulente se fait d'une façon inertielle, sans influence significative des forces visqueuses du fluide ; (iii) le domaine **dissipatif** correspondant aux échelles spatiales les plus petites où l'énergie turbulente est dissipée sous forme de chaleur par frottement visqueux.

Les limites entre les domaines sont données par deux échelles caractéristiques : l'échelle intégrale ( $L$ ) définie dans l'équation IV.21 et l'échelle de Kolmogorov ( $\eta$ ) donnée par l'équation IV.22 qui représente la plus petite taille de tourbillons dans un écoulement turbulent.

$$L = \frac{k^{3/2}}{\varepsilon} \quad (\text{IV.21})$$

$$\eta = \left( \frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (\text{IV.22})$$

Comme schématisé dans la Figure IV.6, le domaine inertiel est compris entre  $15\eta$  et  $\frac{L}{2}$  [48]. D'autres auteurs le situent plutôt entre  $60\eta$  et  $\frac{L}{6}$  [49, 50].

Dans le cas de l'émulsification par mélangeurs statiques, la représentation des caractéristiques de la DTG en sortie (la taille moyenne en volume  $d_{43}$  et les percentiles  $d_{90}$  et  $d_{10}$ ) sur le spectre d'énergie correspondant aux conditions opératoires utilisées est donnée sur la Figure IV.7.

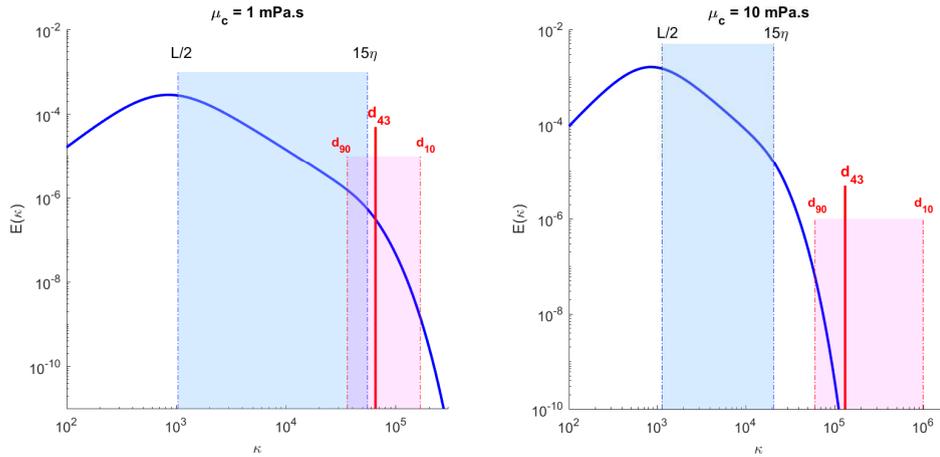


FIGURE IV.7 – Représentation des DTG Spectres d'énergie et localisation de la DTG : cas où  $\mu_c = 1$  mPa.s et  $Re_h \approx 1000$  (à gauche) et cas où  $\mu_c = 10$  mPa.s et  $Re_h \approx 300$  (à droite).

La Figure IV.7 montre bien que même dans le cas d'un système peu visqueux ( $\mu_c = 1$  mPa.s), la DTG en sortie est en grande partie dans le domaine dissipatif. Le passage à un système visqueux ( $\mu_c = 10$  mPa.s, Figure IV.7 à droite) réduit l'étendue du domaine inertiel et la DTG en sortie est complètement dans le domaine dissipatif. Il est de ce fait évident que l'hypothèse d'une rupture inertielle conduit à une surestimation de la brisure puisque dans ce cas, l'énergie suivrait toujours une loi de décroissance à l'ordre  $-5/3$  alors que la décroissance réelle est plus rapide.

### Extension au domaine dissipatif

Afin de considérer la rupture dans le domaine dissipatif, le modèle du spectre d'énergie de Kolmogorov (équation IV.13) est substitué par le modèle de Pope qui décrit les différentes échelles et qui s'écrit comme [51] :

$$E(\kappa) = C\varepsilon^{2/3}\kappa^{-5/3}f_L(\kappa L)f_\eta(\kappa\eta) \quad (\text{IV.23})$$

où  $C \approx 1.5$ ,  $f_L$  et  $f_\eta$  sont deux fonctions adimensionnelles semi-empiriques.

La fonction  $f_L(\kappa L)$  détermine l'allure du spectre d'énergie sur le domaine des grandes échelles et tend vers l'unité pour  $\kappa L$  élevé tandis que la fonction  $f_\eta(\kappa\eta)$  recouvre le domaine dissipatif et tend vers l'unité pour  $\kappa\eta$  faible (voir Figure IV.8). Dans le domaine inertiel, les deux fonctions valent l'unité et le modèle de Kolmogorov est retrouvé (pente  $-5/3$ ).

La fonction  $f_L(\kappa L)$  est donnée par l'expression :

$$f_L(\kappa L) = \left\{ \frac{\kappa L}{[(\kappa L)^2 + c_L]^{1/2}} \right\}^{5/3+p_0} \quad (\text{IV.24})$$

où  $p_0$  est une constante qui vaut 2 et  $c_L$  est un paramètre ajustable positif.

La fonction  $f_\eta(\kappa\eta)$  est donnée par :

$$f_\eta(\kappa\eta) = \exp \left\{ -\beta \left( [(\kappa\eta)^4 + c_\eta^4]^{1/4} - c_\eta \right) \right\} \quad (\text{IV.25})$$

où  $\beta = 5.2$  et  $c_\eta$  est un paramètre ajustable positif.

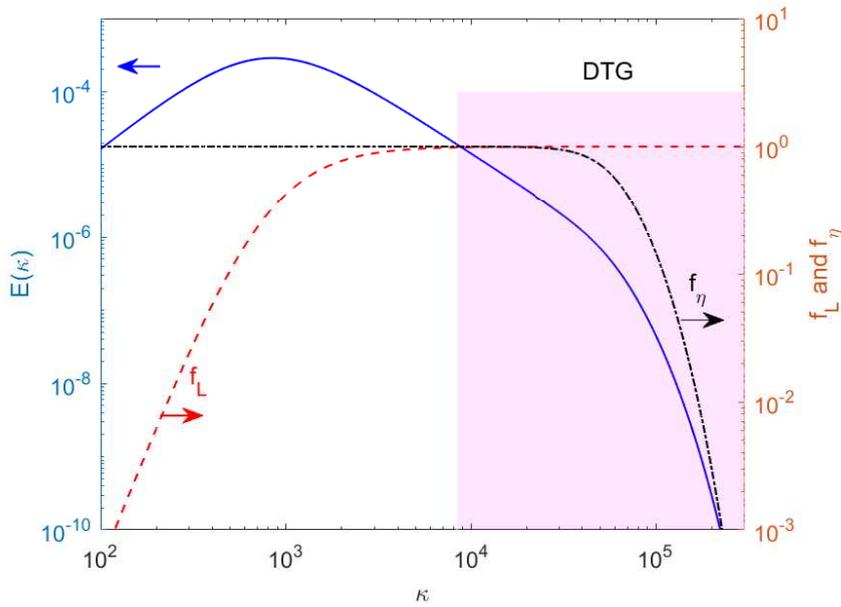


FIGURE IV.8 – Spectre d'énergie selon le modèle de Pope [51] avec les deux fonctions adimensionnelles  $f_L$  et  $f_\eta$  à  $Re_h \approx 1000$  et  $\mu_c = 1$  mPa.s.

Connaissant  $k$ ,  $\varepsilon$  et  $\nu$  pour un système, son spectre d'énergie est donné par les équations IV.30, IV.24 et IV.25. Les deux constantes ajustables ( $c_L$  et  $c_\eta$ ) sont déterminées à partir des deux contraintes suivantes :

$$k = \int_0^\infty E(\kappa) d\kappa \quad (\text{IV.26})$$

$$\varepsilon = \int_0^\infty 2\nu\kappa^2 E(\kappa) d\kappa \quad (\text{IV.27})$$

A partir de la définition du spectre d'énergie complet de Pope [51], la fonction de structure du

second ordre qui lui est associée est définie comme [52] :

$$\langle [\delta u]^2 \rangle (\lambda) = \frac{4}{3} \int_0^\infty E(\kappa) \left[ 1 + 3 \left\{ \frac{\cos(\kappa\lambda)}{(\kappa\lambda)^2} - \frac{\sin(\kappa\lambda)}{(\kappa\lambda)^3} \right\} \right] d\kappa \quad (\text{IV.28})$$

La fonction de structure du second ordre est généralement utilisée comme approximation pour la vitesse de fluctuation moyenne des tourbillons ( $\langle [\delta u]^2 \rangle (\lambda) = \overline{u_\lambda^2}$ ) [48].

La prise en compte du spectre complet d'énergie pour la rupture des gouttes ne permet pas les simplifications introduites dans les équations IV.12, IV.18 et IV.19. Dans ce cas, et après simplification, le noyau de rupture s'écrit comme :

$$S(d) = \frac{C_1 \sqrt{\overline{u^2}(d)}}{d} \exp \left( -\frac{C_2 \sigma}{\rho_d d \overline{u^2}(d)} - \frac{C_3 \mu_d}{\rho_d^{3/2} \rho_c^{-1/2} d \sqrt{\overline{u^2}(d)}} \right) \quad (\text{IV.29})$$

A partir de l'équation IV.29, on voit bien qu'il faut avoir une estimation de  $\overline{u^2}$  pour implémenter ce nouveau noyau de rupture. Cela passe par la résolution de l'équation IV.28 une fois les constantes  $c_L$  et  $c_\eta$  déterminées via les contraintes IV.26 et IV.27. Cela sous-entend la connaissance au préalable des grandeurs de turbulence  $k$  et  $\varepsilon$  obtenues généralement par CFD [53], ce qui rend la démarche complexe.

Un deuxième point d'importance est la résolution des équations non-linéaires IV.26, IV.27 et IV.28. Cela nécessite des solveurs adaptés et rajoute surtout une lourdeur d'un point de vue numérique. Pour palier à ce problème, J. Solsvik et H.A. Jakobsen [46] ont proposé une solution analytique de l'équation IV.28 et dans un second temps, J. Solsvik [54] a proposé des approximations explicites pour l'estimation des deux constantes  $c_L$  et  $c_\eta$ .

Dans le cas de l'émulsification turbulente, et comme montré par la Figure IV.8, les DTG mesurées se situent dans les domaines inertiel et dissipatif. Il n'est donc pas nécessaire de considérer le domaine des grandes échelles où la phase dispersée subit plutôt un transport convectif. Le spectre d'énergie est donc réduit à :

$$E(\kappa) = C \varepsilon^{2/3} \kappa^{-5/3} f_\eta(\kappa\eta) \quad (\text{IV.30})$$

A partir de cette simplification, la fonction de structure du second ordre (équation IV.28) peut être approximée par la formule semi-empirique suivante [55] :

$$\langle [\delta u]^2 \rangle (\lambda) = C(\varepsilon\lambda)^{2/3} \left( \frac{\lambda^2}{\lambda_d^2 + \lambda^2} \right)^{2/3} \quad (\text{IV.31})$$

avec

$$\lambda_d = (15C)^{3/4} \eta \quad (\text{IV.32})$$

La Figure IV.9 compare la fonction de structure du second ordre obtenue par la résolution numérique du modèle de Davidson [52] (domaines inertiel et dissipatif) et son approximation via le modèle semi-empirique de Sawford et Hunt [55]. Il est clair que le modèle semi-empirique de Sawford et Hunt donne une très bonne approximation de la fonction de structure du second

ordre.

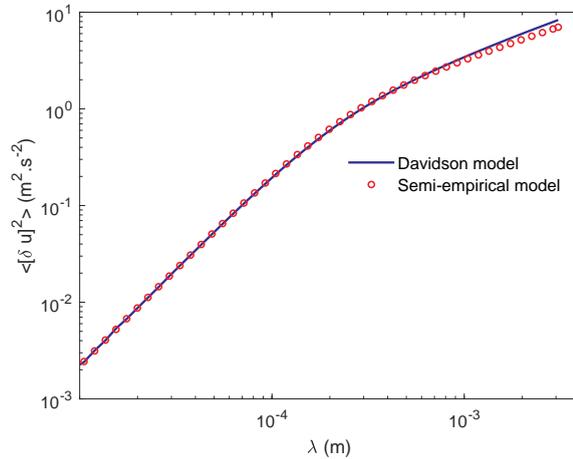


FIGURE IV.9 – Comparaison des fonctions de structure du second ordre obtenues par le modèle de Davidson [52] et par le modèle semi-empirique de Sawford et Hunt (1986) [55].

Cette approximation simplifie largement les calculs : aucune résolution d'équation n'est nécessaire et la connaissance du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ( $\varepsilon$ ) est suffisante. Ainsi, on s'affranchit aussi de la CFD puisque  $\varepsilon$  peut être estimé via la mesure des pertes de charges (équation IV.2). Il est à noter cependant que cette dernière remarque n'est vraie que pour les systèmes mélangés d'une façon homogène où la dispersion de  $\varepsilon$  est négligeable.

### IV.5.3 Distribution des tailles filles

Comme les noyaux de rupture, diverses fonctions de distribution des tailles filles sont proposées dans la littérature [37]. Physiquement, cette fonction répartit le volume de l'entité qui rompt sur les entités filles qui apparaissent tout en garantissant sa conservation. Deux paramètres sont à prendre en compte : (i) le nombre d'entités filles issues d'une rupture ( $m$ ) et (ii) la loi de répartition du volume entre elles. Ces deux paramètres dépendent du mécanisme de rupture considéré et les lois développées sont généralement validées par des observations expérimentales.

Dans le cas des systèmes liquide-liquide, une des fonctions les plus utilisées est donnée par l'équation IV.35 [56–58]. Dans ce cas, le volume est considéré comme une variable aléatoire avec une distribution de probabilité suivant une loi bêta.

$$b(v, v') = 30 \frac{m}{v'} \left( \frac{v}{v'} \right)^2 \left( 1 - \frac{v}{v'} \right)^2 \quad (\text{IV.33})$$

Une rupture binaire est assumée dans notre cas ( $m = 2$ ) et la fonction de distribution satisfait les deux contraintes de conservation et de symétrie (équation IV.34).

$$\begin{cases} \int_0^{v'} b(v, v') dv = m = 2 \\ b(v, v') = b(v' - v, v') \end{cases} \quad (\text{IV.34})$$

#### IV.5.4 Résolution numérique

L'équation IV.9 est résolue numériquement par la méthode des volumes finis décrite dans le Chapitre II. La variable interne est le volume des gouttes discrétisé en 100 classes suivant la même progression que celle du granulomètre laser pour éviter les erreurs d'interpolation.

Les paramètres du noyau de rupture ( $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  de l'équation IV.29) sont déterminés par optimisation globale sur l'ensemble des expériences. Cette optimisation est basée sur les moindres carrés non-linéaires avec une initialisation aléatoire pour éviter la convergence vers des minima locaux.

## IV.6 Résultats et discussion

### IV.6.1 Résultats expérimentaux

Comme décrit dans la section IV.3.2, deux dispositifs expérimentaux (Figure IV.3 et Figure IV.4) sont utilisés pour l'émulsification. La Figure IV.10 compare les DTG obtenues après l'étape de pré-émulsification (dans le réacteur pour le premier cas et dans les mélangeurs SMX+ dans le deuxième cas, ici nommée **Inlet**) et en aval des deux dispositifs (**Outlet**) en fonction de la viscosité de la phase continue ( $\mu_c$ ).

On remarque bien que dans le cas de la pré-émulsification dans le réacteur, la DTG se déforme graduellement pour passer d'une distribution monomodale à une distribution bimodale (Figure IV.10 en haut) contrairement à ce qui est obtenu avec la pré-émulsification dans les mélangeurs statiques. Cela s'explique par la qualité de mélange des deux dispositifs. En effet, s'agissant de la cuve agitée, il est connu que l'essentiel de la dissipation d'énergie s'opère autour de la zone proche de l'agitateur. Tant que le fluide mélangé est peu visqueux, la circulation est assurée de telle sorte que statistiquement, toutes les fractions du fluide reçoivent en moyenne la même quantité d'énergie par unité de temps. En augmentant la viscosité du fluide, la qualité de mélange se détériore, avec une dissipation d'énergie très locale et un renouvellement du fluide moins fréquent. De ce fait, statistiquement, une partie du fluide reçoit plus d'énergie (gouttes plus petites) et une autre moins (gouttes de plus grande taille) comme dans un réacteur bi-zone. Dans le cas de l'émulsification par les mélangeurs statiques (Figure IV.10 en bas), des DTG monomodales sont obtenues dans les différents cas. En effet, grâce au confinement spatial du système et à l'isotropie des mélangeurs, tout le fluide qui traverse le système subit les mêmes contraintes. Ainsi, la qualité de mélange est spatialement homogène.

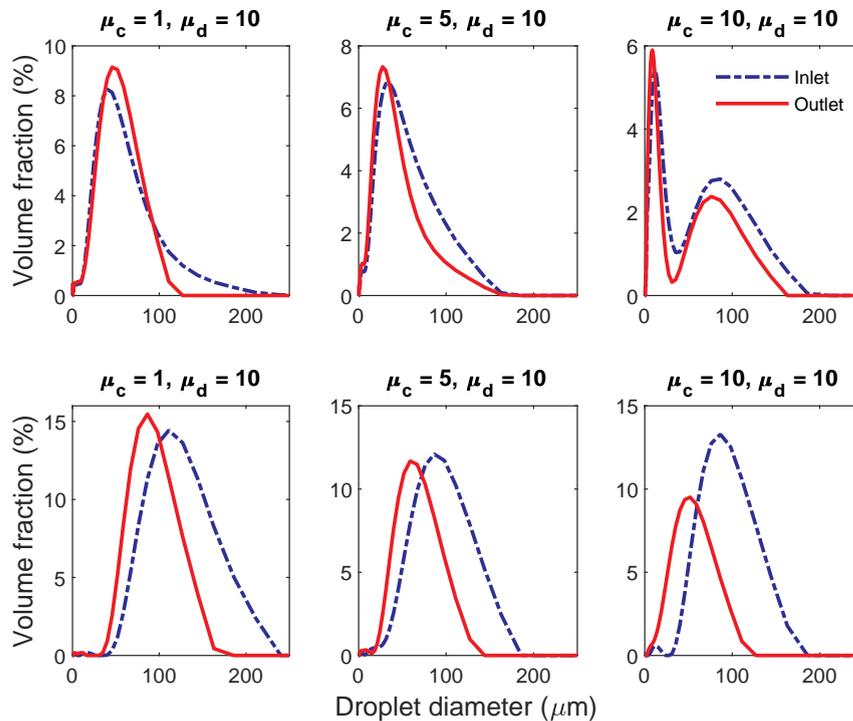


FIGURE IV.10 – DTG expérimentales obtenues via la pré-émulsification dans le réacteur suivie par les mélangeurs statiques (haut - dispositif expérimental 1) et l'émulsification complète dans les mélangeurs statiques (bas - dispositif expérimental 2) à différentes viscosités de la phase continue ( $\mu_c$ ) et à  $Re_h = 1000$  pour  $\mu_c = 1$  mPa.s et  $Re_h = 300$  sinon.

Dans les différents cas, la DTG en sortie (Outlet) est systématiquement décalée à gauche de celle à l'entrée (Inlet) montrant la contribution des mélangeurs statiques à la rupture. Suite à la pré-émulsification dans la cuve agitée, la DTG bimodale pompée à travers les mélangeurs statiques garde la même forme à la sortie. L'augmentation de viscosité de la phase continue conduit à des DTG de plus en plus petites. Cela est dû à l'augmentation du débit de fluide pour assurer un Reynolds constant (pour  $\mu_c = 5$  mPa.s et  $\mu_c = 10$  mPa.s), donc une augmentation de l'énergie dissipée.

Compte tenu de ces remarques, le dispositif avec injection des deux phases séparément à travers les mélangeurs statiques est préférable à la pré-émulsification dans une cuve agitée, d'autant plus que le procédé d'émulsification dans ce cas est complètement continu (contrairement à un procédé semi-continu dans le cas de l'utilisation de la cuve agitée). La suite de ce travail traitera exclusivement les résultats obtenus par le procédé continu.

## IV.6.2 Écoulement dans les mélangeurs

Afin de valider les simulations numériques (CFD) de l'écoulement dans les mélangeurs statiques, la façon la plus simple (d'un point de vue expérimental) est de comparer les pertes de charges mesurées avec celles calculées. La Figure IV.11 montre un diagramme de parité pour les pertes de charges.

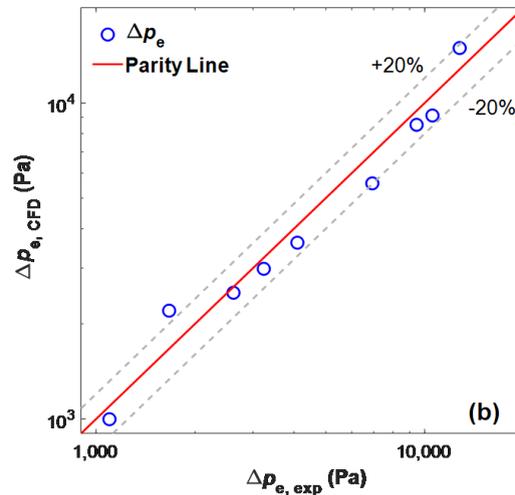


FIGURE IV.11 – Diagramme de parité des pertes de charges estimées (CFD) et celles mesurées expérimentalement.

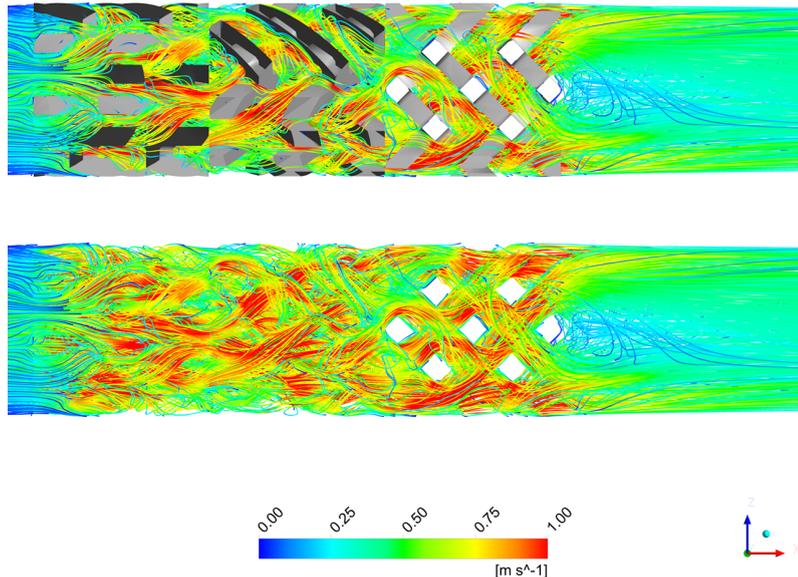


FIGURE IV.12 – Champ de vitesse le long du plan central  $xy$  ( $\mu_c = 2.5$  mPa.s et  $Re_h = 400$ ) avec (haut) et sans (bas) matérialisation des mélangeurs.

La Figure IV.11 montre que les simulations numériques permettent de prédire avec une très bonne précision les pertes de charges induites par les mélangeurs statiques sur un large intervalle correspondant aux différentes conditions opératoires testées. L'écart moyen relatif entre les expériences et les prédictions respectives vaut 14%. Il est à noter que l'erreur expérimentale due aux fluctuations de la pression est plus importante sur la mesure des petites pressions.

La Figure IV.12 montre le champ de vitesse le long du plan central  $xy$  dans le cas où  $Re_h = 400$  et  $\mu_c = 2.5$  mPa.s avec et sans matérialisation des mélangeurs statiques pour une meilleure

visualisation.

La Figure IV.12 montre clairement l'accélération et la rotation de l'écoulement à son passage à travers les mélangeurs avec des régions de haute intensité entre les barres. Le changement de direction se voit mieux sur la figure sans matérialisation des mélangeurs (bas) sur les lignes de courant à travers les mélangeurs, ce qui donne naissance à un écoulement rotationnel dans le sillage des mélangeurs (en aval) où le volume est libre. Plus de détails sur les profils de vitesse et d'autres grandeurs relatives à l'écoulement sont donnés dans Azizi et al. (2022) [35].

Dans le cas de l'émulsification, la grandeur qui nous intéresse le plus est le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ( $\varepsilon$ ). La Figure IV.13(a) montre l'évolution de  $\varepsilon$  prédit le long du système avec, en bas, la position des trois mélangeurs.

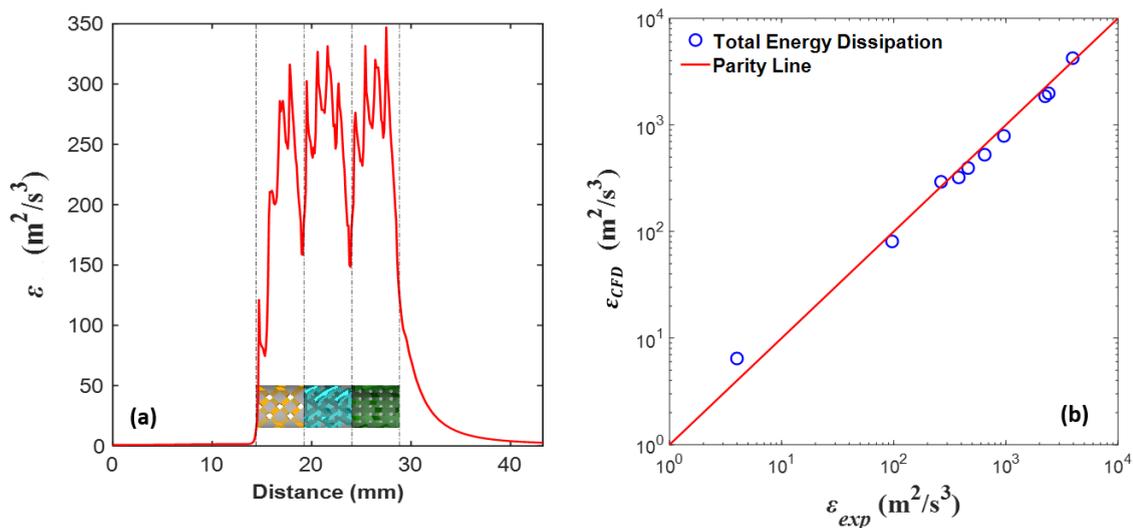


FIGURE IV.13 – Variation du taux de dissipation moyen de l'énergie cinétique turbulente le long des mélangeurs (a), et diagramme de parité comparant le taux de dissipation total moyen prédit (CFD) et celui mesuré expérimentalement à partir de la perte de charges (b).

On distingue trois zones différentes : la zone du premier mélangeur où le taux de dissipation moyen croît d'une façon exponentielle à l'entrée avant de fluctuer autour d'une valeur moyenne. Les fluctuations sont dues aux changements de direction du flux le long du mélangeur. À la sortie du premier mélangeur, une forte diminution est remarquée avant une remontée très rapide lors du passage dans la seconde zone constituée du deuxième et du troisième mélangeur où la fluctuation se fait autour de la même valeur moyenne. Cela montre bien qu'à partir du deuxième mélangeur, le taux de dissipation reste en moyenne constant, ce qui justifie la simulation numérique de trois mélangeurs uniquement comme rappelé auparavant. À la sortie du troisième mélangeur, sur une zone équivalente à la longueur de deux mélangeurs, le taux de dissipation diminue progressivement pour tendre vers sa plus faible valeur.

La Figure IV.13(b) compare le taux de dissipation moyen prédit par CFD à celui calculé à partir des pertes de charges mesurées expérimentalement (équation IV.2). La figure montre clairement que les prédictions et les mesures expérimentales sont équivalentes. Cela confirme d'un côté les conclusions tirées de l'analyse numérique de l'écoulement dans le système et nous

permet de faire confiance à l'estimation du taux de dissipation moyen par la simple mesure expérimentale des pertes de charges d'un autre côté.

Deux points sont importants à signaler : (i) le taux de dissipation moyen atteint dans ce système est largement supérieur à celui généralement rencontré dans les cuves agitées ( $\approx 1 - 10 \text{ W.kg}^{-1}$ ); (ii) sa distribution au sein du système est beaucoup plus homogène puisqu'il y a moins de volume mort du fait de la géométrie spécifique des mélangeurs, ce qui explique les résultats montrés dans la section IV.6.2.

### IV.6.3 Prédiction de la DTG

Comme première approche et s'appuyant sur les résultats de l'analyse numérique de l'écoulement à travers le système (section IV.4), le domaine est subdivisé en trois zones avec, pour chaque zone, un taux de dissipation moyen et un temps de séjour différents. Les résultats sont discutés dans Lebaz et al. (2021) [59].

Dans une volonté de s'affranchir complètement de la CFD, et vu la faible taille des zones à l'entrée et en aval des mélangeurs comparées à la zone centrale, une approche plus globale, par l'estimation du taux de dissipation moyen via la mesure expérimentale des pertes de charges est adoptée. Il est à noter que le taux de dissipation moyen est l'unique information nécessaire (en plus des propriétés des fluides utilisés) pour implémenter le noyau de rupture étendu (équation IV.29).

Comme rappelé dans la section IV.5.4, une étape d'optimisation des paramètres du modèle de rupture ( $C_1$ ,  $C_2$ , et  $C_3$  dans l'équation IV.29) est nécessaire. Ce point est primordial puisqu'il n'y a pas de paramètres universels associés à ce type de modèles et très peu de travaux traitent ce détail [60, 61]. Cela a motivé le projet de thèse de K. Touma (en cours).

$C_1$	$C_2$	$C_3$
$5.3 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-1}$

TABLEAU IV.3 – Paramètres estimés du noyau de rupture

La valeur du paramètre pré-exponentiel  $C_1$  est très proche de celle rapportée dans la littérature pour les systèmes liquide-liquide à savoir  $4.8 \times 10^{-3}$  [37, 62]. Pour les deux autres paramètres relatifs aux contributions des énergies de surface et de viscosité, un large intervalle de valeurs est rapporté [38, 44, 57].

Les résultats en termes de prédiction de la DTG en aval du système sont rassemblés dans les Figures IV.14 et IV.15.

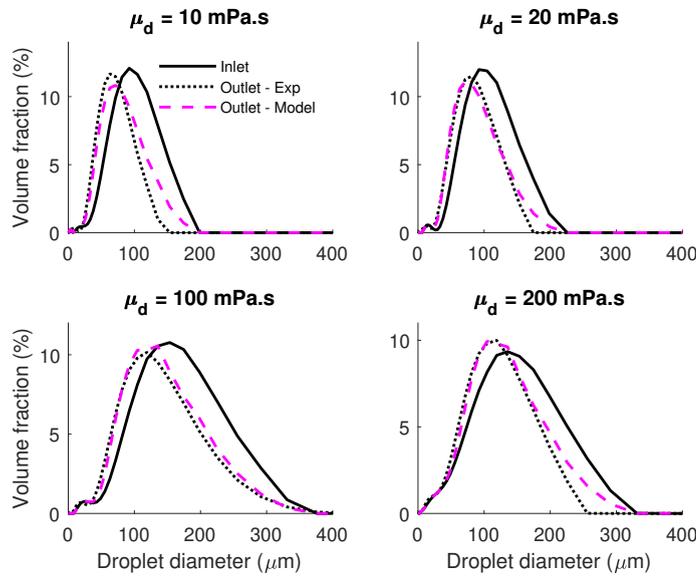


FIGURE IV.14 – Effet de la viscosité de la phase dispersée ( $\mu_d$ ) sur la DTG à  $\mu_c = 5$  mPa.s et  $Re_h = 300$ .

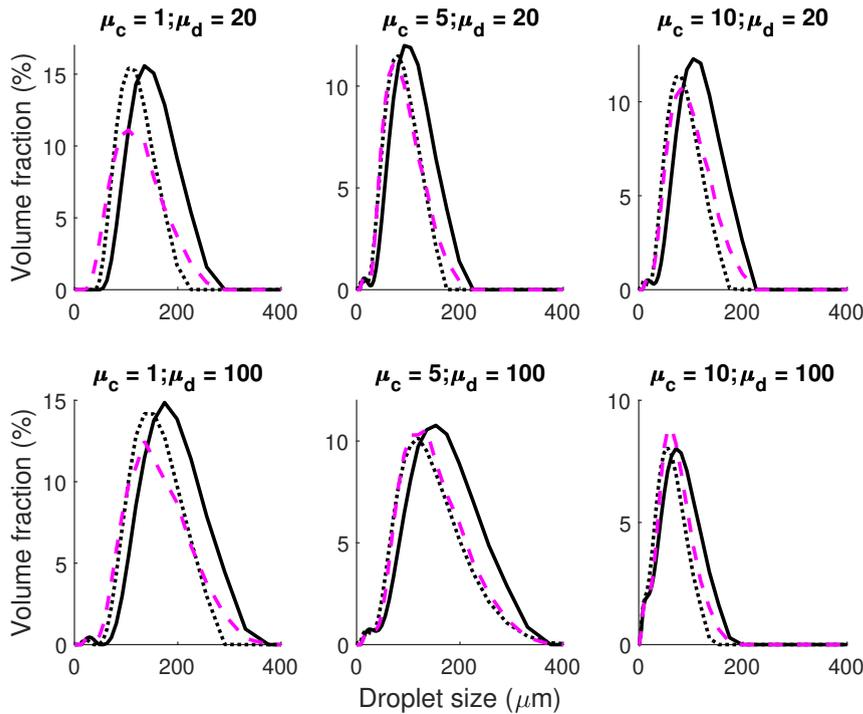


FIGURE IV.15 – Effet de la viscosité de la phase continue ( $\mu_c$ ) sur la DTG à  $\mu_d = 20$  mPa.s (haut) et  $\mu_d = 100$  mPa.s (bas).

La Figure IV.14 montre les résultats obtenus en faisant varier la viscosité de la phase dispersée ( $\mu_d$ ) tout en gardant constants la viscosité de la phase continue et le Reynolds hydraulique ( $\mu_c = 5$  mPa.s et  $Re_h = 300$ ). On constate clairement qu'à taux de dissipation équivalent, la DTG se décale vers les grandes tailles et devient plus large avec l'augmentation de la viscosité de la phase dispersée. Cela justifie la considération des forces visqueuses dans le noyau de

brisure choisi (équation IV.29). De même, le décalage entre la DTG de la pré-émulsion et celle en sortie du système se réduit avec l'augmentation de  $\mu_d$ . Dans ces différents cas, les DTG prédites par le modèle sont très proches de celles mesurées expérimentalement.

La Figure IV.15 montre l'effet de la viscosité de la phase continue sur la DTG à  $\mu_d = 20$  mPa.s et  $\mu_d = 100$  mPa.s. Le nombre de Reynolds hydraulique vaut 1000 dans les cas où  $\mu_c = 1$  mPa.s et 300 dans les autres cas. L'échelle des abscisses est gardée volontairement constante pour comparer facilement les DTG. L'augmentation de  $\mu_c$  à même Reynolds signifie un débit plus élevé (pour compenser la viscosité) induisant plus d'énergie dissipée. Cela explique les DTG très resserrées et décalées vers les petites tailles obtenues dans le cas où  $\mu_c = 20$  mPa.s. À titre d'exemple, dans le cas où  $\mu_c = 5$  mPa.s et  $\mu_d = 100$  mPa.s, le diamètre moyen en volume  $d_{43} = 134 \mu m$  et chute à  $d_{43} = 55 \mu m$  pour  $\mu_c = 10$  mPa.s et  $\mu_d = 100$  mPa.s. Malgré le large intervalle de variation des conditions explorées, les prédictions du modèle de brisure restent très proches des résultats expérimentaux.

Il est à rappeler que le modèle de brisure utilisé s'affranchit complètement de la CFD et nécessite uniquement la mesure des pertes de charges induites par les mélangeurs statiques. Sa résolution numérique requiert un temps très court (quelques secondes) en utilisant un ordinateur ayant des caractéristiques basiques (processeur Intel® Core™ i7-10810U CPU @ 1.10 GHz, avec 16 Go de mémoire installée dans notre cas).

## IV.7 Conclusions sur l'émulsification continue

Dans cette partie, l'émulsification turbulente par des mélangeurs statiques structurés (SMX+) est abordée d'un point de vue expérimental et numérique. Le passage en procédé continu sur cette opération de mélange (en pompant directement les deux phases à travers les mélangeurs statiques au lieu de réaliser au préalable une pré-émulsification dans une cuve agitée) permet d'avoir des DTG monomodales même dans le cas de phases continues visqueuses (défavorables au mélange). Ces mélangeurs statiques sont très efficaces pour la rupture des gouttes, avec des temps de séjour très courts, aboutissant à des DTG plus fines que celles obtenues en cuve agitée sur une durée de plusieurs heures.

Pour mieux aborder les mécanismes de rupture dans les mélangeurs, une étude numérique de l'écoulement est effectuée. Cette étude a montré une stabilisation rapide et une homogénéisation de l'écoulement à partir du deuxième élément en termes de taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente et valide l'estimation de ce paramètre à partir de la mesure des pertes de charges générées lors du passage des fluides dans le milieu poreux.

L'évolution dynamique de la taille des gouttes est modélisée via l'équation de bilan de population homogène où le seul mécanisme considéré, compte tenu des conditions opératoires, est la rupture des gouttes. Le noyau de rupture choisi, largement plébiscité dans la littérature, est celui de Coualoglou et Tavlarides (1977) [38]. Deux modifications majeures sont apportées : (i) la prise en compte des forces cohésives visqueuses en plus des forces de surface et (ii) l'extension de la rupture au-delà du régime inertiel puisque des tourbillons de plus petites tailles que celle de la goutte peuvent induire sa rupture. Cette extension, telle qu'elle est présentée

dans la littérature rajoute des difficultés numériques puisqu'elle nécessite l'accès à l'énergie cinétique turbulente et à son taux de dissipation. Dans notre cas, un modèle semi-empirique est utilisé et seul le taux de dissipation, accessible expérimentalement, est requis, rendant les simulations très rapides. Le modèle permet de prédire la DTG en aval du procédé avec une grande précision dans différentes situations.

## IV.8 Autres résultats sur l'émulsification

### IV.8.1 Les mousses métalliques comme mélangeurs statiques

Les mousses métalliques sont des matériaux cellulaires présentant une structure désordonnée comparable à celle d'une éponge. La matrice solide est dite à cellules ouvertes si elle présente des pores connectés entre eux (voir Figure IV.16). Les mousses solides à cellules ouvertes présentent des porosités très élevées (entre 75% et 95%) induisant de ce fait des pertes de charges limitées, des surfaces spécifiques importantes (allant jusqu'à 7000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) et des tailles de pores contrôlées tout en gardant des propriétés mécaniques intéressantes [63–65]. Elles sont utilisées dans diverses applications pour améliorer les transferts de matière/chaleur ou comme supports catalytiques à titre d'exemple [66–68].

Dans le cas de l'émulsification continue, l'idée est de remplacer les mélangeurs statiques structurés classiques par des mousses métalliques présentant des propriétés différentes afin de tester leur efficacité à casser la phase dispersée en fines gouttelettes. Très peu d'études sont dédiées à ce procédé dans la littérature [64, 69].

### IV.8.2 Propriétés des mousses métalliques choisies

Trois mousses en alliage Nickel-Chrome sont choisies avec les références GP (grands pores), MP (moyens pores) et PP (petits pores). Pour avoir accès aux propriétés morphologiques et structurales de ces mousses, elles sont analysées en microtomographie à rayons X avec une résolution spatiale de 6 μm et les résultats sont traités avec le logiciel iMorph comme montré sur la Figure IV.16. Les propriétés géométriques des trois mousses sont données dans le Tableau IV.4.

Comme montré dans la Figure IV.16, pour caractériser la porosité des mousses, différents diamètres peuvent être définis. Le diamètre  $d_{\text{cell},1}$  représente le diamètre de la sphère ayant le même volume que le pore, le diamètre  $d_{\text{cell},2}$  est relatif au diamètre de la sphère maximale incluse dans le pore et le diamètre  $d_{\text{win}}$  est celui du disque de même surface que celle de la fenêtre du pore. En dernier lieu, le diamètre hydraulique ( $D_h$ ) est défini comme :

$$D_h = \frac{4\varphi}{a_g} \quad (\text{IV.35})$$

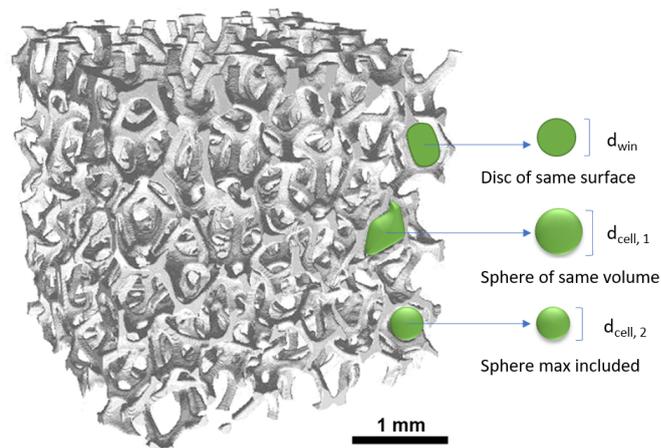


FIGURE IV.16 – Reconstruction typique par tomographie X de la structure d'une mousse métallique.

Propriété	GP	MP	SP
Pores par pouce (PPP)	20	30	50
Surface spécifique, $a_g$ ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )	$2170 \pm 40$	$3010 \pm 50$	$4060 \pm 50$
Porosité totale, $\varphi$ (%)	91	90	88
Diamètre de cellule, $d_{cell,1}$ ( $\mu m$ )	$1500 \pm 250$	$1030 \pm 100$	$740 \pm 140$
Diamètre de cellule, $d_{cell,2}$ ( $\mu m$ )	$1160 \pm 280$	$790 \pm 120$	$600 \pm 120$
Diamètre de fenêtre, $d_{win}$ ( $\mu m$ )	$720 \pm 290$	$210 \pm 140$	$170 \pm 50$
Diamètre hydraulique, $D_h$ ( $\mu m$ )	$1677 \pm 32$	$1196 \pm 34$	$867 \pm 16$

TABLEAU IV.4 – Propriétés géométriques moyennes des trois mousses métalliques déterminées à partir de la microtomographie et l'analyse d'image.

Il est à noter que les différents diamètres donnés dans le Tableau IV.4 sont des diamètres moyens estimés par traitement d'images sur des échantillons statistiquement représentatifs des différentes mousses.

### IV.8.3 Mode opératoire

Pour des besoins de comparaison avec les mélangeurs statiques de type SMX+, les trois mousses métalliques sont découpées par décharge à l'arc électrique sous forme de cylindres de diamètre  $d_{mm} = 4.5$  mm et de longueur  $L_{mm} = 25$  mm. Cela permet leur insertion dans un tube en plastique de 5 mm de diamètre interne. La Figure IV.17 montre un schéma représentatif du procédé d'émulsification semblable à celui donné dans la Figure IV.4.

Les produits utilisés et les techniques de caractérisation sont identiques à ce qui est décrit auparavant. Visant l'émulsification turbulente, une première caractérisation de ces milieux

poreux en termes de pertes de charges est effectuée afin de déterminer la vitesse minimale de fonctionnement.

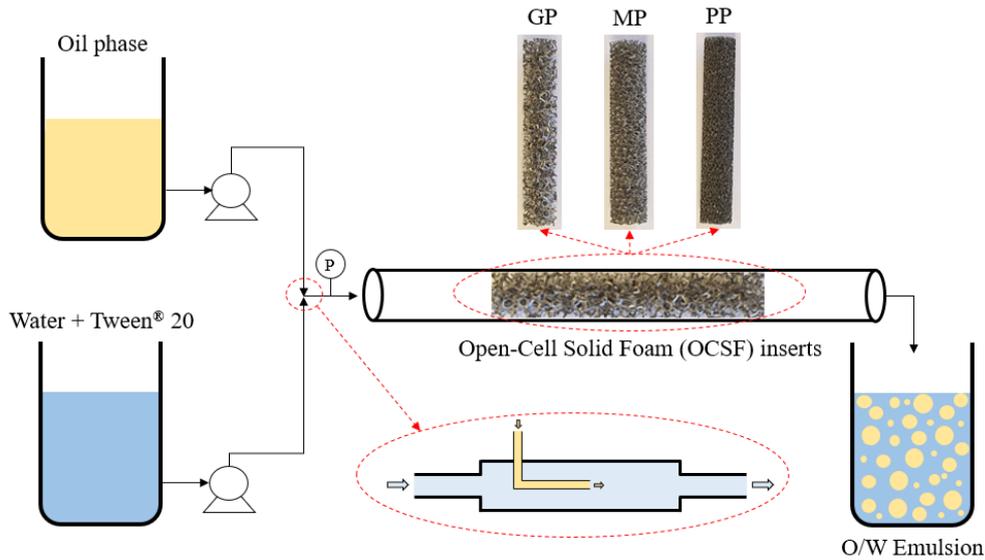


FIGURE IV.17 – Schéma représentatif du procédé d'émulsification continue via l'utilisation de mousses métalliques comme mélangeurs statiques.

#### IV.8.4 Pertes de charges

Les pertes de charges sont mesurées en utilisant une phase aqueuse à différentes viscosités. La fraction de la phase dispersée étant très faible (1%), son influence sur les pertes de charges est négligeable. La Figure IV.18 donne les pertes de charges par unité de longueur du milieu poreux en fonction de la vitesse superficielle du fluide ( $u_s$ ) à trois différentes viscosités de la phase aqueuse.

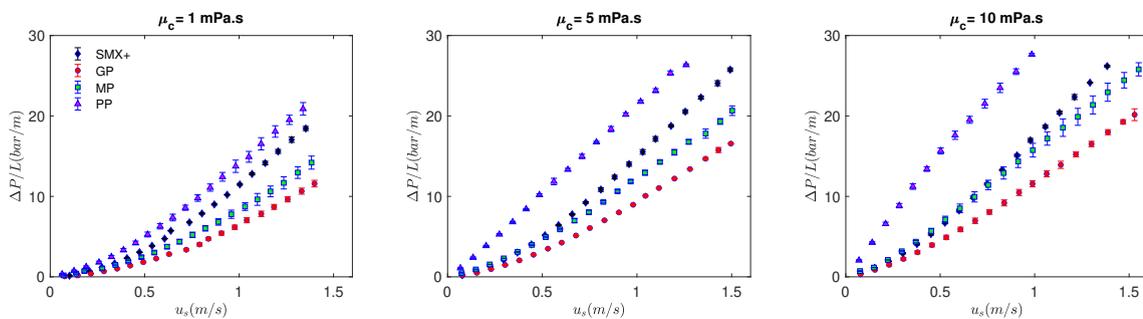


FIGURE IV.18 – Pertes de charges induites par les mélangeurs statiques en fonction de la vitesse superficielle du fluide pour différentes viscosités de la phase aqueuse.

Comme attendu, la Figure IV.18 montre que les pertes de charges sont inversement proportionnelles à la taille moyenne des pores des mousses quelle que soit la viscosité du fluide. Il est intéressant de noter que cela n'est pas vrai pour les SMX+ dont les pertes de charges se situent systématiquement entre celles de MP et PP alors que leur diamètre hydraulique

( $D_h = 1.42$  mm) est entre celui de MP et GP. Cela peut s'expliquer par sa faible porosité globale ( $\varphi = 0.75$ ) comparée à celles des mousses métalliques ( $\varphi \approx 0.90$ ).

À l'exception de la mousse à petits pores (PP) à viscosité élevée, les différents profils des pertes de charges évoluent linéairement à faible vitesse de fluide avant de changer de pente à partir d'une vitesse d'environ  $u_s = 0.5$  m.s<sup>-1</sup> signalant le passage en régime turbulent.

Dans le domaine des milieux poreux, différents modèles existent pour la prédiction des pertes de charges. Un des plus répandus est celui de Darcy-Forchheimer [70?] donné par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta P}{L_{mm}} = \frac{1}{k_1} \mu_c u_s + \frac{1}{k_2} \rho_c u_s^2 \quad (\text{IV.36})$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont la perméabilité et la passabilité (ou perméabilité inertielle) du milieu poreux respectivement.

L'application du modèle de Darcy-Forchheimer aux profils des pertes de charges (Figure IV.18) permet d'identifier les deux paramètres du modèle ( $k_1$  et  $k_2$ ) pour les différents mélangeurs. Ces données sont regroupées dans le Tableau IV.5.

Mélangeur	Perméabilité $k_1$ ( $m^2$ )	Passabilité $k_2$ ( $m^2$ )	Erreur relative moyenne (%)
SMX+	$1.78 \cdot 10^{-8}$	$1.03 \cdot 10^{-3}$	9
BP	$2.07 \cdot 10^{-8}$	$1.81 \cdot 10^{-3}$	7
MP	$1.37 \cdot 10^{-8}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	11
SP	$0.49 \cdot 10^{-8}$	$0.97 \cdot 10^{-3}$	14

TABLEAU IV.5 – Perméabilités et passabilités des différents mélangeurs estimées à partir du modèle de Darcy-Forchheimer.

L'ensemble des perméabilités ( $k_1$ ) et des passabilités ( $k_2$ ) sont autour de  $10^{-8}$  et  $10^{-3}$  respectivement, résultats classiques pour ce type de mousses [71]. Les perméabilités et les passabilités les plus élevées sont obtenues pour les mousses ayant les plus grands pores.

La Figure IV.19 montre le diagramme de parité des pertes de charges prédites par le modèle de Darcy-Forchheimer *versus* celles mesurées expérimentalement. On remarque bien que l'ensemble des points pour les différents mélangeurs sont proches de la bissectrice dans un intervalle de  $\pm 30\%$ . L'erreur relative moyenne de prédiction du modèle est comprise entre 7 et 14% (Table IV.5).

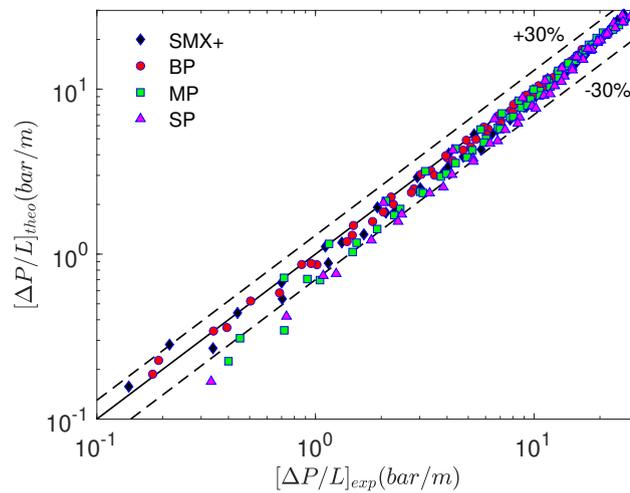


FIGURE IV.19 – Pertes de charges induites par les différents mélangeurs : modèle de Darcy-Forchheimer *versus* résultats expérimentaux.

### IV.8.5 Distribution de taille des gouttes (DTG)

La capacité des mousses métalliques à briser la phase huileuse est testée sous différentes conditions opératoires. Quelques résultats en termes de DTG et de taille moyenne en volume ( $d_{43}$ ) sont donnés ci-après.

#### Effet de la longueur des inserts

L'effet de la longueur des inserts  $L_i$  est testé dans un premier temps. Pour cela, la longueur des inserts est variée de 25 mm à 325 mm. La Figure IV.20 montre un résultat typique obtenu dans le cas de la mousse à petits pores (PP) en termes de DTG et l'évolution de la taille moyenne pour les trois différentes mousses.

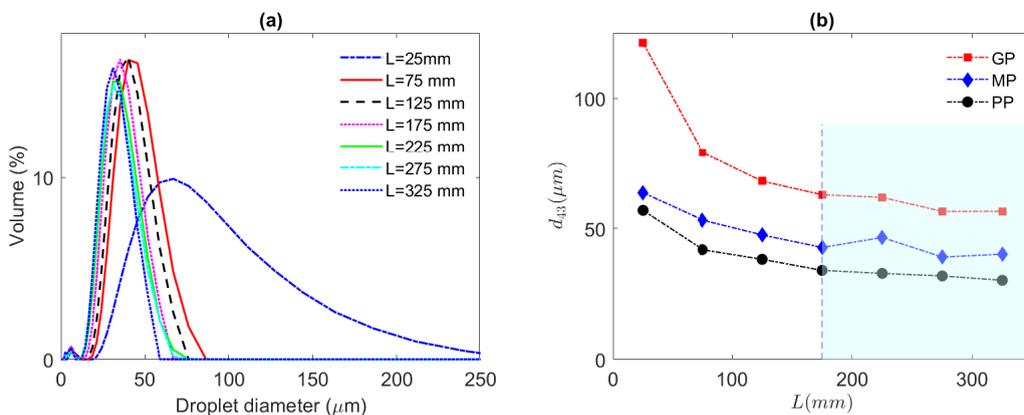


FIGURE IV.20 – (a) Évolution de la DTG en fonction de la longueur de l'insert (mousse PP) ; (b) évolution de la taille moyenne des gouttes ( $d_{43}$ ) en fonction de la longueur des inserts pour les trois mousses.

Les résultats (Figure IV.20-a) montrent une DTG très large en sortie du système avec une

longueur de mélangeur fixée à  $L_i = 25$  mm. Cette DTG évolue très rapidement vers les petites tailles et se resserre en passant d'un mélangeur de  $L_i = 25$  mm à  $L_i = 75$  mm. À partir d'une longueur de  $L_i = 75$  mm, l'évolution est moins prononcée jusqu'à  $L_i = 175$  mm puis la DTG se stabilise au-delà. Ce comportement est identique pour les deux autres mousses comme montré dans la Figure IV.20-b traduit en termes de diamètre moyen en volume ( $d_{43}$ ). Cependant, le  $d_{43}$  est proportionnel à la taille moyenne des pores. En effet, dans les mêmes conditions, la DTG obtenue avec la mousse PP est la plus fine, suivie par celle obtenue par la mousse MP, puis celle avec la mousse GP en dernier. Cela s'explique par les pertes de charges (donc l'énergie dissipée) qui sont inversement proportionnelles à la taille moyenne des pores comme montré dans la section IV.8.4.

### Comparaison mousses métalliques - SMX+

Sous les mêmes conditions opératoires (longueur des inserts  $L_i = 75$  mm, vitesse superficielle  $u_s = 0.6$  m.s<sup>-1</sup> et viscosité de la phase continue  $\mu_c = 1$  mPa.s), l'efficacité des mousses est comparée à celle des SMX+ pour différentes huiles (de  $\mu_d = 10$  mPa.s à  $\mu_d = 350$  mPa.s). Les résultats sont donnés dans la Figure IV.21.

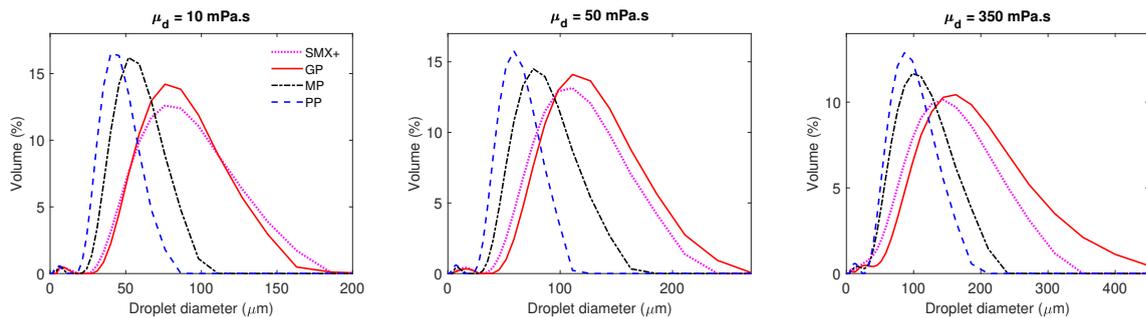


FIGURE IV.21 – Comparaison de DTG obtenues par les différents mélangeurs statiques et différentes viscosités de la phase dispersée ( $L_i = 75$  mm,  $u_s = 0.6$  m.s<sup>-1</sup> et  $\mu_c = 1$  mPa.s).

L'effet de la viscosité de la phase dispersée se voit très bien sur les différentes DTG. À mesure qu'elle augmente, la cohésion des gouttes croît aboutissant à des DTG décalées vers les grandes tailles quel que soit le mélangeur utilisé. Pour les trois huiles différentes, les DTG obtenues en utilisant les SMX+ sont quasi-identiques à celles obtenues avec la mousse à grands pores (GP) alors que cette dernière induit beaucoup moins de pertes de charges que les SMX+ comme montré auparavant (Figure IV.18). En revanche, les DTG obtenues avec les mousses à petits et moyens pores sont plus resserrées et centrées sur des tailles plus petites comparables entre elles. Il est à rappeler que seule la mousse à petits pores (PP) induit des pertes de charges supérieures à celles des SMX+. Cela montre que les mousses sont plus efficaces pour l'émulsification continue, ce qui s'explique par plusieurs facteurs : leur porosité globale est plus importante comparée à celle des SMX+ (ce qui explique les faibles pertes de charges) avec un écoulement chaotique à travers les pores de structure aléatoire alors qu'il est plus ordonné dans un mélangeur structuré comme le SMX+.

### Prédiction de la taille moyenne à l'équilibre

Depuis des décennies, des corrélations sont proposées pour la prédiction de la taille moyenne de gouttes à l'équilibre dans différents procédés d'émulsification [8, 11]. Dans le cas de l'émulsification par des mélangeurs statiques, Middleman (1974) [19] proposa la première corrélation pour la rupture turbulente dans des mélangeurs de type Kenics<sup>TM</sup> sous la forme :

$$\frac{d_{32}}{D_h} = C' W e_h^{-0.6} R e_h^{0.1} \quad (\text{IV.37})$$

où  $d_{32}$  est le diamètre moyen de Sauter et  $W e_h$  est le nombre de Weber hydraulique défini comme :

$$W e_h = \frac{\rho_c u_s^2 D_h}{\varphi^2 \sigma} \quad (\text{IV.38})$$

Dans notre cas, la corrélation de Middleman est adaptée en rajoutant une correction de la viscosité vu la variation importante de la viscosité de la phase dispersée. La corrélation de Middleman est réécrite comme :

$$\frac{d_{43}}{D_h} = C'' W e_h^\alpha R e_h^\beta \left( \frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^\gamma \quad (\text{IV.39})$$

Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de la corrélation IV.39 sont obtenus par régression des données expérimentales. Il est à noter que seules les expériences faites avec une longueur d'inserts  $L_{mm} \geq 175$  mm sont considérées puisque la DTG en sortie atteint l'équilibre comme expliqué auparavant.

La Figure IV.22 représente un diagramme de parité comparant les diamètres moyens prédits à ceux mesurés expérimentalement. L'ensemble des diamètres moyens sont prédits avec une erreur  $\leq 10\%$  sur la plage  $28 \mu m \leq d_{43} \leq 135 \mu m$ .

Les paramètres optimaux de la corrélation IV.39 sont  $\alpha = -0.42$ ,  $\beta = 0.20$  et  $\gamma = 0.22$ . Ils sont proches de ceux obtenus par Strieff (1977) [72] dans le cas de l'émulsification avec des mélangeurs SMV<sup>TM</sup> ( $\alpha = -0.50$ ,  $\beta = 0.15$ ) sans correction de viscosité. Dans notre cas, ne pas tenir compte du ratio des viscosités fait passer l'erreur maximale de 10% à 20%.

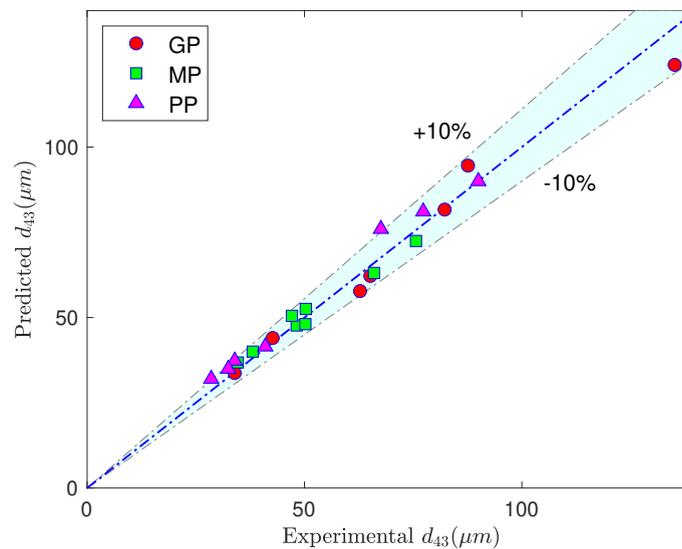


FIGURE IV.22 – Tailles moyennes à l'équilibre : prédiction par la corrélation de Middleman modifiée *versus* résultats expérimentaux.

#### IV.8.6 Conclusion sur l'émulsification par les mousses métalliques

L'utilisation de mousses métalliques à cellules ouvertes comme mélangeurs statiques pour la préparation d'émulsions H/E est rapportée dans cette partie. Trois mousses ayant la même porosité globale et différentes propriétés géométriques (taille moyenne des pores, surface spécifique) sont testées et comparées à un mélangeur statique structuré.

Les pertes de charges induites par les mousses métalliques sont inversement proportionnelles à la taille moyenne des pores avec un profil décrit par le modèle de Darcy-Forchheimer. Les mélangeurs statiques structurés (SMX+), malgré leur diamètre hydraulique proche de celui des mousses à grands pores, induisent des pertes de charges plutôt proches de celles des mousses à pores moyens.

Les mousses métalliques ont montré des capacités très intéressantes à briser les gouttes d'huile dans différentes conditions opératoires. La brisure est systématiquement très importante sur des longueurs d'inserts courtes (<75 mm) et les DTG atteignent l'équilibre à une longueur de 175 mm indépendamment du type de mousse. La taille moyenne des gouttes à l'équilibre est précisément prédite par la corrélation de Middleman avec un facteur correctif pour les viscosités. Dans les mêmes conditions opératoires, les SMX+ ont une efficacité d'émulsification comparable à celle des mousses à grands pores alors que ces dernières induisent des pertes de charges largement plus faibles. Les deux autres mousses (ayant des pores plus petits) ont une efficacité plus importante que les SMX+, aboutissant à des DTG plus resserrées et décalées vers les petites tailles. Cette efficacité accrue peut être expliquée par la taille des pores qui induit une déformation plus importante des gouttes et le caractère aléatoire des connexions entre les pores.

## IV.9 Stabilité des émulsions

Une fois les émulsions préparées, leurs propriétés peuvent évoluer (dans l'espace et dans le temps) en fonction du système considéré et des conditions de stockage. En raison de la différence de densités entre les phases aqueuse et huileuse et sous l'effet de la gravité, les gouttes sédimentent (si  $\rho_d > \rho_c$ ) ou crèment (si  $\rho_d < \rho_c$ ), créant ainsi des zones plus concentrées que d'autres. En fonction de l'application visée, ce phénomène peut être promu (séparation de l'eau du pétrole brut par exemple) ou redouté comme dans le cas des préparations alimentaires (sauces et vinaigrettes par exemple) [73]. Il est donc intéressant de pouvoir caractériser expérimentalement la cinétique de déplacement des gouttes en fonction des paramètres opératoires et de la prédire à l'aide de modèles simples.

La phase huileuse est généralement moins dense que la phase aqueuse, on s'intéresse de ce fait au phénomène de crémage. Dans les systèmes étudiés, un soin est pris dans leur choix pour négliger les autres mécanismes de déstabilisation tels que la coalescence, la floculation ou le mûrissement d'Ostwald.

Le suivi expérimental de la cinétique de crémage peut se faire via différentes techniques analytiques comme la conductivité électrique [74], la résonance magnétique nucléaire [75–77], la turbidimétrie [78–80], l'imagerie optique [81, 82] et l'analyse par ultrasons [83, 84].

### IV.9.1 Conditions opératoires et suivi du crémage

Les émulsions H/E sont préparées en utilisant le n-Hexane comme phase huileuse (propriétés données dans la Table IV.6) et de l'eau déionisée comme phase continue et stabilisées avec le Tween® 20 (2 g.L<sup>-1</sup>). Pour obtenir des émulsions fines (quelques microns), un mélangeur de type rotor-stator (Ultra-Turrax T25) est utilisé. En fonction de la DTG ciblée, deux paramètres de mélange sont importants : le temps de mélange (entre 3 et 25 min) et la vitesse de mélange (entre 3000 et 22000 tpm). Trois émulsions sont préparées avec des diamètres moyens  $d_{43}$  de 1, 3.6 et 6.8  $\mu\text{m}$  (analyse par diffraction laser) et une fraction d'huile dispersée de 9% en volume puis diluées pour faire varier la fraction volumique initiale sans altérer la DTG.

Masse molaire [kg.mol <sup>-1</sup> ]	0.226
Densité $\rho_d$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	773
Viscosité dynamique $\mu_d$ [mPa.s] à 20 °C	3.03
Température de fusion [°C]	18

TABLEAU IV.6 – Propriétés du n-Hexadécane ( $C_{16}H_{34}$ ) utilisé comme phase dispersée.

Pour le suivi du crémage, deux techniques sont employées : la turbidimétrie et la spectroscopie Raman. La première est déjà largement utilisée dans la littérature comme rappelé dans la partie introductive tandis que la spectroscopie Raman n'a pas été utilisée pour ce type d'analyse à notre connaissance. Les analyses sont réalisées dans le même type de cellules en verre (de

hauteur 54 mm) dans les deux cas et à une température de 20 °C.

Pour la turbidimétrie, le Turbiscan Lab Expert (Formulation, France) est utilisé. Il est basé sur la diffusion multiple de lumière avec un faisceau incident monochromatique dans le proche infrarouge à 850 nm. Deux détecteurs sont placés à 0° et 135° par rapport à la source pour collecter la fraction de lumière transmise et rétrodiffusée respectivement. L'appareil scanne la cellule contenant l'émulsion sur sa hauteur à un intervalle de 40  $\mu\text{m}$  toutes les minutes. Vu les propriétés optiques des émulsions, la rétrodiffusion est plus riche que la transmission. Un résultat typique est donné dans la Figure IV.23 (à gauche). Pour corrélérer l'intensité du signal rétrodiffusé à la fraction volumique d'huile, un étalonnage est effectué au préalable pour chaque DTG séparément en analysant des émulsions très concentrées puis graduellement diluées.

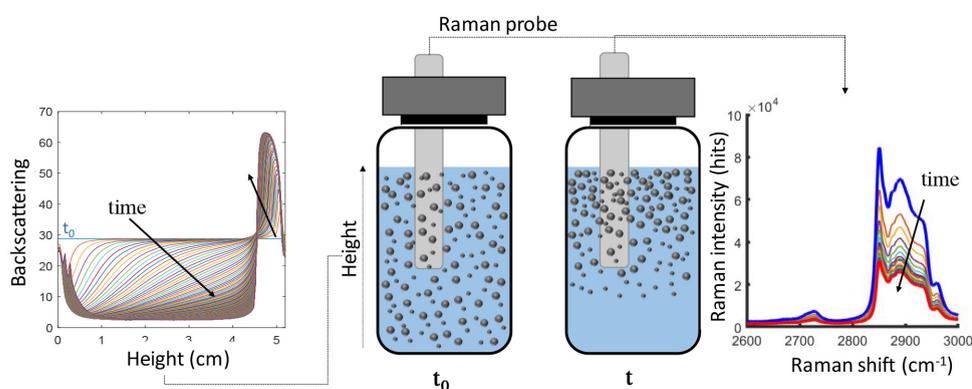


FIGURE IV.23 – Schéma représentatif pour le suivi du crémage avec des résultats typiques de rétrodiffusion dans le temps et dans l'espace (à gauche) et de spectres Raman dans le temps à une hauteur donnée (à droite).

Pour la spectroscopie Raman, un RXN2 Raman Analyzer (Kaiser Optical Systems, USA) est utilisé. Il est équipé d'un laser de longueur d'onde 785 nm et une puissance de 400 mW. Un scan est réalisé chaque 200 s en utilisant deux modes différents :

- Avec contact (analyse invasive) : par l'immersion directe de la sonde dans l'émulsion jusqu'au milieu de la cellule. La cellule et la sonde sont protégées de toute pollution lumineuse extérieure.
- Sans contact (analyse non invasive) : la cellule est positionnée dans le boîtier du Raman puis scannée à mi-hauteur, la pointe en diamant de la source à 0.2 cm de la paroi externe de la cellule.

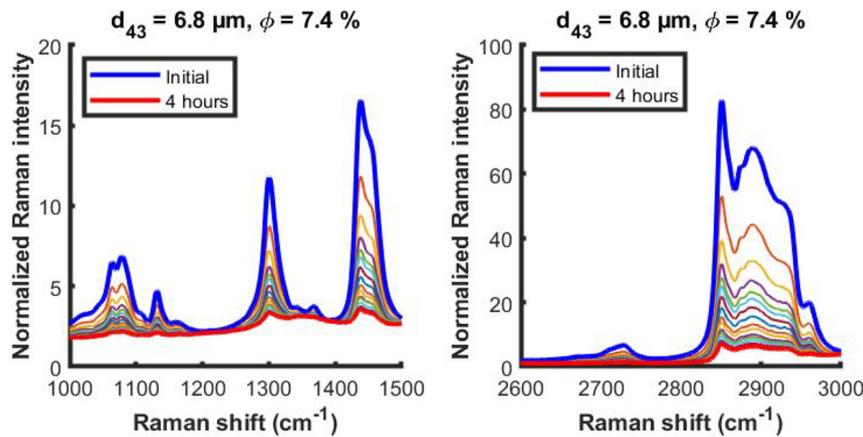


FIGURE IV.24 – Évolution temporelle des spectres Raman sur deux bandes spectrales d'intérêt, collectés par une sonde *in situ* placée à mi-hauteur de l'échantillon.

Les spectres Raman sont les signatures chimiques de l'environnement analysé. Dans notre cas, au point d'analyse (mi-hauteur de la cellule), la fraction d'huile évolue dans le temps grâce au crémage induisant des variations spectrales notables sur deux bandes, comme montré dans la Figure IV.24 dans le cas de l'analyse en mode avec contact : la bande entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  pour l'étirement des groupes CH et l'empreinte vibrationnelle des alcanes dans la bande entre 1000 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  [85]. On constate bien qu'avec le temps, l'intensité des bandes spectrales relatives à la concentration locale en n-Hexadécane diminue au fur et à mesure que la phase dispersée crême, donc se raréfie au point d'analyse.

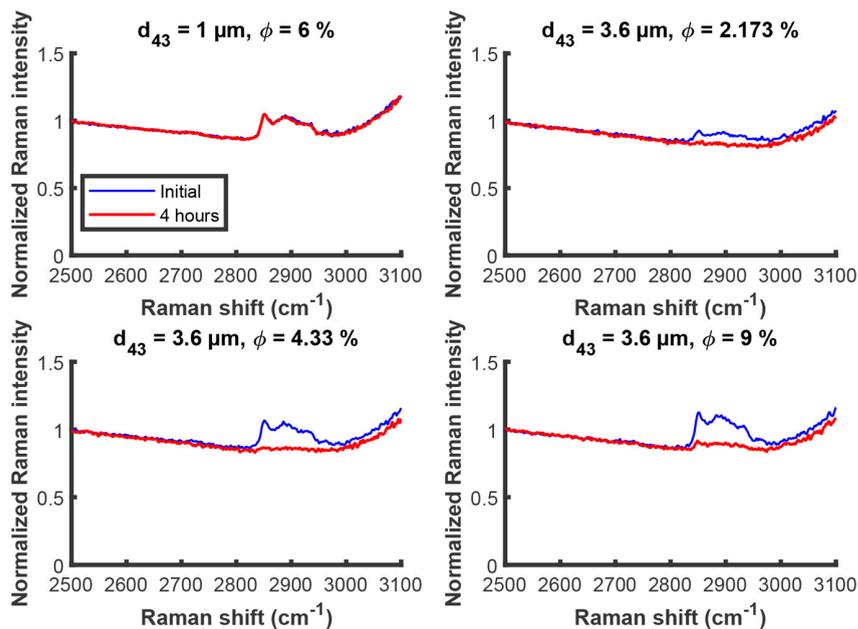


FIGURE IV.25 – Spectres Raman (initial et final) collectés par une sonde *ex situ* à placée à mi-hauteur de l'échantillon dans différentes conditions (taille moyenne des gouttes et fraction volumique initiale de la phase dispersée).

La Figure IV.25 montre les résultats obtenus avec le spectrophotomètre Raman en mode sans contact. La bande spectrale relative à l’empreinte des alcanes n’est pas sensible dans ce cas, peut être influencée par la présence de la paroi en verre, uniquement la bande autour de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  est exploitable. Dans le cas d’émulsions très fines ( $d_{43} = 1 \mu\text{m}$ ), aucun changement n’opère sur la période d’analyse de 4h, ce qui montre la stabilité de ces émulsions sur de courtes périodes sous l’effet de la gravité quelle que soit la fraction volumique de la phase dispersée (ceci est confirmé par turbidimétrie). En augmentant la taille moyenne des gouttes, la cinétique de crémage est de plus en plus rapide, ce qui est décelable sur l’amplitude du signal de l’huile après 4h. En revanche, cette amplitude est beaucoup moins importante que celle obtenue avec la sonde Raman en mode avec contact (Figure IV.24). L’inconvénient de cette dernière technique est sa possible influence sur l’hydrodynamique locale autour de la sonde qui constitue un obstacle pour l’ascension des gouttes.

### IV.9.2 Modélisation du crémage

Selon la théorie de Kynch [86], la vitesse de crémage est déterminée par la concentration locale de la phase dispersée avec les hypothèses de gouttes ayant la même taille, forme et densité, la suspension est incompressible et le flux est unidirectionnel (dans le sens ascendant). Suivant ces hypothèses, le crémage peut être décrit par l’équation de continuité suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial (u\phi)}{\partial z} = 0 \quad (\text{IV.40})$$

où  $\phi(z, t)$  est la fraction volumique locale de la phase dispersée à la position  $z$  (axe spatial vertical) et au temps  $t$ .  $u(\phi, d)$  est la vitesse d’ascension des gouttes dépendant de la fraction locale  $\phi$  et du diamètre  $d$  des gouttes.

En plus du flux convectif, Davis et Russel (1989) [87] ont rajouté un terme de diffusion des gouttes due à leur mouvement Brownien aboutissant à l’équation suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial (u\phi)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \mathcal{D} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \quad (\text{IV.41})$$

où  $\mathcal{D}$  est le coefficient de diffusion des gouttes dans la phase continue.

Les gouttes étant polydisperse en taille, l’équation IV.41 devient :

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \frac{\partial (u_i \phi_i)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \mathcal{D}_i \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \right) \quad (\text{IV.42})$$

où l’indice  $i$  est relatif aux gouttes de diamètre  $d_i$ .

La vitesse de crémage  $u_i$  peut être exprimée en fonction de la fraction volumique locale de la phase dispersée comme :

$$u_i(z, t) = u_{ti} \left( 1 - \frac{\phi_T}{\phi_{\max}} \right)^n \quad (\text{IV.43})$$

où  $n$  est la constante de Richardson-Zaki [88],  $\phi_T(z, t) = \sum \phi_i(z, t)$  est la fraction volumique des gouttes au temps  $t$  et à la position  $z$ ,  $\phi_{\max}$  est la fraction de gouttes maximale (introduite

puisque  $\phi_T(z, t)$  ne peut pas atteindre l'unité quelle que soit la position à cause de l'absence de la coalescence) et  $u_{ti}$  est la vitesse terminale des gouttes de diamètre  $d_i$  dans un milieu stagnant donnée par la loi de Stokes comme :

$$u_{ti}(z, t) = -\frac{(\rho_d - \rho_c) d_i^2 g}{18\mu} \quad (\text{IV.44})$$

où  $g$  est la gravité et  $\mu$  la viscosité apparente de l'émulsion estimée par la formule de Taylor [89] :

$$\mu(z, t) = \mu_c \left[ 1 + 2.5\phi_T(z, t) \left( \frac{\mu_d + 2/5\mu_c}{\mu_d + \mu_c} \right) \right] \quad (\text{IV.45})$$

Dans l'équation IV.42, le terme diffusif a un effet moins important que le terme convectif. De ce fait, on assume que le coefficient de diffusion  $\mathcal{D}_i$  ne dépend pas de la fraction locale de la phase dispersée. De plus, ayant des DTG étroites, un coefficient de diffusion moyen  $\mathcal{D}_i = \mathcal{D}$  est estimé. Compte tenu de cette simplification et en remplaçant la vitesse par son expression, l'équation IV.42 s'écrit comme :

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \frac{\partial \left( u_{ti} \phi_i \left( 1 - \frac{\phi_T}{\phi_{\max}} \right)^n \right)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \mathcal{D} \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \right) \quad (\text{IV.46})$$

Pour résoudre l'équation IV.46, il faudrait déterminer la fraction maximale dans la zone de crémage  $\phi_{\max}$ , le coefficient de diffusion  $\mathcal{D}$  et la constante de Richardson-Zaki  $n$ . Dans le cas de sphères monodispersées rangées d'une façon aléatoire,  $\phi_{\max}$  varie entre 0.52 et 0.64 et atteint 0.74 pour un rangement ordonné. Dans notre cas, l'utilisation d'un tensioactif peut impacter la distance minimale entre les gouttes. Des simulations avec différents  $\phi_{\max}$  (de 0.45 à 1) sont faites et son impact sur le profil de crémage était négligeable. De ce fait, ce paramètre est fixé à 0.45. Les deux autres paramètres sont identifiés à partir des données expérimentales dans les cas où  $d_{43} > 1 \mu\text{m}$ , ce qui correspond aux expériences où un crémage était détecté sur la période de 4h. Pour plus de détail sur les valeurs numériques de ces paramètres, le lecteur peut se référer à l'article de Deb et al. (2022) [90].

Concernant l'approche numérique, l'équation IV.46 est une équation aux dérivées partielles parabolique. De ce fait, le solveur pdepe de Matlab<sup>®</sup> est adapté à ce type d'équations. La discrétisation spatiale suit celle du Turbiscan (la hauteur de la cellule est de 54 mm divisée en pas de 0.04 mm). Le temps total du crémage est de 4h, discrétisé automatiquement par le solveur. La condition initiale est l'homogénéité de l'émulsion en termes de fraction volumique dispersée ( $\phi_{\text{ini}}$ ) et les conditions aux limites du domaine stipulent que le flux net est nul en bas et en haut de la cellule (système fermé). Il est à noter que, puisque les gouttes n'ont pas toutes la même taille, leur DTG est considérée et discrétisée en 35 classes de tailles suivant l'analyse par diffraction.

La Figure IV.26 compare les résultats du modèle à ceux obtenus expérimentalement par turbidimétrie dans différents cas ( $\phi_{\text{ini}}$  et  $d_{43}$  variables).

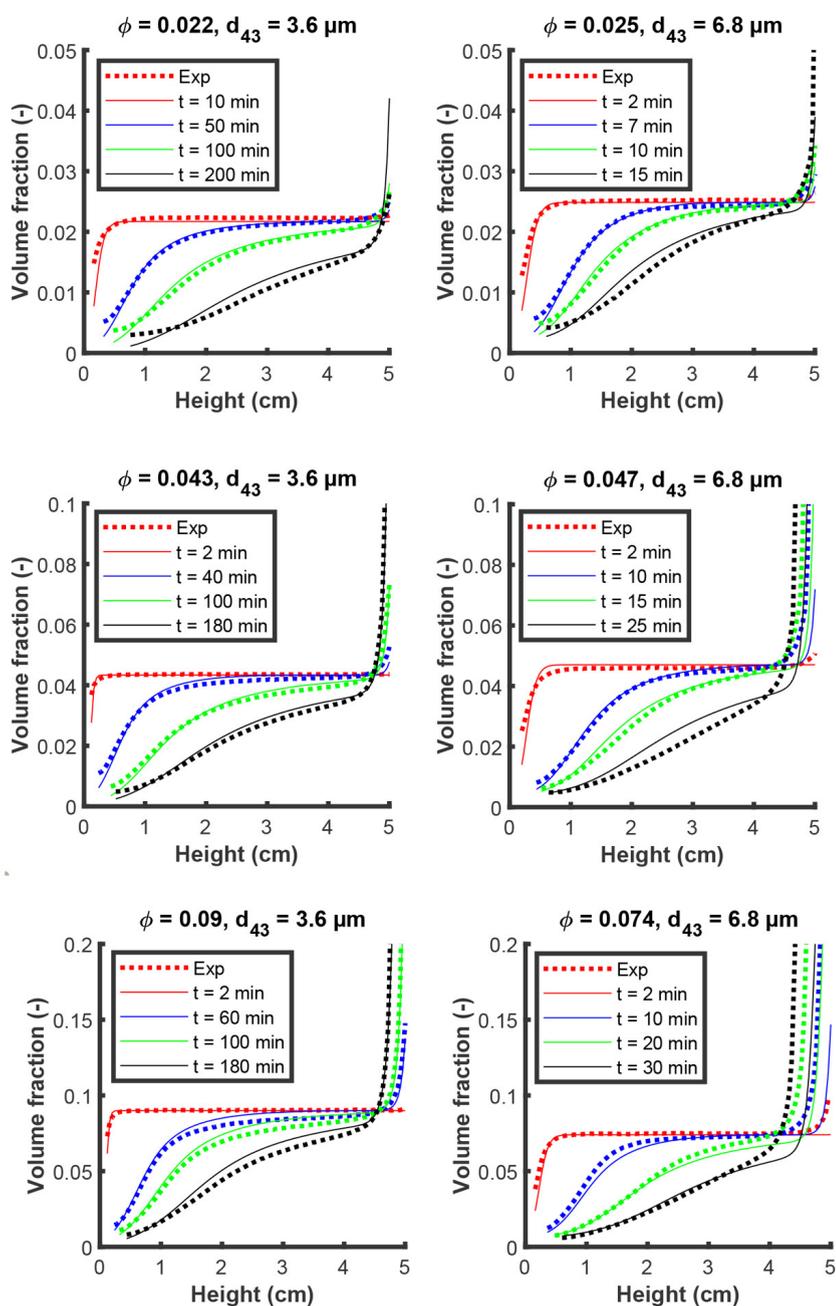


FIGURE IV.26 – Fraction volumique d’huile en fonction de la hauteur de la cellule à différents instants et dans différentes conditions (taille moyenne des gouttes et fraction volumique initiale de la phase dispersée). Les courbes en pointillé se réfèrent aux données expérimentales et les courbes continues à la simulation.

Comme attendu, les résultats expérimentaux montrent qu’à même DTG, l’augmentation de la fraction dispersée freine le crémage par effet d’encombrement spatial, ce qui justifie la correction de la vitesse terminale d’ascension des gouttes (équation IV.43). À même fraction dispersée, les gouttes de plus grande taille crèment plus vite aussi puisque la vitesse terminale d’ascension dépend directement de la taille à l’ordre 2. Concernant les résultats numériques, il est clair que le modèle permet de décrire fidèlement la cinétique de crémage dans les différentes conditions.

Néanmoins, la prédiction est meilleure dans le cas des petites tailles, indépendamment de la fraction dispersée.

La Figure IV.27 compare l'évolution dans le temps de la fraction d'huile à mi-hauteur de la cellule obtenue par turbidimétrie, spectroscopie Raman et modèle pour différentes fractions dispersées initiales et DTG.

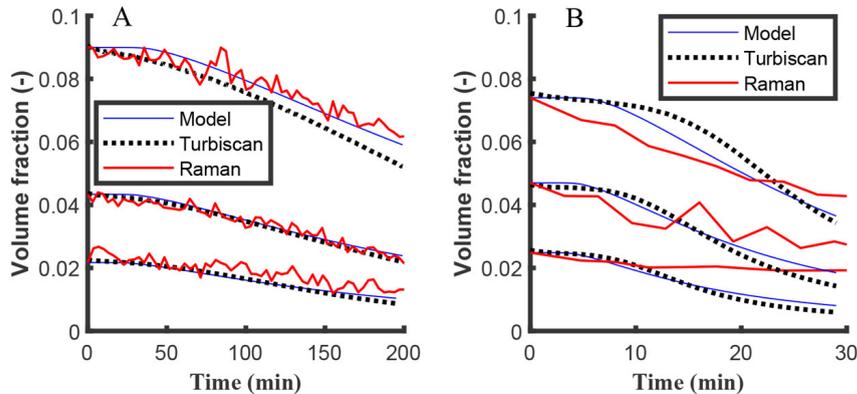


FIGURE IV.27 – Fraction volumique d'huile à mi-hauteur de la cellule en fonction du temps : comparaison entre la turbidimétrie, la spectroscopie Raman et le modèle. (A)  $d_{43} = 3.6 \mu\text{m}$  et  $\phi_{\text{ini}}$  variable, (B)  $d_{43} = 6.8 \mu\text{m}$  et  $\phi_{\text{ini}}$  variable.

Les différentes mesures et le modèle permettent de décrire l'évolution de la fraction d'huile à mi-hauteur de la cellule dans le temps. La spectroscopie Raman donne des résultats plus précis pour les petites tailles ( $d_{43} = 3.6 \mu\text{m}$ ) obtenus en mode sans contact, quasiment confondus avec ceux de la turbidimétrie alors que des écarts plus importants surviennent pour  $d_{43} = 6.8 \mu\text{m}$  où la sonde Raman avec contact est utilisée. Ces écarts peuvent être dus au caractère invasif de la sonde Raman (perturbation locale de l'écoulement) et/ou à des erreurs de calibration (intégration des pics). Plus de données expérimentales dans différentes conditions sont nécessaires pour améliorer la qualité du suivi par spectroscopie Raman.

### IV.9.3 Conclusion sur la stabilité

La dynamique de crémage des émulsions sous l'effet de la gravité est étudiée par deux techniques différentes : la turbidimétrie et la spectroscopie Raman (avec et sans contact). L'intérêt de la turbidimétrie réside dans le fait qu'elle permet d'avoir un profil de la phase dispersée le long de l'axe de crémage en fonction du temps d'un côté et son caractère non invasif d'un autre côté. Quant à la spectroscopie Raman, elle donne une information locale sur la composition du milieu qui peut être corrélée à la fraction d'huile. Deux paramètres importants sont étudiés : l'effet de la DTG et celui de la fraction dispersée initiale sur la cinétique de crémage.

Les données expérimentales issues de la turbidimétrie ont servi au développement d'un modèle basé sur l'équation de convection-diffusion des gouttes qui permet de prédire l'évolution du profil de concentration de la phase dispersée le long du réservoir de stockage (système fermé). Le crémage des gouttes est plus rapide pour des gouttes de plus grande taille à

des concentrations faibles, ce qui est révélé par les deux techniques. Néanmoins, pour des applications industrielles (cosmétique par exemple) où la taille des gouttes est très petite ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ), le crémage gravitaire nécessite des analyses sur des temps très longs (jusqu'à plusieurs mois). Pour remédier à ce problème, et afin d'accélérer le processus tout en assurant une analyse non invasive durant le crémage, la centrifugation présente un intérêt certain. En effet, le profil de concentration le long du réservoir (corrélé à la transmission de la lumière à travers l'émulsion) durant la centrifugation peut être obtenu. Cela ouvre la voie à l'étude non seulement des émulsions fines mais aussi les émulsions concentrées ou celles dont la phase continue est très visqueuse. Une étude est menée dans ce sens, mais par souci de concision, les résultats ne sont pas montrés ici (voir fin IV.10).

## IV.10 Conclusions générales

Dans ce chapitre, en premier lieu, l'émulsification turbulente par l'utilisation de mélangeurs statiques est explorée d'un point de vue expérimental et numérique. L'utilisation de mélangeurs statiques structurés (SMX+) et non structurés (mousses métalliques à cellules ouvertes) a montré l'efficacité de ce procédé pour la préparation d'émulsions simples avec une DTG monomodale et réduite en taille de façon continue avec un temps de séjour très court ( $< 1$  s) dans un large intervalle de conditions opératoires. Les résultats obtenus par les mousses métalliques étaient meilleurs que ceux des SMX+ dans les mêmes conditions avec des pertes de charges moindres.

Une analyse numérique approfondie de l'écoulement dans les mélangeurs statiques structurés a servi à mieux comprendre les propriétés du système et à supporter les hypothèses pour la modélisation de la rupture des gouttes dans ces mélangeurs. Le modèle de bilan de population développé permet de prédire la DTG en aval du système. La même approche est en cours concernant les mousses métalliques. L'utilisation de mousses ayant différentes propriétés, l'étude des régimes transitoire et à l'équilibre de la DTG et les différents paramètres opératoires explorés serviront à construire une base de données plus riche et permettront d'apporter des éléments de réponse à un problème récurrent rencontré dans toutes les démarches de modélisation : comment identifier d'une façon optimale les constantes du modèle (dans le noyau de rupture dans notre cas). Ce travail est en cours (thèse de K. Touma).

En deuxième lieu, la stabilité des émulsions est abordée. En effet, en raison de la différence de densité entre les phases aqueuse et huileuse et sous l'effet de la gravité, le crémage (ou la sédimentation) des gouttes a lieu pendant les périodes de stockage/transport des systèmes émulsionnés. Deux techniques d'analyse sont explorées : la turbidimétrie et la spectroscopie Raman. Les deux techniques permettent de suivre la dynamique de crémage dans différentes conditions sur des périodes relativement courtes (quelques heures) et la turbidimétrie a servi à développer un modèle prédictif du crémage. Pour pouvoir étudier ce phénomène sur des périodes plus longues et dans des conditions extrêmes, la turbidimétrie couplée à la centrifugation (accélération du crémage) est explorée. Cette technique récente exploite la transmission de la lumière à travers l'échantillon étudié pendant la centrifugation qui est très atténuée même à

des concentrations faibles de la phase dispersée (inconvenient majeur identifié). Des études supplémentaires sont en cours pour mieux exploiter les résultats de cette technique.

**Pour plus de détails sur les résultats décrits dans ce chapitre :**

[ACL06] **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *A population balance model for the prediction of breakage of emulsion droplets in SMX+ static mixers*, Chemical Engineering Journal, Volume 361, 2019, Pages 625-634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.090>

[ACL08] **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *Modeling emulsification in static mixers : equilibrium correlations versus population balance equations*, Chemical Engineering & Technology, Volume 42, 2019, Pages 1691-1701. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900109>

[ACL28] **N. Lebaz**, F. Azizi and N. Sheibat-Othman, *Modelling droplet breakage in continuous emulsification using static mixers in the framework of entire spectrum of turbulent energy*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 61, 2022, Pages 541-553, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03529>

[ACL29] F. Azizi, W. Abou-Hweij, **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *A numerical evaluation of flows through an SMX-Plus mixer*, Chemical Engineering Research & Design, Volume 178, 2022, Pages 382-394, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.12.030>

[ACL31] T.K. Deb, **N. Lebaz**, M. Ozdimir, R. Govoreanu, G. Sin and N. Sheibat-Othman, *Monitoring and modeling of creaming in oil-in-water emulsions*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 61, 2022, Pages 4638-4647, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04722>

[ACL32] **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *Population balance modelling of a continuous static mixer-based emulsification process*, Chemical Engineering Research & Design, Volume 188, 2022, Pages 645-654, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.022>

[ACL41] **N. Lebaz**, K. Touma, Y. Guedda, R. Philippe and N. Sheibat-Othman, *Continuous turbulent liquid-liquid emulsification using open-cell solid foams : experimental investigation and modelling*, Chemical Engineering and Processing : Process Intensification, Volume 199, 2024, Pages 109770, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109770>

[AS01] K. Touma, **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *Centrifugal creaming of concentrated oil-in-water emulsions : experimental investigation and modelling*, Chemical Engineering Research & Design, under review.

## Bibliographie

- [1] David Julian McClements. Food Emulsions : Principles, Practices, and Techniques, Third Edition. CRC Press, Boca Raton, 3 edition, September 2015.
- [2] David Julian McClements and Seid Mahdi Jafari. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers : A review. Advances in Colloid and Interface Science, 251 :55–79, January 2018.
- [3] Richard V. Calabrese, T. P. K. Chang, and P. T. Dang. Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors. Part I : Effect of dispersed-phase viscosity. AIChE Journal, 32(4) :657–666, 1986.
- [4] Per Julian Becker, François Puel, Arend Dubbelboer, Jo Janssen, and Nida Sheibat-Othman. Coupled population balance–CFD simulation of droplet breakup in a high pressure homogenizer. Computers & Chemical Engineering, 68 :140–150, 2014.

- 
- [5] Roberta Campardelli, Giulia De Negri Atanasio, Claudia Carotenuto, Raffaella Griffo, Essam Nabil Ahmed, Manuel Corrales-González, Jiasen Wei, Peter Enos Tuju, Andrea Mazzino, and Jan Oscar Pralits. Rotor-Stator Emulsification in the Turbulent Inertial Regime : Experiments toward a Robust Correlation for the Droplet Size. *Langmuir*, 39(50) :18518–18525, December 2023.
- [6] Jae Bem You, Yunho Choi, and Sung Gap Im. Influence of adjusting the inlet channel confluence angle on mixing behaviour in inertial microfluidic mixers. *Microfluidics and Nanofluidics*, 21(7) :121, June 2017.
- [7] Rafael Kenji Nishihora, Laura Luhede, Udo Fritsching, Mara Gabriela Novy Quadri, Dachamir Hotza, Kuroschi Rezwan, and Michaela Wilhelm. Premix membrane emulsification using flat microfiltration inorganic membranes with tailored structure and composition. *Journal of Membrane Science*, 608 :118124, August 2020.
- [8] F  licie Theron and Nathalie Le Sauze. Comparison between three static mixers for emulsification in turbulent flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 37(5) :488–500, 2011.
- [9] Wei Wang, Bing-Yu Li, Mao-Jie Zhang, Yao-Yao Su, Da-Wei Pan, Zhuang Liu, Xiao-Jie Ju, Rui Xie, Yousef Faraj, and Liang-Yin Chu. Microfluidic emulsification techniques for controllable emulsion production and functional microparticle synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 452 :139277, January 2023.
- [10] R. K. Thakur, Ch. Vial, K. D. P. Nigam, E. B. Nauman, and G. Djelveh. Static Mixers in the Process Industries—A Review. *Chemical Engineering Research and Design*, 81(7) :787–826, August 2003.
- [11] Juan P. Vald  s, Lyes Kahouadji, and Omar K. Matar. Current advances in liquid–liquid mixing in static mixers : A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 177 :694–731, January 2022.
- [12] Akram Ghanem, Thierry Lemenand, Dominique Della Valle, and Hassan Peerhossaini. Static mixers : Mechanisms, applications, and characterization methods—A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(2) :205–228, 2014.
- [13] Parichay K. Das, J. Legrand, P. Moran  ais, and G. Carnelle. Drop breakage model in static mixers at low and intermediate Reynolds number. *Chemical Engineering Science*, 60(1) :231–238, January 2005.
- [14] Ranim Chakleh and Fouad Azizi. Performance comparison between novel and commercial static mixers under turbulent conditions. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 193 :109559, November 2023.
- [15] Sébastien Leclaire, David Vidal, Louis Fradette, and François Bertrand. Validation of the pressure drop–flow rate relationship predicted by lattice Boltzmann simulations for immiscible liquid–liquid flows through SMX static mixers. *Chemical Engineering Research and Design*, 153 :350–368, January 2020.
- [16] Alexander Vikhansky. CFD modelling of turbulent liquid–liquid dispersion in a static mixer. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 149 :107840, March 2020.
- [17] Richard H  feli, Oliver R  egg, Marco Altheimer, and Philipp Rudolf von Rohr. Investigation of emulsification in static mixers by optical measurement techniques using refractive index matching. *Chemical Engineering Science*, 143 :86–98, April 2016.
- [18] Juan Pablo Valdes, Lyes Kahouadji, Fuyue Liang, Seungwon Shin, Jalel Chergui, Damir Juric, and Omar K. Matar. Direct numerical simulations of liquid–liquid dispersions in a SMX mixer under different inlet conditions. *Chemical Engineering Journal*, 462 :142248, April 2023.
- [19] Stanley Middleman. Drop Size Distributions Produced by Turbulent Pipe Flow of Immiscible Fluids through a Static Mixer. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13(1) :78–83, January 1974.

- [20] G. A. Farzi, Niki Rezazadeh, and Armin Parsian Nejad. Homogenization Efficiency of Two Immiscible Fluids in Static Mixer Using Droplet Tracking Technique. Journal of Dispersion Science and Technology, 37(10) :1486–1493, 2016.
- [21] T. Lemenand, D. Della Valle, Y. Zellouf, and H. Peerhossaini. Droplets formation in turbulent mixing of two immiscible fluids in a new type of static mixer. International Journal of Multiphase Flow, 29(5) :813–840, May 2003.
- [22] A. Mokrani, C. Castelain, and H. Peerhossaini. Experimental study of the influence of the rows of vortex generators on turbulence structure in a tube. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification, 48(2) :659–671, February 2009.
- [23] Emeline Lobry, Félicie Theron, Christophe Gourdon, Nathalie Le Sauze, Catherine Xuereb, and Thierry Lasuye. Turbulent liquid–liquid dispersion in SMV static mixer at high dispersed phase concentration. Chemical Engineering Science, 66(23) :5762–5774, December 2011.
- [24] Jian Zhang and Jing-Yu Xu. Rheological behaviour of oil and water emulsions and their flow characterization in horizontal pipes. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 94(2) :324–331, 2016.
- [25] J. Legrand, P. Morançais, and G. Carnelle. Liquid-Liquid Dispersion in an SMX-Sulzer Static Mixer. Chemical Engineering Research and Design, 79(8) :949–956, November 2001.
- [26] S. Marcos, M. Meinecke, A. Kilzer, and M. Petermann. Study of L–L water-in-oil dispersions generated in SMX-Plus static mixers with dissolved CO<sub>2</sub> under high pressure. The Journal of Supercritical Fluids, 132 :24–32, February 2018.
- [27] S. Hirschberg, R. Koubek, F. Moser, and J. Schöck. An improvement of the Sulzer SMX™ static mixer significantly reducing the pressure drop. Chemical Engineering Research and Design, 87(4) :524–532, April 2009.
- [28] Noureddine Lebaz and Nida Sheibat-Othman. Modeling Emulsification in Static Mixers : Equilibrium Correlations versus Population Balance Equations. Chemical Engineering & Technology, 42(8) :1691–1701, 2019.
- [29] Noureddine Lebaz and Nida Sheibat-Othman. Population balance modelling of a continuous static mixer-based emulsification process. Chemical Engineering Research and Design, 188 :645–654, December 2022.
- [30] E. Chabanon, N. Sheibat-Othman, O. Mdere, J. P. Valour, S. Urbaniak, and F. Puel. Drop size distribution monitoring of oil-in-water emulsions in SMX+ static mixers : Effect of operating and geometrical conditions. International Journal of Multiphase Flow, 92 :61–69, June 2017.
- [31] IB Celik, U Ghia, PJ Roache, CJ Freitas, H Coleman, and PE Raad. Procedure for Estimation and Reporting of Uncertainty Due to Discretization in CFD Applications. Journal of Fluids Engineering, 130(078001), July 2008.
- [32] J. O. Hinze. Turbulence : An Introduction to Its Mechanism and Theory. McGraw-Hill, 1959.
- [33] Angélique Delafosse. Analyse et étude numérique des effets de mélange dans un bioréacteur. These de doctorat, Toulouse, INSA, January 2008.
- [34] Mirella Coroneo, Giuseppina Montante, and Alessandro Paglianti. Computational Fluid Dynamics Modeling of Corrugated Static Mixers for Turbulent Applications. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(49) :15986–15996, December 2012.

- [35] Fouad Azizi, Walid Abou-Hweij, Noureddine Lebaz, and Nida Sheibat-Othman. A numerical evaluation of flows through an SMX-Plus mixer. Chemical Engineering Research and Design, 178 :382–394, February 2022.
- [36] Neha B. Raikar, Surita R. Bhatia, Michael F. Malone, and Michael A. Henson. Experimental studies and population balance equation models for breakage prediction of emulsion drop size distributions. Chemical Engineering Science, 64(10) :2433–2447, 2009.
- [37] Yixiang Liao and Dirk Lucas. A literature review of theoretical models for drop and bubble breakup in turbulent dispersions. Chemical Engineering Science, 64(15) :3389–3406, 2009.
- [38] C. A. Coulaloglou and L. L. Tavlarides. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. Chemical Engineering Science, 32(11) :1289–1297, 1977.
- [39] Michael J. Prince and Harvey W. Blanch. Bubble coalescence and break-up in air-sparged bubble columns. AIChE Journal, 36(10) :1485–1499, 1990.
- [40] G. Narsimhan, J. P. Gupta, and D. Ramkrishna. A model for transitional breakage probability of droplets in agitated lean liquid-liquid dispersions. Chemical Engineering Science, 34(2) :257–265, 1979.
- [41] Ville Alopaeus, Jukka Koskinen, and Kari I. Keskinen. Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank. Part 1 Description and qualitative validation of the model. Chemical Engineering Science, 54(24) :5887–5899, 1999.
- [42] Andrey Nikolaevich Kolmogorov. Dissipation of energy in locally isotropic turbulence. In Dokl. Akad. Nauk SSSR, volume 32, pages 16–18, 1941.
- [43] Ryoichi Kuboi, Isao Komazawa, and Tsutao Otake. Behavior of dispersed particles in turbulent liquid flow. Journal of Chemical Engineering of Japan, 5(4) :349–355, 1972.
- [44] Zhong Chen, Jan Prüss, and Hans-Joachim Warnecke. A population balance model for disperse systems : Drop size distribution in emulsion. Chemical Engineering Science, 53(5) :1059–1066, February 1998.
- [45] Farideh Ghasempour, Ronnie Andersson, Bengt Andersson, and Donald J. Bergstrom. Number density of turbulent vortices in the entire energy spectrum. AIChE Journal, 60(11) :3989–3995, 2014.
- [46] Jannike Solsvik and Hugo A. Jakobsen. Development of fluid particle breakup and coalescence closure models for the complete energy spectrum of isotropic turbulence. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(5) :1449–1460, 2016.
- [47] Yinghe Qi, Shiyong Tan, Noah Corbitt, Carl Urbanik, Ashwanth K. R. Salibindla, and Rui Ni. Fragmentation in turbulence by small eddies. Nature Communications, 13(1) :469, January 2022.
- [48] Mohsen Karimi and Ronnie Andersson. An exploratory study on fluid particles breakup rate models for the entire spectrum of turbulent energy. Chemical Engineering Science, 192 :850–863, 2018.
- [49] Jannike Solsvik and Hugo A. Jakobsen. A review of the statistical turbulence theory required extending the population balance closure models to the entire spectrum of turbulence. AIChE Journal, 62(5) :1795–1820, 2016.
- [50] Simone Castellano, Lorenzo Carrillo, Nida Sheibat-Othman, Daniele Marchisio, Antonio Buffo, and Sophie Charton. Using the full turbulence spectrum for describing droplet coalescence and breakage in industrial liquid-liquid systems : Experiments and modeling. Chemical Engineering Journal, 374 :1420–1432, October 2019.
- [51] Stephen B. Pope. Turbulent flows. IOP Publishing, 2001.

- [52] Peter Davidson. Turbulence : an introduction for scientists and engineers. Oxford University Press, 2015.
- [53] Mohsen Karimi and Ronnie Andersson. Dual mechanism model for fluid particle breakup in the entire turbulent spectrum. AIChE Journal, 65(8) :e16600, 2019.
- [54] Jannike Solsvik. Turbulence modeling in the wide energy spectrum : Explicit formulas for Reynolds number dependent energy spectrum parameters. European Journal of Mechanics-B/Fluids, 61 :170–176, 2017.
- [55] B. L. Sawford and J. C. R. Hunt. Effects of turbulence structure, molecular diffusion and source size on scalar fluctuations in homogeneous turbulence. Journal of Fluid Mechanics, 165 :373–400, April 1986.
- [56] R. B. Diemer and J. H. Olson. A moment methodology for coagulation and breakage problems : Part 3—generalized daughter distribution functions. Chemical Engineering Science, 57(19) :4187–4198, October 2002.
- [57] Antonio Buffo, Jeremias De Bona, Marco Vanni, and Daniele L. Marchisio. Simplified volume-averaged models for liquid–liquid dispersions : Correct derivation and comparison with other approaches. Chemical Engineering Science, 153 :382–393, October 2016.
- [58] M. Alexander Hsia and Lawrence L. Tavlarides. Simulation analysis of drop breakage, coalescence and micromixing in liquid-liquid stirred tanks. The Chemical Engineering Journal, 26(3) :189–199, 1983.
- [59] Nouredine Lebaz, Fouad Azizi, and Nida Sheibat-Othman. Modeling Droplet Breakage in Continuous Emulsification Using Static Mixers in the Framework of the Entire Spectrum of Turbulent Energy. Industrial & Engineering Chemistry Research, December 2021.
- [60] Krishnamurthy Ravichandar, Michael G. Olsen, and R. Dennis Vigil. Turbulent droplet breakage probability : Analysis of fitting parameters for two commonly used models. Chemical Engineering Science, 266 :118311, February 2023.
- [61] Krishnamurthy Ravichandar, R. Dennis Vigil, and Michael G. Olsen. Fitting parameter estimations for droplet breakage rate models. Physics of Fluids, 36(1) :013344, January 2024.
- [62] Zhengming Gao, Dongyue Li, Antonio Buffo, Wioletta Podgórska, and Daniele L. Marchisio. Simulation of droplet breakage in turbulent liquid–liquid dispersions with CFD-PBM : Comparison of breakage kernels. Chemical Engineering Science, 142 :277–288, March 2016.
- [63] Iman Mohammed, Tobias Bauer, Markus Schubert, and Rüdiger Lange. Hydrodynamic multiplicity in a tubular reactor with solid foam packings. Chemical Engineering Journal, 231 :334–344, September 2013.
- [64] Jiang-Zhou Luo, Guang-Wen Chu, Yong Luo, Hai-Kui Zou, Guang-Jun Li, and Jian-Feng Chen. Experimental investigations of liquid-liquid dispersion in a novel helical tube reactor. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification, 117 :162–170, July 2017.
- [65] Laurent Vanoye, Boris Guicheret, Camila Rivera-Cárcamo, Ruben Castro Contreras, Claude de Bellefon, Valérie Meille, Philippe Serp, Régis Philippe, and Alain Favre-Réguillon. Process intensification of the catalytic hydrogenation of squalene using a Pd/CNT catalyst combining nanoparticles and single atoms in a continuous flow reactor. Chemical Engineering Journal, 441 :135951, August 2022.
- [66] Julien Lévêque, Régis Philippe, Marie-Line Zanota, Valérie Meille, Flavie Sarrazin, Loïc Baussaron, and Claude de Bellefon. Hydrodynamics and mass transfer in a tubular reactor containing foam packings for intensification of G-L-S catalytic reactions in co-current up-flow configuration. Chemical Engineering Research and Design, 109 :686–697, May 2016.

- [67] Marion Serres, Daniel Schweich, Valérie Vidal, and Régis Philippe. Liquid residence time distribution of multiphase horizontal flow in packed bed milli-channel : Spherical beads versus open cell solid foams. Chemical Engineering Science, 190 :149–163, November 2018.
- [68] Thomas Busser, Marion Serres, Régis Philippe, and Valérie Vidal. Hydrodynamics of gas-liquid co-current flow through a thin sheet of highly porous open cell solid foam. Chemical Engineering Science, 226 :115811, November 2020.
- [69] Ze-Teng Wang, Si-Xing Chen, Yi Ouyang, Xue-Qin Zhang, Bing-De Zheng, Na Zhang, Jing Ye, Mei-Tian Xiao, and Yu-Cheng Yang. Intensification of Liquid–Liquid Emulsification Process in a Rotating Solid Foam Stirrer Tank : Experiments and Modeling. Industrial & Engineering Chemistry Research, 61(40) :14971–14982, October 2022.
- [70] Philipp Forchheimer. Wasserbewegung durch boden. zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure, 45(50) :1781–1788, 1901.
- [71] P Khayargoli, V Loya, Louis-Philippe Lefebvre, and Mamoun Medraj. The impact of microstructure on the permeability of metal foams. 2004, January 2004.
- [72] FA Streiff. In-line dispersion and mass transfer using static mixing equipment. Sulzer Technical Review, 1977.
- [73] Ratjika Chanamai and David Julian McClements. Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-in-water emulsions on droplet size and concentration. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 172(1-3) :79–86, October 2000.
- [74] M. Bury, J. Gerhards, W. Erni, and A. Stamm. Application of a new method based on conductivity measurements to determine the creaming stability of o/w emulsions. International Journal of Pharmaceutics, 124(2) :183–194, October 1995.
- [75] Tianmin Jiang, George Hirasaki, Clarence Miller, Kevin Moran, and Marc Fleury. Diluted Bitumen Water-in-Oil Emulsion Stability and Characterization by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Measurements†. Energy & Fuels, 21(3) :1325–1336, May 2007.
- [76] Sébastien Simon, Xavier Pierrard, Johan Sjöblom, and Geir H. Sørland. Separation profile of model water-in-oil emulsions followed by nuclear magnetic resonance (NMR) measurements : Application range and comparison with a multiple-light scattering based apparatus. Journal of Colloid and Interface Science, 356(1) :352–361, April 2011.
- [77] M. L. Johns. NMR studies of emulsions. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 14(3) :178–183, June 2009.
- [78] C. Lemarchand. Study of emulsion stabilization by graft copolymers using the optical analyzer Turbiscan. International Journal of Pharmaceutics, 254(1) :77–82, March 2003.
- [79] Jia Liu, Xiang-feng Huang, Li-jun Lu, Ming-xia Li, Jing-cheng Xu, and Hui-ping Deng. Turbiscan Lab® Expert analysis of the biological demulsification of a water-in-oil emulsion by two biodemulsifiers. Journal of Hazardous Materials, 190(1-3) :214–221, June 2011.
- [80] Luis A. Trujillo-Cayado, Jenifer Santos, M. Carmen Alfaro, Nuria Calero, and José Muñoz. A Further Step in the Development of Oil-in-Water Emulsions Formulated with a Mixture of Green Solvents. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(27) :7259–7266, June 2016.
- [81] A. Abeynaïke, A. J. Sederman, Y. Khan, M. L. Johns, J. F. Davidson, and M. R. Mackley. The experimental measurement and modelling of sedimentation and creaming for glycerol/biodiesel droplet dispersions. Chemical Engineering Science, 79 :125–137, September 2012.

- [82] Xueliang Fan, Gianluca Serale, Alfonso Capozzoli, and Marco Perino. Experimental Measurement and Numerical Modeling of the Creaming of mPCM Slurry. Energy Procedia, 78 :2010–2015, November 2015.
- [83] R. Chanamai, N. Herrmann, and D. J. McClements. Influence of Thermal Overlap Effects on the Ultrasonic Attenuation Spectra of Polydisperse Oil-in-Water Emulsions. Langmuir, 15(10) :3418–3423, May 1999.
- [84] Lanre M. Oshinowo, Carlos G. Quintero, and Regis D. Vilagines. CFD and Population Balance Modeling of Crude Oil Emulsions in Batch Gravity Separation—Comparison to Ultrasound Experiments. Journal of Dispersion Science and Technology, 37(5) :665–675, September 2015.
- [85] Stella Corsetti, Thomas Rabl, David McGloin, and Johannes Kiefer. Intermediate phases during solid to liquid transitions in long-chain n-alkanes. Physical Chemistry Chemical Physics, 19(21) :13941–13950, May 2017.
- [86] G. J. Kynch. A theory of sedimentation. Transactions of the Faraday Society, 48 :166, 1952.
- [87] K. E. Davis and W. B. Russel. An asymptotic description of transient settling and ultrafiltration of colloidal dispersions. Physics of Fluids A : Fluid Dynamics, 1(1) :82–100, January 1989.
- [88] J. F. Richardson and W. N. Zaki. The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow. Chemical Engineering Science, 3(2) :65–73, April 1954.
- [89] Geoffrey Ingram Taylor. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 138(834) :41–48, 1932.
- [90] Tanmoy Kanti Deb, Nouredine Lebaz, Mahir Sinan Ozdemir, Ruxandra Govoreanu, Adel Mhamdi, Gürkan Sin, and Nida Sheibat-Othman. Monitoring and Modeling of Creaming in Oil-in-Water Emulsions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 61(13) :4638–4647, April 2022.

# Systemes liquide-liquide-liquide : Émulsification double

Chapitre

V

Les doutes, c'est ce que nous  
avons de plus intime.

Albert Camus

## Sommaire

<b>V.1 Introduction</b>	<b>109</b>
<b>V.2 Matériel et méthodes</b>	<b>111</b>
<b>V.3 Résultats expérimentaux</b>	<b>113</b>
V.3.1 Rhéologie des émulsions internes	113
V.3.2 DTG des émulsions doubles	115
<b>V.4 Aspects numériques</b>	<b>117</b>
V.4.1 Approche de modélisation	117
V.4.2 Résultats et discussion	119
<b>V.5 Conclusions</b>	<b>122</b>

## V.1 Introduction

Les émulsions doubles, aussi connues sous le nom de membranes liquides, sont des systèmes liquides complexes où les gouttes de la phase dispersée contiennent elles-mêmes des gouttelettes d'une autre phase [1]. Elles peuvent être de type eau/huile/eau (E/H/E) ou huile/eau/huile (H/E/H) stabilisées par des tensioactifs lipophiles et hydrophiles dissous dans les phases intermédiaire et externe respectivement dans le cas E/H/E. Elles sont utilisées pour réduire le taux de gras dans les préparations agroalimentaires [2] et surtout pour l'encapsulation de molécules actives pour un relargage spécifique et contrôlé dans l'industrie pharmaceutique [3], comme elles peuvent constituer une étape intermédiaire avant une polymérisation interfaciale ou toute autre méthode de solidification pour la préparation de capsules [4].

Les émulsions doubles sont décrites pour la première fois en 1925 [5]. Leur procédé de préparation par émulsification en deux étapes est introduit en 1976 par Matsumoto et al. [6] avant de devenir très répandu [3]. En première étape, l'émulsion interne est généralement

préparée par un procédé à haute énergie (homogénéisateur à haute pression (HHP), systèmes rotor-stator, ultrasonication, ...) pour avoir des gouttelettes très fines [7]. En deuxième étape, l'émulsion préparée dans la première étape est dispersée dans une phase continue pour former la double émulsion avec un procédé plus doux pour éviter la rupture intense des gouttes et assurer un taux d'encapsulation (fraction de gouttelettes internes) important. La plupart des techniques de préparation rapportées dans la littérature fonctionnent en système fermé, ce qui pose un réel problème pour le changement d'échelle. La Tableau V.1 résume quelques exemples de procédés de préparation d'émulsions doubles basés sur la méthode en deux étapes rencontrés dans la littérature.

Étape I	Étape II	Avantages	Inconvénients	Ref.
Cuve agitée	Cuve agitée	- Procédé simple - Faible énergie	- Procédé fermé - DTG large - Scale-up complexe	[8]
Rotor-stator	Rotor-stator	- Gouttes petites - Temps court	- Procédé fermé - Énergivore - Mélange local	[9] [10]
Rotor-stator	HHP	- Efficacité élevée - Temps court	- Procédé fermé - Énergivore - Mélange local - Dissipation d'énergie	[11]
Rotor-stator	Cuve agitée	- Procédé simple - Adaptable	- Procédé fermé - DTG large - Scale-up complexe	[12] [13]
Rotor-stator	Ultrasons	- Temps court - Procédé efficace - Gouttes petites	- Procédé fermé - Petits volumes - Énergivore - Dissipation d'énergie	[14]
Rotor-stator	Microfluidique	- Semi-continu - Contrôle de la taille	- Petits volumes - Scale-up complexe	[15]
Microfluidique	Microfluidique	- Continu - Contrôle de la taille	- Très faibles débits - Scale-up complexe	[16]
Rotor-stator	Membranes	- Semi-continu - Contrôle de la DTG	- Encrassement - Procédé coûteux	[17]

TABLEAU V.1 – Quelques procédés de préparation d'émulsions doubles en deux étapes.

En plus du problème de changement d'échelle, les procédés fermés posent d'autres défis liés à la qualité des dispersions obtenues. En effet, l'utilisation de techniques à haute énergie ne permet pas d'avoir des dispersions homogènes en taille des gouttes à cause d'une dissipation d'énergie intense mais très locale. Récemment, des techniques d'émulsification moins intensives et continues telles que la microfluidique ou l'émulsification membranaire connaissent un

développement et une attractivité considérables. La microfluidique est adaptée à la préparation de gouttes calibrées en taille grâce au contrôle local et fin de différents paramètres mais souffre d'une productivité très faible [18]. Elle est plutôt intéressante pour le criblage des paramètres du procédé (tâche automatisable) et pour l'étude locale des mécanismes de formation et de vieillissement des gouttes. Quant à l'émulsification membranaire, elle permet de préparer d'une façon continue des émulsions avec des DTG réduites mais induit des pertes de charges très importantes et des pertes de productivité dues à l'encrassement et à la détérioration de la matrice membranaire [17].

Dans le chapitre précédent, l'efficacité des mélangeurs statiques pour l'émulsification continue de systèmes H/E a été démontrée et validée sous différentes conditions. L'objectif ici est d'utiliser cette même technique pour la préparation d'émulsions doubles, ce qui, à notre connaissance, n'a pas été rapporté dans la littérature.

## V.2 Matériel et méthodes

Pour préparer les émulsions doubles E/H/E, de l'huile silicone (à différentes viscosités) est utilisée comme phase huileuse. Afin de stabiliser les gouttelettes internes et éviter leur coalescence, un tensioactif lipophile (Abil<sup>®</sup> EM97S) est préalablement dissous dans l'huile à une concentration de 2 wt.%.

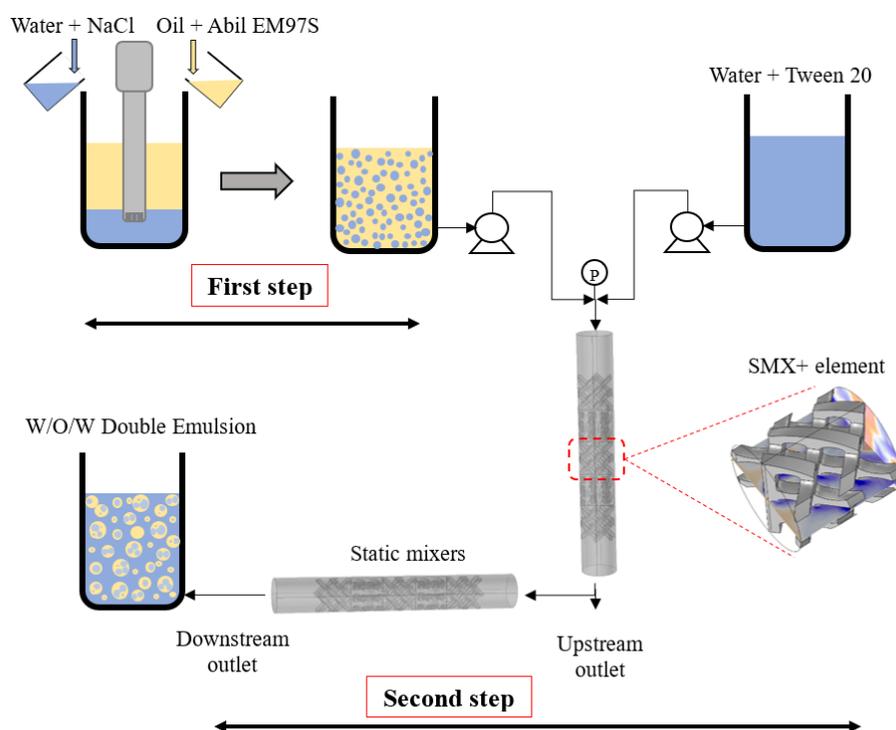


FIGURE V.1 – Schéma expérimental pour la préparation des émulsions doubles E/H/E en deux étapes : rotor-stator (première étape) suivi de mélangeurs statiques (seconde étape) [19].

Les phases interne et externe sont aqueuses (eau ultrapure et éventuellement du glycérol

comme épaississant). La phase aqueuse interne contient du sel (NaCl) à 0.1M comme traceur et régulateur de la pression osmotique et la phase aqueuse externe contient un tensioactif hydrophile (Tween® 20) à 2 g.L<sup>-1</sup> pour stabiliser les gouttes externes.

Cas n°	$\mu_{wi}$ [mPa.s]	$\mu_o$ [mPa.s]	$\mu_c$ [mPa.s]	$\phi_i$ [wt.%]	$Re_h$ [-]	$\varepsilon_m$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> ]	$\sigma$ [mN.m <sup>-1</sup> ]
1	1	5	1	40	1000	240	6
2	1	10	1	40	1000	240	6
3	1	20	1	40	1000	240	6
4	1	100	1	40	1000	240	6
5	5	5	1	40	1000	240	6
6	5	10	1	40	1000	240	6
7	5	20	1	40	1000	240	6
8	5	100	1	40	1000	240	6
9	10	5	1	40	1000	240	6
10	10	10	1	40	1000	240	6
11	10	20	1	40	1000	240	6
12	10	100	1	40	1000	240	6
13	20	5	1	40	1000	240	6
14	20	10	1	40	1000	240	6
15	20	20	1	40	1000	240	6
16	1	10	5	40	300	660	2
17	1	10	10	40	300	3960	1.5
18	1	10	1	30	1000	240	6
19	1	10	1	20	1000	240	6
20	1	10	1	10	1000	240	6

TABLEAU V.2 – Liste des expériences pour la préparation des émulsions doubles E/H/E.

La méthode en deux étapes est utilisée comme illustrée dans la Figure V.1. Dans la première étape, la solution aqueuse contenant du sel est mélangée avec de l'huile silicone (contenant l'Abil® EM97S) à l'aide d'un Ultra-Turrax® IKA T 18 tournant à 12000 tpm pendant 4 min pour préparer une émulsion fine inverse E/H. Les conditions de préparation de cette émulsion interne sont maintenues constantes exceptées la viscosité des deux phases et la fraction dispersée. Dans la seconde étape, l'émulsion interne préparée dans la première étape et pompée parallèlement avec la phase aqueuse (contenant le Tween® 20) à travers une série de mélangeurs statiques de type SMX+ pour former la double émulsion. La fraction de la phase dispersée (externe) est

de 1 wt.%. Un total de 20 éléments SMX+ est utilisé et les pertes de charges sont mesurées en amont de ces mélangeurs statiques.

Pour l'émulsion interne, la distribution de taille des gouttelettes aqueuses est mesurée par diffusion dynamique de la lumière (Malvern Zetasizer Nano RS<sup>®</sup>) vu la taille micrométrique des gouttelettes. De plus, la viscosité de l'émulsion est mesurée en utilisant un rhéomètre MCR 302 (Anton Paar, France) équipé d'une géométrie cône-plan (25 mm) sous un taux de cisaillement variable (entre 0 et 1000 s<sup>-1</sup>). De même, la tension interfaciale ( $\sigma$ ) entre l'émulsion et la phase aqueuse externe est mesurée par la méthode de la goutte pendante (DSA10 Mk2, Krüss GmbH, Germany).

Pour la double émulsion formée dans les mélangeurs statiques, la DTG est mesurée par diffraction de la lumière (Mastersizer 3000, Malvern Instruments, France) après 5 et 20 éléments SMX+ pour avoir la dynamique de brisure. De plus, des observations directes en microscopie optique sont effectuées (Leica<sup>®</sup> DM2000 LED) pour révéler la formation de la double structure. Un paramètre important est le taux d'encapsulation suite à la préparation. En effet, les gouttelettes internes peuvent être libérées dans la phase continue externe durant la rupture des gouttes dans les mélangeurs. Pour quantifier ce phénomène, la conductivité électrique des émulsions doubles préparées est mesurée à l'aide d'une sonde de conductivité (M200, Mettler-Toledo). Dans le cas d'une libération, la conductivité électrique augmenterait à cause du sel dissout dans les gouttelettes internes qui se retrouverait dans la phase continue externe. L'ensemble des expériences effectuées sont données dans le Tableau V.2 et toutes les préparations/analyses sont réalisées à une température de 20 °C.

## V.3 Résultats expérimentaux

### V.3.1 Rhéologie des émulsions internes

Les différentes émulsions internes E/H préparées ont des DTG très resserrées avec une taille moyenne de l'ordre de quelques micromètres (entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ ). Concernant leur comportement rhéologique, la Figure V.2 représente la viscosité apparente des émulsions en fonction du taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) auquel elles sont soumises. La limite supérieure  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$  est fixée de telle sorte à ne pas détériorer la structure de l'émulsion. Après cisaillement, la DTG reste identique à celle mesurée initialement (vérifiée expérimentalement).

Quelles que soient les propriétés des phases aqueuses et huileuses utilisées, la fraction de la phase dispersée modifie notablement la rhéologie de l'émulsion formée [20]. En effet, à faible fraction (<5%), l'émulsion se comporte comme un fluide Newtonien. Au-delà de cette limite, l'émulsion devient de plus en plus rhéofluidifiante (Figure V.2 à gauche).

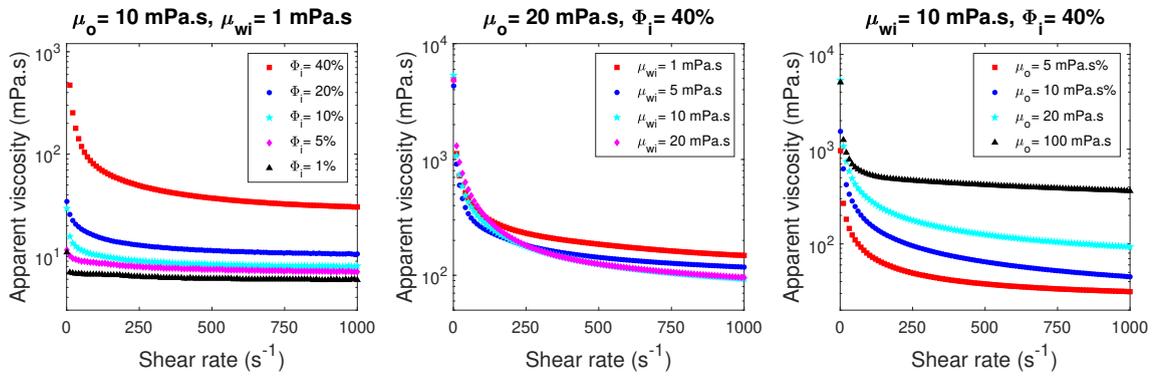


FIGURE V.2 – Viscosité apparente des émulsions internes en fonction du taux de cisaillement : effet de la fraction de la phase dispersée (gauche), effet de la viscosité de la phase dispersée (milieu) et effet de la viscosité de la phase continue (droite).

À même fraction dispersée, la variation de la viscosité de la phase dispersée n'a pas d'effet notable sur le comportement rhéologique de l'émulsion (Figure V.2 au milieu) malgré l'impact de ce paramètre sur la DTG. En effet, il est rapporté dans la littérature que la DTG influence la viscosité apparente des émulsions [21]. Dans notre cas, la variation de la DTG n'est pas très importante, ce qui pourrait expliquer son effet minime sur la viscosité apparente. En revanche, l'augmentation de la viscosité de la phase continue (à même fraction et viscosité de la phase dispersée) accroît la viscosité apparente de l'émulsion sans modifier son caractère rhéofluidifiant (Figure V.2 à droite).

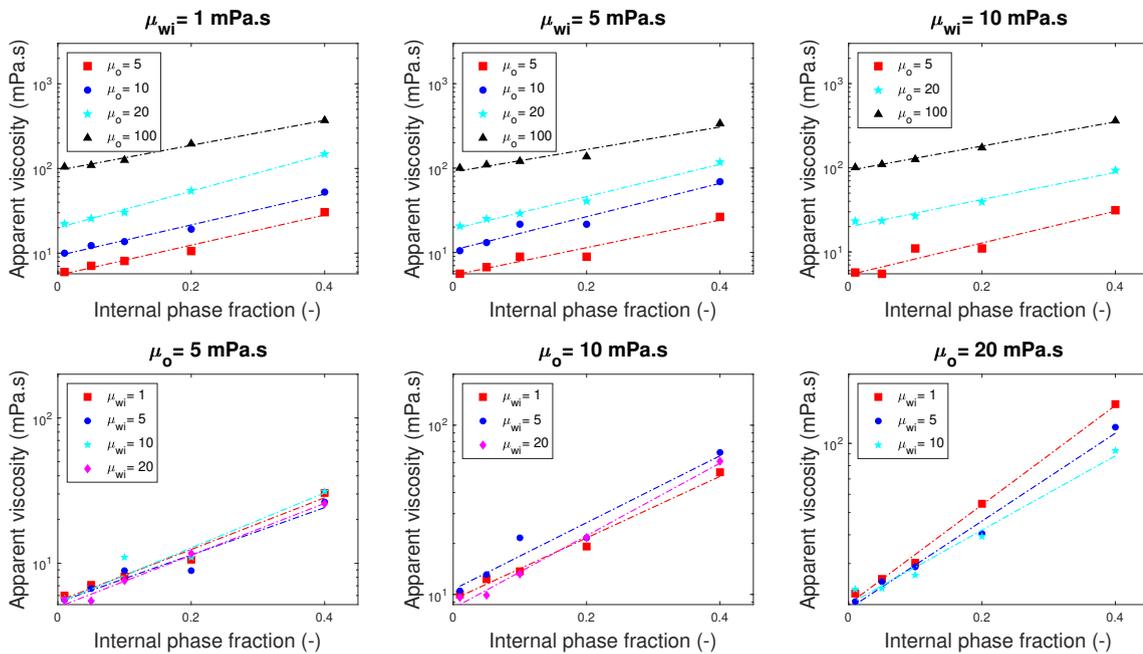


FIGURE V.3 – Viscosité apparente (à  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ ) des émulsions internes en fonction de la fraction dispersée : effet de la viscosité de la phase dispersée (haut) et effet de la viscosité de la phase continue (bas).

La Figure V.3 représente la viscosité apparente ( $\mu_d$ ) des émulsions internes à  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$  en

fonction de la fraction dispersée et confirme les conclusions tirées de la Figure V.2. En effet, à ce taux de cisaillement élevé, on remarque bien que quelle que soit la viscosité de la phase interne, la viscosité apparente évolue d'une façon exponentielle (échelle logarithmique sur la Figure V.3) en fonction de la fraction dispersée alors que l'effet de la viscosité de la phase interne est quasi-négligeable sur la viscosité apparente de l'émulsion.

À partir de ces résultats, il est clair que la préparation et la manipulation d'émulsions E/H avec des fractions dispersées élevées sont plus difficiles. En effet, l'augmentation drastique de la viscosité de l'émulsion la rend plus cohésive (aspect crémeux) donc difficile à pomper et à casser pour former une double émulsion.

### V.3.2 DTG des émulsions doubles

Comme décrit précédemment, l'émulsion E/H est pompée conjointement avec la phase aqueuse (par deux pompes différentes) à travers les mélangeurs classiques pour former une double émulsion. La fraction dispersée de la double émulsion est maintenue à  $\phi_d = 1\%$ . Un résultat typique en aval des mélangeurs statiques est donné par la Figure V.4.



FIGURE V.4 – Image typique au microscope optique d'une double émulsion (E/H/E).

L'image au microscope optique (Figure V.4) montre bien la structure d'une double émulsion avec des gouttes d'huile encapsulant une multitude de fines gouttelettes aqueuses. La même structure est obtenue dans les différents essais montrant l'efficacité des mélangeurs statiques à briser l'émulsion interne malgré sa viscosité élevée. Les différentes DTG des émulsions doubles sont montrées dans la Figure V.5.

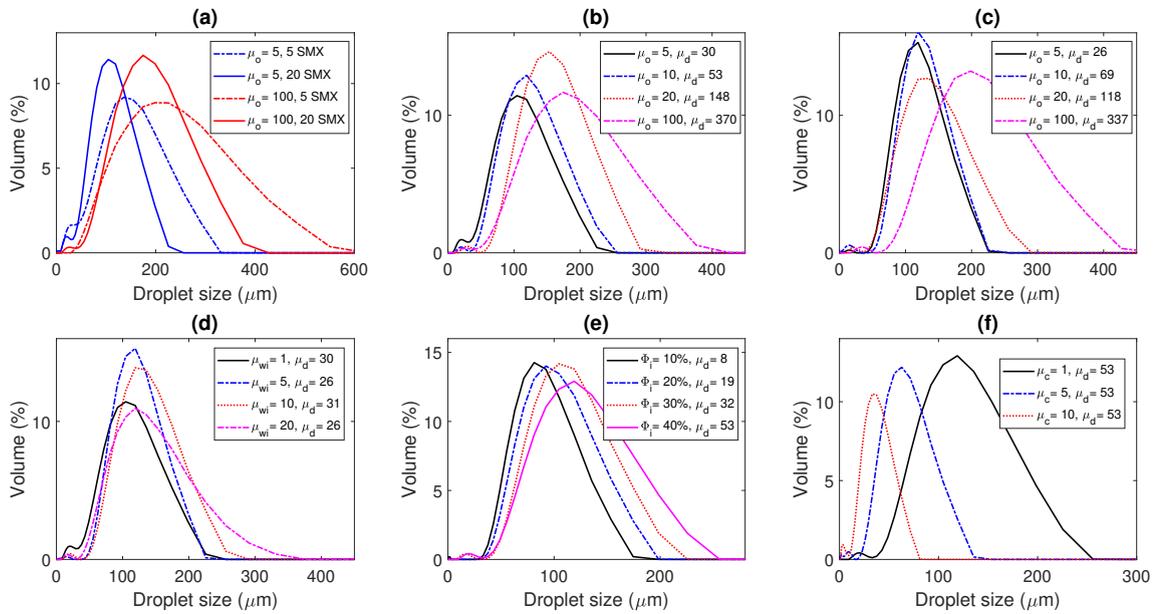


FIGURE V.5 – DTG des émulsions doubles E/H/E dans différentes conditions : (a) effet du nombre de mélangeurs statiques ; (b) effet de la viscosité de la phase huileuse à  $\mu_c = \mu_{wi} = 1$  mPa.s ; (c) effet de la viscosité de la phase huileuse à  $\mu_c = 1$  mPa.s et  $\mu_{wi} = 5$  mPa.s ; (d) effet de la viscosité de la phase aqueuse interne à  $\mu_c = 1$  mPa.s et  $\mu_o = 5$  mPa.s ; (e) effet de la fraction de la phase interne à  $\mu_c = \mu_{wi} = 1$  mPa.s et  $\mu_o = 10$  mPa.s ; (f) effet de la viscosité de la phase aqueuse externe à  $\mu_{wi} = 1$  mPa.s et  $\mu_o = 10$  mPa.s.

Tout comme pour les émulsions simples, les DTG des émulsions doubles dépendent de la viscosité apparente de l'émulsion interne (qui elle, dépend de la viscosité de la phase huileuse et de la fraction dispersée) comme montré dans les figures (b), (c) et (e). Les DTG sont systématiquement décalées vers la droite pour des viscosités apparentes élevées à cause de l'importance des forces cohésives. La viscosité de la phase aqueuse interne n'ayant pas d'influence sur la viscosité apparente de l'émulsion interne, les DTG des émulsions doubles dans ces cas sont très proches (figure (d)). Dans le cas de l'augmentation de la viscosité de la phase continue externe ( $\mu_c$ ), la DTG est fortement impactée puisque les pertes de charges (donc l'énergie dissipée) est plus élevée d'un côté, et l'ajout de glycérol comme épaississant réduit fortement la tension interfaciale (voir Tableau V.2).

Dans un but de comparaison, la Figure V.6 montre les DTG d'une émulsion simple et double préparées avec la même huile comparées à celle d'une émulsion double dont l'émulsion interne présente la même viscosité que celle de l'huile de l'émulsion simple. Les différentes émulsions sont préparées dans les mêmes conditions. Comme attendu, la viscosité apparente est le paramètre important pour la comparaison. Dans le cas où  $\mu_c = 1$  mPa.s, la DTG de la double émulsion est légèrement décalée vers les petites tailles par rapport à celle de l'émulsion simple (de même viscosité apparente). Cela peut s'expliquer par le caractère non-Newtonien de la phase dispersée de la double émulsion : pour des besoins de comparaison, la viscosité apparente est prise à un taux de cisaillement précis ( $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ ) alors que des taux de cisaillement plus élevés peuvent prévaloir dans le système. Ceci est d'autant plus vrai quand

l'énergie dissipée est très élevée comme dans le cas où  $\mu_c = 5$  mPa.s (Figure V.6 à droite) et où la différence entre les DTG est notable.

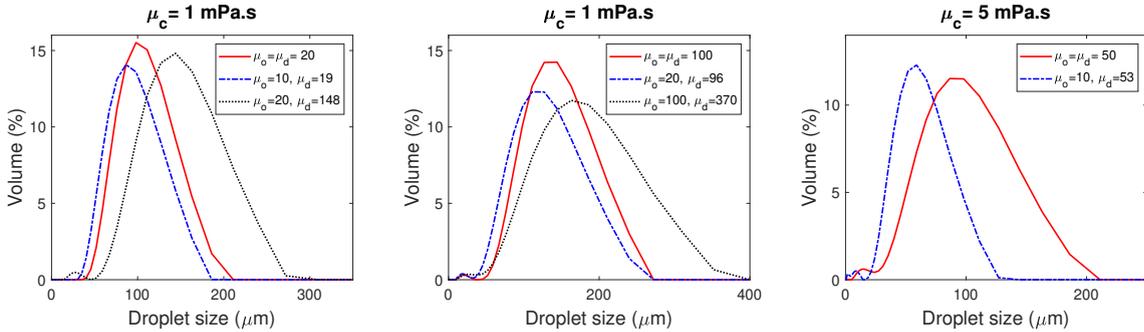


FIGURE V.6 – Comparaison de l'efficacité d'émulsification des mélangeurs statiques entre une huile (cas d'une émulsion simple) et une émulsion interne (cas d'une émulsion double).

## V.4 Aspects numériques

### V.4.1 Approche de modélisation

La première étape de l'émulsification double est la préparation d'une simple émulsion E/H (via l'utilisation d'un Ultra-Turrax). La modélisation de cette étape est largement décrite dans la littérature [22, 23] et ne sera donc pas considérée ici. La modélisation concerne de ce fait uniquement la deuxième étape comprenant la rupture des gouttes de l'émulsion interne dans les mélangeurs statiques. La modélisation de la préparation des émulsions doubles est très peu abordée dans la littérature [24, 25] et aucune étude ne concerne l'utilisation de mélangeurs statiques.

Dans notre cas, la deuxième étape d'émulsification peut être considérée comme une émulsification simple où la phase dispersée est déjà une émulsion [26]. Tout naturellement, les développements méthodologiques présentés dans le Chapitre IV sont exploités ici. Certaines hypothèses sont aussi toujours valables : uniquement la rupture est considérée comme mécanisme d'évolution de la DSD. La phase dispersée (l'émulsion interne) est considérée comme homogène, sans coalescence des gouttelettes internes (vérifiée expérimentalement) et le relargage durant la rupture est négligeable. L'équation de bilan de population pour la rupture des gouttes est donnée par :

$$\frac{\partial n(\mathbf{x}, v, t)}{\partial t} = \int_v^\infty b(v, v') S(\mathbf{x}, v') n(\mathbf{x}, v', t) dv' - S(\mathbf{x}, v) n(\mathbf{x}, v, t) \quad (\text{V.1})$$

où  $n(\mathbf{x}, v, t)$  est la densité en nombre des gouttes de la double émulsion à la position spatiale  $\mathbf{x}$  et  $S(\mathbf{x}, v)$  est le noyau de rupture.

Assumant une distribution uniforme de la densité en nombre des gouttes, la densité moyenne volumique  $\bar{n}(v, t)$  est donnée par [27] :

$$\bar{n}(v, t) = \frac{1}{V} \int_V n(\mathbf{x}, v, t) d\mathbf{x} \quad (\text{V.2})$$

où  $V$  est le volume du fluide dans les mélangeurs statiques.

En remplaçant l'équation V.2 dans V.1, on obtient :

$$\frac{\partial \bar{n}(v, t)}{\partial t} = \int_v^\infty b(v, v') \bar{n}(v', t) \frac{1}{V} \int_{\mathbf{x}} S(\mathbf{x}, v') d\mathbf{x} dv' - \bar{n}(v, t) \frac{1}{V} \int_{\mathbf{x}} S(\mathbf{x}, v) d\mathbf{x} \quad (\text{V.3})$$

À partir de l'équation V.3, on voit que l'unique dépendance spatiale est relative au noyau de rupture. Afin de prendre en compte la dépendance du noyau de rupture du taux de cisaillement local (puisque la phase dispersée est non Newtonienne), un noyau moyen volumique est formulé comme :

$$\bar{S}(v) = \frac{1}{V} \int_V S(\mathbf{x}, v) d\mathbf{x} = \int_0^\infty S(\dot{\gamma}, v) f(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \quad (\text{V.4})$$

où  $f(\dot{\gamma})$  est la fonction densité de probabilité du taux de cisaillement dans les mélangeurs, de telle sorte que  $f(\dot{\gamma})d\dot{\gamma}$  représente la fraction du fluide subissant un taux de cisaillement compris entre  $\dot{\gamma}$  et  $\dot{\gamma} + d\dot{\gamma}$

Comme rappelé auparavant, la phase dispersée se comporte comme un fluide rhéofluidifiant dont la viscosité apparente  $\mu_d$  peut être décrite par le modèle d'Ostwald-de Waele avec un maximum aux faibles cisaillements et un plateau à un cisaillement très élevé [28, 29] :

$$\mu_d = K\dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{V.5})$$

où  $K$  est un coefficient de consistance et  $m$  est l'indice du fluide. Ces paramètres sont identifiés à partir des profils de viscosité expérimentaux. D'autres modèles de viscosité tels que le modèle de Herschel-Bulkley ou le modèle de Carreau sont communément utilisés mais nécessitent la connaissance de la viscosité à des taux de cisaillement nul et infini, ce qui n'est pas le cas du modèle d'Ostwald-de Waele [30, 31].

Le noyau de rupture utilisé ici est celui de Coualoglou et Tavlarides [32] modifié pour prendre en compte l'effet de la viscosité locale de la phase dispersée et étendu au domaine dissipatif et qui s'écrit comme :

$$S(d, \dot{\gamma}) = \frac{C_1 \sqrt{\overline{u^2}(d)}}{d} \exp \left( -\frac{C_2 \sigma}{\rho_d \overline{u^2}(d)} - \frac{C_3 \mu_d(\dot{\gamma})}{\rho_d^{3/2} \rho_c^{-1/2} d \sqrt{\overline{u^2}(d)}} \right) \quad (\text{V.6})$$

Pour rappel,  $\overline{u^2}(d)$  est estimée à partir du modèle semi-empirique de Sawford et Hunt (1986) [33] via la seule connaissance du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente (calculée à partir de la mesure des pertes de charges, équation IV.2 du Chapitre IV). Concernant la distribution des tailles filles ( $b(v, v')$ ), une fonction Bêta est considérée comme dans le cas des émulsions simples.

La fraction dispersée étant faible ( $\phi_d = 1$  wt.%), l'écoulement dans les mélangeurs statiques peut être considéré monophasique. Ainsi, les simulations numériques de l'écoulement dans les mélangeurs discutées dans le Chapitre IV peuvent être pleinement exploitées. En effet, la fonction  $f(\dot{\gamma})$  n'est accessible que numériquement et elle est indispensable pour tenir compte

du taux de cisaillement local. L'intérêt du bilan de population homogène décrit dans cette section est de considérer la fonction densité de probabilité du taux de cisaillement dont dépend la viscosité de la phase dispersée et éviter ainsi un couplage direct CFD-PBM beaucoup plus coûteux en temps de calcul.

D'un point de vue numérique, la méthode des volumes finis est utilisée pour résoudre l'équation V.3. Une optimisation globale (minimisation au sens des moindres carrés) a servi à l'identification des paramètres du noyau de rupture (équation V.6).

#### V.4.2 Résultats et discussion

Dans un premier temps, le modèle d'Ostwald-de Waele pour les fluides rhéofluidifiants (équation V.5) est appliqué aux profils de viscosité des émulsions internes obtenus expérimentalement afin d'identifier les deux paramètres du modèle ( $K$  et  $m$ ). Quelques résultats sont montrés dans la Figure V.7.

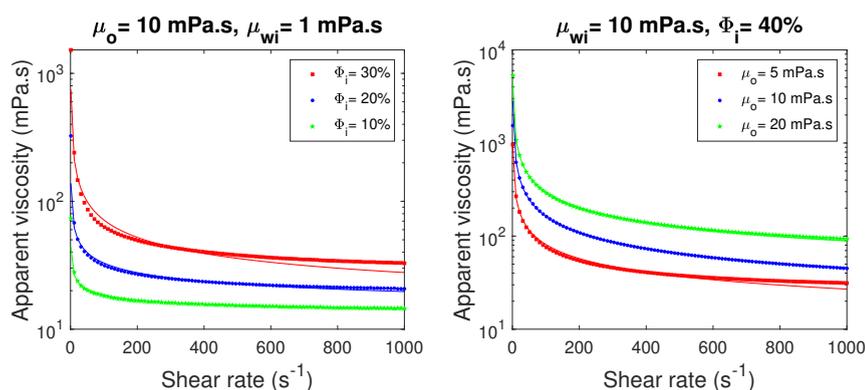


FIGURE V.7 – Viscosité apparente des émulsions internes : résultats expérimentaux (symboles) *versus* modèle d'Ostwald-de Waele (trait continu).

Le modèle d'Ostwald-de Waele permet de décrire fidèlement les différents profils de viscosité en fonction du taux de cisaillement. L'effet important de la fraction dispersée et de la viscosité de l'huile sont montrés sur la Figure V.7. Une légère sou-estimation de la viscosité apparaît dans certains cas à des taux de cisaillement élevés. Ce modèle, avec les paramètres adéquats pour chaque profil, permet d'estimer la viscosité à n'importe quel taux de cisaillement et éviterait des interpolations onéreuses en temps de calcul et des extrapolations incertaines pour  $\dot{\gamma} > 1000 \text{ s}^{-1}$ .

Dans un second temps, la fonction densité de probabilité du taux de cisaillement  $f(\dot{\gamma})$  est extraite des simulations numériques de l'écoulement dans les mélangeurs statiques. La Figure V.8 montre l'amplitude du taux de cisaillement à certaines positions adimensionnelles du deuxième mélangeur statique (à partir duquel l'écoulement devient permanent) pour 3 cas différents (expériences 15, 16 et 17 du Tableau V.2).

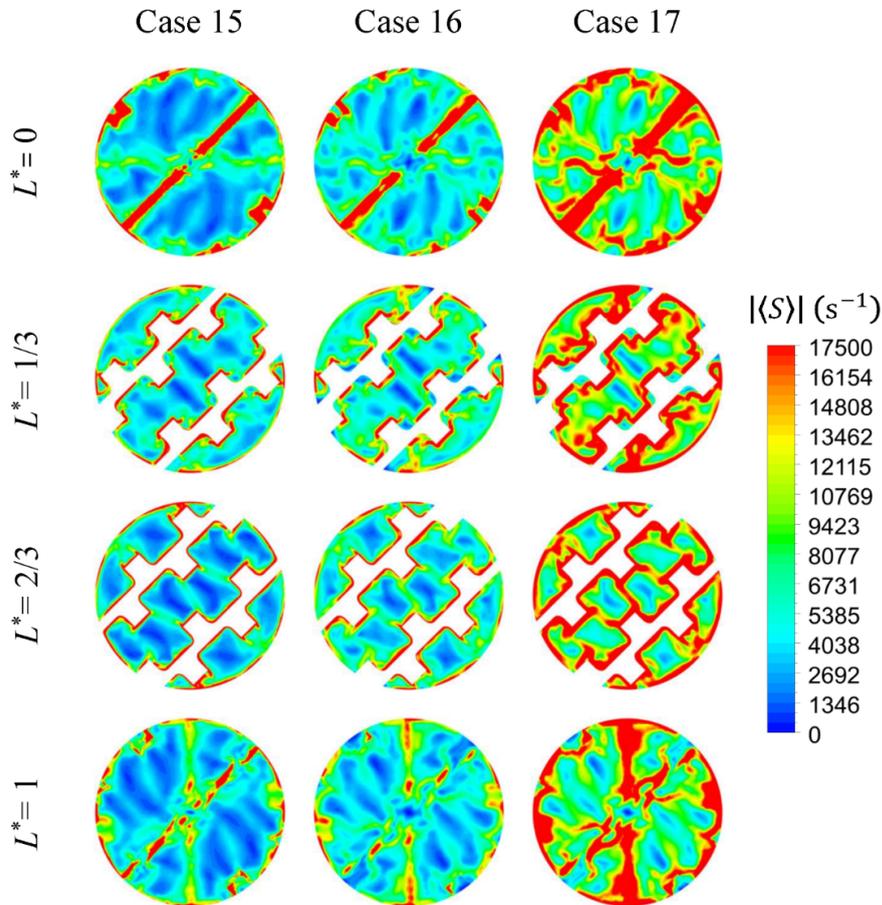


FIGURE V.8 – Distribution du taux de cisaillement à différentes positions adimensionnelles ( $L^*$ ) du deuxième élément SMX+ pour les trois expériences 15, 16 et 17 du Tableau V.2.

Comme les simulations numériques de l'écoulement sont monophasiques, les conditions opératoires montrées dans le Tableau V.2 se résument à trois cas différents en fonction de la viscosité de la phase continue ( $\mu_c = 1/5/10$  mPa.s avec  $Re_h = 1000/300/300$  respectivement). Avec l'augmentation de la viscosité de la phase continue, et afin de rester en régime turbulent, le débit (donc la vitesse) a été augmenté sensiblement. Cela se traduit par un cisaillement de plus en plus important (virement à la couleur rouge, signifiant les intensités les plus élevées, entre les expériences montrées dans la Figure V.8). Il est clair aussi que le cisaillement est systématiquement plus élevé proche des parois de la conduite et du mélangeur. Ceci était prévisible puisque les gradients de vitesse les plus élevés se retrouvent proches des parois immobiles.

L'accès au taux de cisaillement local via les simulations numériques permet d'extraire les fonctions densité de probabilité (PDF) de cette grandeur pour les trois cas d'intérêt. Il est à noter que cela peut se faire à partir des cellules du fluide traversant un seul élément SMX+

en régime permanent. Les résultats sont donnés dans la Figure V.9.

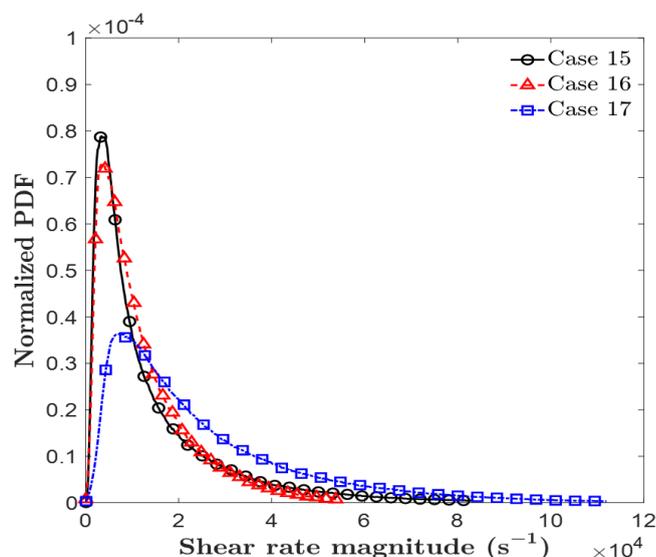


FIGURE V.9 – Fonctions densité de probabilité normalisées du taux de cisaillement dans différents cas extraites à partir de l'écoulement à travers le troisième élément SMX+.

Les différents profils donnés dans la Figure V.9 montrent que la PDF du taux de cisaillement suit une loi log-normale avec un amortissement dépendant des conditions opératoires. Pour les deux expériences 15 et 16, les deux profils sont très proches puisque la viscosité de la phase continue est augmentée pour l'expérience 16 tout en maintenant une vitesse proche de celle de l'expérience 15 (en abaissant le Reynolds hydraulique de 1000 pour l'expérience 15 à 300 pour l'expérience 16). En revanche, la PDF de l'expérience 17 est sensiblement décalée vers les cisaillements élevés puisque la vitesse dans ce cas est beaucoup plus élevée pour maintenir  $Re_h = 300$  pour les deux expériences 16 et 17.

En dernier lieu, la combinaison du modèle d'Ostwald-de Waele pour la viscosité en fonction du taux de cisaillement et la PDF de ce dernier à travers le noyau de rupture (équation V.6) aboutit aux prédictions des DTG des émulsions doubles en aval des mélangeurs statiques données dans la Figure V.10.

Malgré les différentes hypothèses simplificatrices et la complexité du système considéré, le modèle de bilan de population développé permet de prédire la DTG en aval des mélangeurs statiques avec, toutefois, une moins bonne qualité que dans le cas des émulsions simples (Chapitre IV). Une surestimation de la DTG est notable dans le cas où  $\mu_c > 1$  mPa.s, ce qui peut être dû au nombre limité d'expériences conduites dans ces conditions (donc moins de poids lors de l'optimisation des paramètres du modèle) et à la difficulté expérimentale inhérente à la mesure des tensions interfaciales très faibles avec une bonne précision. En effet, l'ajout de glycérol comme épaississant joue un rôle tensio-actif aussi et abaisse sensiblement l'énergie interfaciale [34].

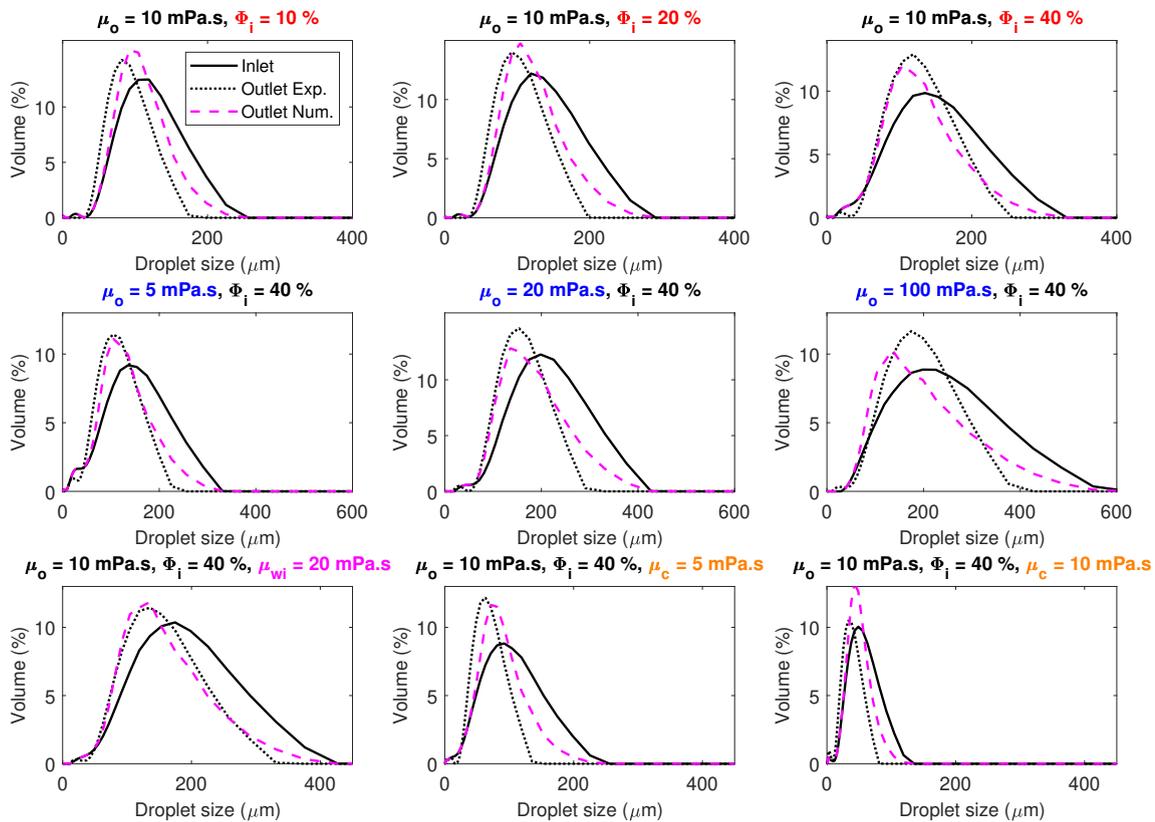


FIGURE V.10 – Comparaison entre les DTG expérimentales et celles prédites par le modèle en aval du procédé dans différents cas.

## V.5 Conclusions

Dans ce chapitre, l'émulsification double E/W/E en utilisant un procédé semi-continu est rapportée. La préparation se fait en deux étapes : dans la première, une émulsion inverse E/H avec une DTG fine est préparée via un procédé à haute énergie (Ultra-Turrax) en faisant varier les viscosités des deux phases et la fraction dispersée. Dans la deuxième étape, des mélangeurs statiques sont utilisés pour disperser l'émulsion interne dans une phase aqueuse pour former l'émulsion double.

L'analyse de l'émulsion interne montre un caractère rhéofluidifiant au-delà d'une fraction dispersée de 5 wt.%. Le profil de viscosité en fonction du taux de cisaillement est très bien décrit par le modèle d'Ostwald-de Waele. La dispersion de cette émulsion dans une phase aqueuse est assurée efficacement par les mélangeurs statiques. Des DTG monomodales sont obtenues avec un effet important de la viscosité de la phase dispersée et des conditions d'écoulement.

Une première approche de modélisation par les bilans de population de la rupture des gouttes dans les mélangeurs est proposée. La difficulté principale réside dans la dépendance entre la viscosité de la phase dispersée et le taux de cisaillement local. Pour tenir compte de cette dépendance, une reformulation du bilan de population en densité moyenne volumique est effectuée. Cette reformulation requiert la connaissance de la fonction densité de probabilité du

taux de cisaillement, extraite des simulations numériques de l'écoulement dans les mélangeurs statiques. Cela a permis de prédire les DTG en aval du procédé dans les différents cas considérés avec un temps de calcul comparable à celui des émulsions simples.

Il est à noter que le travail sur les doubles émulsions est relativement récent (à partir de 2022) et une ANR JCJC (dont je suis le coordinateur) est en cours concernant la préparation et la modélisation de ces systèmes complexes. Par extension de ce qui a été fait dans le cas des émulsions simples (Chapitre IV), l'utilisation de mousses métalliques à cellules ouvertes comme mélangeurs statiques serait intéressant à explorer. De même, une modélisation plus poussée en tenant compte d'une possible libération des gouttelettes internes lors de la rupture des gouttes dans les mélangeurs est en cours (thèse de R. Chakleh).

#### Pour plus de détails sur les résultats décrits dans ce chapitre :

[ACL36] N. Lebaz, K. Touma and N. Sheibat-Othman, *An original continuous process for double emulsions preparation using static mixers : Focus on the viscosity*, Colloids & Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 13, 2023, Pages 131984, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131984>

[ACL40] N. Lebaz, K. Touma, R. Chakleh, F. Azizi and N. Sheibat-Othman, *Modelling W/O/W double emulsions preparation in static mixers : accounting for the shear-thinning behaviour of the dispersed phase*, Chemical Engineering Research & Design, Volume 204, 2024, Pages 461-470, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.02.052>

[AS02] R. Chakleh, N. Lebaz, M. Kamaledine and N. Sheibat-Othman, *Monitoring of the formation of a single drop composed of an emulsion in a non-confined system*, Chemical Engineering Science, *submitted*.

## Bibliographie

- [1] Nissim Garti. Double emulsions — scope, limitations and new achievements. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 123-124 :233–246, May 1997.
- [2] Nico Leister and Heike P. Karbstein. Evaluating the Stability of Double Emulsions—A Review of the Measurement Techniques for the Systematic Investigation of Instability Mechanisms. Colloids and Interfaces, 4(1) :8, March 2020.
- [3] Shukai Ding, Christophe A. Serra, Thierry F. Vandamme, Wei Yu, and Nicolas Anton. Double emulsions prepared by two-step emulsification : History, state-of-the-art and perspective. Journal of Controlled Release, 295 :31–49, February 2019.
- [4] Margot Stasse, Eric Laurichesse, Magali Vandroux, Tiphaine Ribaut, Valérie Héroguez, and Véronique Schmitt. Cross-linking of double oil-in-water-in-oil emulsions : A new way for fragrance encapsulation with tunable sustained release. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 607 :125448, December 2020.
- [5] William Seifriz. Double reversal of oil emulsions occasioned by the same electrolyte. 29 :738–749, 1925.
- [6] Sachio Matsumoto, Yoshiko Kita, and Daizo Yonezawa. An attempt at preparing water-in-oil-in-water multiple-phase emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 57(2) :353–361, November 1976.

- [7] Gerald Muschiolik and Eric Dickinson. Double Emulsions Relevant to Food Systems : Preparation, Stability, and Applications. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 16(3) :532–555, 2017.
- [8] Yoshiaki Kawashima, Tomoaki Hino, Hirofumi Takeuchi, Toshiyuki Niwa, and Katsuhiko Horibe. Shear-induced phase inversion and size control of water/oil/water emulsion droplets with porous membrane. Journal of Colloid and Interface Science, 145(2) :512–523, September 1991.
- [9] Takayuki Ohwaki, Masahiro Nakamura, Hiroshi Ozawa, Yoshiaki Kawashima, Tomoaki Hino, Hirofumi Takeuchi, and Toshiyuki Niwa. Drug Release from the water-in-oil-in-water multiple emulsion in vitro. II. Effects of the addition of hydrophilic surfactants to the internal aqueous compartment on the release rate of secretin. Chemical and pharmaceutical bulletin, 41(4) :741–746, 1993.
- [10] R. Jiménez-Alvarado, C. I. Beristain, L. Medina-Torres, A. Román-Guerrero, and E. J. Vernon-Carter. Ferrous bisglycinate content and release in W1/O/W2 multiple emulsions stabilized by protein–polysaccharide complexes. Food Hydrocolloids, 23(8) :2425–2433, December 2009.
- [11] Jarrod A. Hanson, Connie B. Chang, Sara M. Graves, Zhibo Li, Thomas G. Mason, and Timothy J. Deming. Nanoscale double emulsions stabilized by single-component block copolypeptides. Nature, 455(7209) :85–88, September 2008.
- [12] R. Bernewitz, U. S. Schmidt, H. P. Schuchmann, and G. Guthausen. Structure of and diffusion in O/W/O double emulsions by CLSM and NMR—comparison with W/O/W. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 458 :10–18, September 2014.
- [13] Behnam Khadem, Maya Khellaf, and Nida Sheibat-Othman. Investigating swelling-breakdown in double emulsions. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 585 :124181, January 2020.
- [14] N. P. Aditya, Sheetal Aditya, Hanjoo Yang, Hye Won Kim, Sung Ook Park, and Sanghoon Ko. Co-delivery of hydrophobic curcumin and hydrophilic catechin by a water-in-oil-in-water double emulsion. Food Chemistry, 173 :7–13, April 2015.
- [15] Nauman Khalid, Isao Kobayashi, Marcos A. Neves, Kunihiko Uemura, Mitsutoshi Nakajima, and Hiroshi Nabetani. Monodisperse W/O/W emulsions encapsulating l-ascorbic acid : Insights on their formulation using microchannel emulsification and stability studies. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 458 :69–77, September 2014.
- [16] Rhutesh K. Shah, Ho Cheung Shum, Amy C. Rowat, Daeyeon Lee, Jeremy J. Agresti, Andrew S. Utada, Liang-Yin Chu, Jin-Woong Kim, Alberto Fernandez-Nieves, Carlos J. Martinez, and David A. Weitz. Designer emulsions using microfluidics. Materials Today, 11(4) :18–27, April 2008.
- [17] S. van der Graaf, C. G. P. H. Schroën, and R. M. Boom. Preparation of double emulsions by membrane emulsification—a review. Journal of Membrane Science, 251(1) :7–15, April 2005.
- [18] DaoTong Chong, XinShi Liu, HuaJie Ma, GuoYou Huang, Yu Long Han, XingYe Cui, JunJie Yan, and Feng Xu. Advances in fabricating double-emulsion droplets and their biomedical applications. Microfluidics and Nanofluidics, 19(5) :1071–1090, November 2015.
- [19] Noureddine Lebaz, Kristy Touma, and Nida Sheibat-Othman. An original continuous process for double emulsions preparation using static mixers : Focus on the viscosity. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 674 :131984, October 2023.
- [20] Rajinder Pal. Rheology of high internal phase ratio emulsions. Food Hydrocolloids, 20(7) :997–1005, October 2006.

- 
- [21] Rajinder Pal. Effect of droplet size on the rheology of emulsions. *AIChE Journal*, 42(11) :3181–3190, 1996.
- [22] Mariana Gallassi, Gabriel F.N. Gonçalves, Tálita Coffler Botti, Maria J.B. Moura, João N.E. Carneiro, and Márcio S. Carvalho. Numerical and experimental evaluation of droplet breakage of O/W emulsions in rotor-stator mixers. *Chemical Engineering Science*, 204 :270–286, August 2019.
- [23] Xinyi Li, Shuchun Zhao, Junheng Guo, Wei Li, and Jinli Zhang. Novel Rotor-Stator Assembly Promotes the Emulsification Performance in an Inline High-Shear Mixer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(13) :4722–4737, April 2022.
- [24] Tatiana Gallego-Lizon and E. Susana Pérez de Ortiz. Drop Sizes in Liquid Membrane Dispersions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(12) :5020–5028, December 2000.
- [25] Behnam Khadem and Nida Sheibat-Othman. Modeling of double emulsions using population balance equations. *Chemical Engineering Journal*, 366 :587–597, June 2019.
- [26] Anna Schuch, Philipp Deiters, Julius Henne, Karsten Köhler, and Heike P. Schuchmann. Production of W/O/W (water-in-oil-in-water) multiple emulsions : droplet breakup and release of water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 402 :157–164, July 2013.
- [27] Antonio Buffo, Jeremias De Bona, Marco Vanni, and Daniele L. Marchisio. Simplified volume-averaged models for liquid–liquid dispersions : Correct derivation and comparison with other approaches. *Chemical Engineering Science*, 153 :382–393, October 2016.
- [28] Madjid Meriem-Benziane, Sabah A. Abdul-Wahab, Mohamed Benaicha, and Mansour Belhadri. Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow. *Fuel*, 95 :97–107, May 2012.
- [29] Marco E. Rosti and Shu Takagi. Shear-thinning and shear-thickening emulsions in shear flows. *Physics of Fluids*, 33(8) :083319, August 2021.
- [30] Arend Dubbelboer, Jo J. M. Janssen, Hans Hoogland, Edwin Zondervan, and Jan Meuldijk. Pilot-scale production process for high internal phase emulsions : Experimentation and modeling. *Chemical Engineering Science*, 148 :32–43, July 2016.
- [31] Marco Ferrari, Gianluca Boccardo, Antonio Buffo, Marco Vanni, and Daniele L. Marchisio. CFD simulation of a high-shear mixer for food emulsion production. *Journal of Food Engineering*, 358 :111655, December 2023.
- [32] C. A. Coulaloglou and L. L. Tavlarides. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 32(11) :1289–1297, 1977.
- [33] B. L. Sawford and J. C. R. Hunt. Effects of turbulence structure, molecular diffusion and source size on scalar fluctuations in homogeneous turbulence. *Journal of Fluid Mechanics*, 165 :373–400, April 1986.
- [34] Ying Yang and David Julian McClements. Encapsulation of vitamin E in edible emulsions fabricated using a natural surfactant. *Food Hydrocolloids*, 30(2) :712–720, March 2013.



# Perspectives de recherche : apport des études multi-échelles

Chapitre

VI

Rien n'est plus dangereux qu'une  
idée quand on n'en a qu'une.

Paul Claudel

## Sommaire

---

<b>VI.1 Introduction</b> . . . . .	<b>127</b>
<b>VI.2 Aspects expérimentaux</b> . . . . .	<b>128</b>
VI.2.1 Systèmes fluide-fluide . . . . .	128
VI.2.2 Systèmes solide-liquide . . . . .	128
<b>VI.3 Aspects numériques</b> . . . . .	<b>129</b>
VI.3.1 Modélisation de la phase dispersée . . . . .	129
VI.3.2 Les couplages multi-physiques . . . . .	129
VI.3.3 <i>Quid de l'intelligence artificielle ?</i> . . . . .	130
<b>VI.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>130</b>

---

## VI.1 Introduction

Les systèmes dispersés (gaz/liquide/solide) sont de nature multi-échelle. De ce fait, le développement de procédés polyphasiques intensifiés requiert une connaissance fine du comportement des différentes phases et de leurs interactions. Les études à l'échelle de l'entité dispersée sont d'un grand intérêt. Elles permettent la compréhension et la quantification du rôle des différents paramètres (physico-chimiques, géométriques, opératoires) sur des systèmes simplifiés. D'un point de vue numérique, ce niveau de raffinement est nécessaire comme condition d'entrée pour le développement de modèles phénoménologiques transposables à grande échelle. Le passage à l'échelle du procédé est de plus en plus facilité par le développement d'outils de suivi en ligne performants (PAT : Process Analysis Technology) et d'outils d'exploitation des grandes masses de données générées via notamment l'intelligence artificielle (IA). Les perspectives de recherche développées ci-après s'inscrivent pleinement dans ces grands axes. L'objectif est d'apporter de la physique pour une représentation fine des phénomènes et

le développement de méthodologies numériques robustes et efficaces comme outil d'aide à la décision pour le design, l'optimisation et la conduite des procédés.

## VI.2 Aspects expérimentaux

### VI.2.1 Systèmes fluide-fluide

Comme décrit dans les Chapitres IV et V, l'analyse des systèmes liquide-liquide nécessite une exploration à l'échelle de la goutte. Ceci est particulièrement intéressant (et novateur) dans le cas des émulsions doubles. Dans cette optique, deux études à petite échelle sont en cours de développement (dans le cadre du projet ANR **DEPMod**). La première étude concerne le développement d'outils microfluidiques pour la visualisation de la formation et du comportement de gouttes uniques d'une émulsion dans des capillaires. La génération de gouttes calibrées en taille dans des conditions différentes pourrait être d'un grand intérêt pour l'étude du comportement de la phase dispersée interne (cinétique de libération, gonflement, ...). La deuxième étude concerne la génération de gouttes uniques d'émulsion dans un système non confiné, se rapprochant plus des conditions réelles. Le comportement non-Newtonien de l'émulsion est intéressant quant à la naissance, l'accroissement, le détachement et l'ascension de la goutte dans un milieu stagnant, de rhéologie contrôlée et contenant (ou non) des tensioactifs. À moyen terme, l'interaction entre deux gouttes pour l'étude de la coalescence est envisageable. Ces études à petite échelle seraient transposées à grande échelle via l'utilisation de mélangeurs statiques structurés et non structurés (mousses métalliques) et apporteraient de la connaissance pour la modélisation de la formation et de la stabilité de ces systèmes. De même, le passage à l'encapsulation de molécules d'intérêt pharmaceutique (avec l'équipe GEPHARM du **LAGEPP**) est prévu.

Pour les systèmes gaz-liquide, une approche similaire est déjà mise en œuvre dans les projets **IFPEN** et **CARBOaq** pour l'étude du transfert gaz-liquide (CO<sub>2</sub> dans l'eau) à l'échelle microfluidique et à l'échelle d'un réacteur à lit mobile [1].

### VI.2.2 Systèmes solide-liquide

Les différents travaux menés sur les systèmes liquide-liquide permettent des projections intéressantes pour l'étude de la cristallisation/précipitation de molécules d'intérêt. En effet, la phase dispersée liquide (goutte) peut être vue comme une multitude de petits réacteurs de volumes contrôlés. Ainsi, l'étude de la précipitation dans les gouttes dans un procédé continu (de type mélangeurs statiques) de génération des phases liquide et solide permet de s'affranchir de différentes limitations rencontrées dans les systèmes classiques (réacteurs agités). Ces limitations concernent la qualité de mélange, les niveaux de sursaturation et les interactions entre les particules solides formées. Comme décrit auparavant, une exploration à l'échelle microfluidique est d'un intérêt certain pour l'étude locale de la nucléation et de la croissance et l'apport du confinement spatial sur les cinétiques et la nature des phases polymorphiques.

L'intensification de cette opération pourrait passer aussi par un procédé membranaire pour la génération de la dispersion liquide-liquide. Cela permettrait un couplage intéressant avec la cristallisation membranaire, thématique en développement au niveau du laboratoire.

## VI.3 Aspects numériques

### VI.3.1 Modélisation de la phase dispersée

La modélisation de la phase dispersée passe par la formulation et la résolution de l'équation de bilan de population. Dans le Chapitre III, une méthode de résolution par la recherche directe de l'état stationnaire dans le cas d'une précipitation continue (nucléation, croissance et agglomération) est développée. Cette méthode est basée sur la formulation du problème d'agglomération comme un point fixe et l'introduction de méthodes d'accélération vectorielles. La suite immédiate de ce travail, dans un premier temps, est la généralisation de cette formulation à l'ensemble des mécanismes (la limitation à l'agglomération dans notre cas était issue de la structure lâche des agglomérats). La généralisation permettrait de viser un large éventail de procédés. Dans un second temps, la comparaison entre les solutions en régime stationnaire et dynamique en termes de temps de calcul/précision de la solution est indispensable.

Dans le cas de l'émulsification double, la phase dispersée externe est elle-même une dispersion. Lors de sa formation et durant son stockage/transport avant utilisation, les gouttelettes internes peuvent coalescer entre elles ou diffuser vers l'extérieur pour coalescer avec la phase externe. D'un point de vue fondamental, la dispersion externe peut être représentée par deux coordonnées internes à savoir la taille et la fraction dispersée. Ces deux coordonnées évoluent dans le temps et potentiellement dans l'espace. De ce fait, le développement d'un bilan de population à deux dimensions est intéressant. Les méthodes de résolution dans ce cas sont beaucoup moins développées que dans les cas classiques (à une dimension).

Pour les systèmes fluide-fluide, un détail intéressant (non abordé dans les chapitres précédents) qui mériterait une étude dédiée est la fonction de distribution des particules filles. En effet, cette fonction conditionne la répartition du volume d'une particule suite à sa rupture. Dans le cas d'une phase dispersée non-Newtonienne (viscosité fonction du cisaillement local), il n'est pas exclu que cette fonction dépende aussi du cisaillement local. Ce point n'est, pour le moment, pas abordé dans la littérature.

### VI.3.2 Les couplages multi-physiques

Comme évoqué précédemment, les couplages CFD-PBM sont extrêmement onéreux en termes de temps de calcul. La simulation de l'hydrodynamique passe généralement par des solveurs basés sur les méthodes des éléments finis et des volumes finis. Dans ces cas, les méthodes des moments (pour la résolution de l'équation de bilan de population) sont privilégiées. Le développement d'outils de simulation numérique basés sur la méthode de Boltzmann sur réseau couplée à des processeurs graphiques de plus en plus puissants préfigure une révolution dans

le domaine avec des simulations en quasi-temps réel [2]. Ce type de simulations, appliqué aux systèmes polyphasiques, reste à développer et à confronter avec les approches classiques pour en tirer le plus grand profit.

Dans le cas de particules solides en suspension, la méthode des éléments discrets pourrait jouer le rôle de simulateur et remplacer en partie les expérimentations difficiles à petite échelle. Cela servirait notamment à l'identification des noyaux de rupture/agglomération.

### VI.3.3 *Quid de l'intelligence artificielle ?*

Plus qu'un effet de mode passagère, l'émergence de l'intelligence artificielle (IA) ces dernières années aura un impact significatif sur l'industrie des procédés, à toutes les échelles (développement, optimisation, diagnostic, conduite et exploitation) [3]. En effet, la multiplication des capteurs (imagerie, spectroscopie, ...) génère des masses de données importantes qui nécessitent une gestion et une exploitation optimales. Les techniques d'apprentissage automatique (de type réseaux de neurones par exemple) permettent des traitements d'images efficaces et rapides pour accéder à la distribution de taille des particules en suspension pour ne citer que cette application particulière [4]. Par effet miroir, les simulations numériques lourdes (de type CFD) peuvent être optimisées et exploitées à bon escient pour l'extraction d'informations, la réduction de modèles et le changement d'échelle entre autres par des approches complètement basées sur la donnée [5-7].

Dans notre cas, et notamment pour les procédés de précipitation/cristallisation, l'accès en temps réel à la distribution de taille des particules est indispensable au développement de jumeaux numériques pour le contrôle de ces procédés. Cet axe, initié via le projet [ELTaCriB](#), reste à développer en collaboration avec l'équipe d'automatique du [LAGEPP](#).

## VI.4 Conclusion

Ce manuscrit retrace brièvement mes activités de recherche menées au [LAGEPP](#) sur les huit dernières années. Une esquisse de mes perspectives de recherche est élaborée dans la continuité de mes travaux précédents. L'accent est mis sur les approches multi-échelle pour l'étude des systèmes dispersés. Ces systèmes complexes où plusieurs phases coexistent et interagissent entre elles requièrent une compréhension approfondie des mécanismes opérant à l'échelle de l'entité dispersée et leur intégration (expérimentale et numérique) pour le développement de procédés continus à l'échelle supérieure.

Ces quelques perspectives constituent les briques élémentaires dans le processus de développement de procédés intensifiés aux applications multiples. Il reste à tirer profit de l'environnement pluridisciplinaire du [LAGEPP](#) pour l'exploration de domaines plus applicatifs (génie pharmaceutique) ou plus fondamentaux (automatique et contrôle) qui constituent une continuité logique des travaux décrits dans ce manuscrit.

---

## Bibliographie

- [1] Maïté Michaud, Frédéric Bornette, Eduard Rautu, Shahaji H. More, Miguel Leonardo Martinez Mendez, Loïc Jierry, and David Edouard. Unprecedented continuous elastic foam-bed reactor for CO<sub>2</sub> capture. Chemical Engineering Journal, 452 :138604, January 2023.
- [2] John A. Thomas, Brian DeVincentis, Johannes Wutz, and Francesco Ricci. Predicting the diameters of droplets produced in turbulent liquid–liquid dispersion. AIChE Journal, 68(7) :e17667, 2022.
- [3] Shengli Jiang and Victor M. Zavala. Convolutional neural nets in chemical engineering : Foundations, computations, and applications. AIChE Journal, 67(9) :e17282, 2021.
- [4] P. Swapna Reddy and Praveen Kumar Ghodke. Image Analysis Using Artificial Intelligence in Chemical Engineering Processes : Current Trends and Future Directions. In Image Processing and Intelligent Computing Systems. CRC Press, 2023.
- [5] Bo Wang and Jingtao Wang. Application of Artificial Intelligence in Computational Fluid Dynamics. Industrial & Engineering Chemistry Research, 60(7) :2772–2790, February 2021.
- [6] Steeven Janny, Aurélien Béneteau, Madiha Nadri, Julie Digne, Nicolas Thome, and Christian Wolf. Eagle : Large-Scale Learning of Turbulent Fluid Dynamics with Mesh Transformers, March 2023.
- [7] Dimitris Drikakis and Filippos Sofos. Can Artificial Intelligence Accelerate Fluid Mechanics Research ? Fluids, 8(7) :212, July 2023.



## Sommaire

A.1	BQR Accueil [2016-2017]	133
A.2	Projet Européen ModLife [2016-2019]	134
A.3	Projet PEPS ELTaCriB [2017-2018]	134
A.4	Thèse MESR [2017-2020]	135
A.5	Thèse CEA [2019-2022]	135
A.6	Projet Européen HyCon [2020-2023]	136
A.7	ANR JCJC ICARE [2021-2022]	136
A.8	Projet ICL DEmulMod [2021-2022]	137
A.9	R&D Booster ReSol [2021-2024]	137
A.10	Thèse MESR [2022-2025]	138
A.11	Projet CARNOT CARBOaq [2023-2025]	138
A.12	Projet ANR JCJC DEPMod [2022-2026]	139
A.13	Thèse CIFRE Sanofi [2023-2026]	139
A.14	Thèse IFPEN [2023-2026]	140

## A.1 BQR Accueil [2016-2017]

*Titre* : Modélisation multi-échelle d'un procédé d'émulsification

*Porteur* : N. Lebaz

*Collaborateur* : N. Othman

*Budget* : 10 k€

*Production scientifique* : [ACL06], [ACL08], [CI09], [CI10]

Ce projet d'accueil au LAGEPP portait sur l'étude numérique et expérimentale du procédé d'émulsification. L'objectif est de pousser la compréhension de la phénoménologie des interactions fluide-fluide à différentes échelles et de proposer une modélisation adéquate : multi-échelle, flexible et numériquement robuste. Le projet comporte deux parties : la mise en place d'une cellule transparente pour générer d'une façon contrôlée des gouttes d'huile dans une solution aqueuse au repos et pouvoir filmer la formation de ces gouttes et éventuellement leur coalescence. Dans un second temps, l'émulsification est intensifiée par l'utilisation de mélangeurs statiques de type SMX+ (Sulzer) pour une production en continu. Au volet expérimental s'adjoint un volet numérique relatif à la prédiction des propriétés de l'émulsion

en aval du système.

## A.2 Projet Européen ModLife [2016-2019]

*Titre* : Advancing Modeling for Process-Product Innovation, Optimisation, Monitoring and Control in Life Science Industries

*Porteur* : Gürkan Sin (DTU Danemark)

*Collaborateur* : N. Othman (PI-LAGEPP)

*Partenaires Académiques* : Danmarks Tekniske Universitet (DTU : coordinateur), Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL), University of Strathclyde (USTRATH), Imperial college London, Aachen University (RWTH)

*Partenaires Industrielles* : Bayer, Alfa Laval, Unilever, Janssen pharmaceuticals, S-PACT, Art Photonics

*Budget* : 300 k€

*Production scientifique* : [ACL31], [CI08], [JS06]

Ce projet européen a permis le financement de la thèse de Tanmoy K. Deb. L'objectif de la thèse était la modélisation des suspensions liquide-liquide et solide-liquide via le formalisme des bilans de population. En effet, les conditions de préparation et de stockage de ces suspensions utilisées notamment dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique affectent leurs propriétés. La première partie de la thèse concernait la modélisation du phénomène de crémage des émulsions lors de leur stockage/transport en fonction de leurs propriétés initiales. La deuxième partie portait sur la modélisation de l'agrégation d'une nanosuspension d'un principe actif pharmaceutique. Une étude de sensibilité du modèle a été en plus mise en place. Durant cette thèse, nous avons collaboré avec Aachen University (RWTH), Danmarks Tekniske Universitet (DTU) et les sociétés S-PACT (Allemagne) et Janssen Pharmaceuticals (Belgique).

## A.3 Projet PEPS ELTaCriB [2017-2018]

*Titre* : Algorithme d'estimation pour une EDP hyperbolique décrivant un procédé de cristallisation

*Porteur* : V. Andrieu

*Collaborateurs* : N. Othman, E. Gagnière et U. Serres

*Budget* : 15 k€

*Production scientifique* : [ACL10], [CI15], [CN06], [JS07]

Ce projet est une collaboration entre les équipes d'automatique et de génie des procédés du LAGEPP. Il s'intéressait à l'estimation en ligne de la distribution de taille des cristaux (DTC) dans un cristalliseur fermé via le développement d'un capteur logiciel basé sur la connaissance de la température et de la concentration en soluté à chaque instant dans le réacteur. Ce projet a permis le financement d'un stage Ingénieur (Lucas Brivadis).

## A.4 Thèse MESR [2017-2020]

*Titre* : Polymères pH-sensibles : caractérisation et précipitation en milieu aqueux

*Doctorant* : Fabrice Ofridam

*Collaborateurs* : E. Gagnière, A. Elaissari et D. Mangin

*Production scientifique* : [ACL09], [ACL12], [ACL22], [ACL23], [CL01], [CI13], [ACN02], [CN07], [CN04]

Les matériaux stimulables sont largement répandus et utilisés notamment comme vecteurs thérapeutiques dans l'industrie pharmaceutique. Dans le cadre d'un contrat doctoral de l'école doctorale de Chimie de Lyon, Fabrice Ofridam a été recruté en thèse au LAGEPP pour travailler sur la précipitation et la caractérisation de polymères pH-sensibles en milieux aqueux. L'objectif de la thèse est la caractérisation complète de deux polymères sensibles au pH (Eudragit L100 et Eudragit E100) et leurs interactions en présence de polymères secondaires/tensioactifs en milieu aqueux. La thèse est soutenue le 02 Décembre 2020.

## A.5 Thèse CEA [2019-2022]

*Titre* : Modélisation des opérations de précipitation dans le cycle du combustible nucléaire : couplage chimie – turbulence

*Doctorant* : Cristian Camilo Ruiz Vasquez

*Collaborateurs* : M. Bertrand, I. Ramière et D. Mangin

*Partenaire* : CEA Marcoule

*Production scientifique* : [ACL34], [ACL27], [CI24],[CI16], [CI14], [CN08], [CN05], [JS08]

Dans le cadre d'une collaboration avec le CEA Marcoule, Camilo C. Ruiz Vasquez a été recruté en thèse pour travailler sur le couplage chimie-turbulence pour la modélisation de la précipitation des oxalates en réacteur à effet vortex. L'objectif de la thèse est le développement d'un modèle de bilan de population décrivant la précipitation des actinides dans un réacteur continu à effet vortex. L'originalité du travail est le découpage du réacteur en zones homogènes d'un point de vue hydrodynamique et le transport de la population de particules à travers les différents compartiments afin de s'affranchir du couplage classique

CFD-bilan de population, très coûteux en temps de calcul. De plus, la thèse a permis le développement d'une nouvelle méthode de résolution de l'équation de bilan de population (nucléation, croissance, agrégation) directement à l'état stationnaire via l'introduction de méthodes d'accélération de la convergence. La thèse est soutenue le 08 Juillet 2022.

## A.6 Projet Européen HyCon [2020-2023]

*Titre* : Catalytic Direct Hydrothermal Conversion of Lignites to Liquid Fuels and Value-added Chemicals

*Porteur* : Glowny Instytut Gornictwa (Poland)

*Collaborateur* : M. Tayakout-Fayolle (PI-LAGEPP)

*Partenaires Académiques* : Glowny Instytut Gornictwa (Poland : Coordinator), Imperial College of Science Technology and Medecine (United Kingdom), Technische Universitaet Bergakademie Freiberg (Germany), IRCE Lyon (France), Centro De Investigaciones Energeticas, Medioambientales y Technologicas CIEMAT (Spain)

*Partenaires Industrielles* : PGE Gornictwo i Energytica Konwencjonalna Spolka Akacyjna (Poland), Ellinika Petrelaia AE (Greece)

*Budget* : 200 k€

*Production scientifique* : [ACL43], [ACL44]

Ce projet, d'un montant total de près de 2 M€, regroupe 8 partenaires européens et s'intéresse à l'hydroconversion du lignite et de la biomasse (déchets forestiers et agricoles et boues de stations d'épuration des eaux usées). J'étais responsable avec M. Tayakout-Fayolle du Work-Package relatif à la modélisation cinétique du procédé de conversion. C'est dans ce cadre que la post-doctorante Barbara Browning est recrutée pour une durée totale de 18 mois à partir de Février 2022. Ce travail s'est fait en étroite collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement (IRCE) de Lyon où la partie expérimentale est réalisée.

## A.7 ANR JCJC ICARE [2021-2022]

*Titre* : Modélisation d'un procédé de cristallisation par membrane : Couplage hydrodynamique – bilan de population

*Porteur* : E. Chabanon

*Production scientifique* : [CN09]

Ce projet est porté par Elodie Chabanon (MCU-Lyon1) et s'intéresse au développement de contacteurs membranaires innovants pour la cristallisation. J'ai co-encadré avec E. Chabanon Adithya Ramanatan Krishnan (post-doctorant, Avril-Décembre 2021) dont le

travail avait pour objectif le développement d'un modèle mathématique qui intègre l'interaction locale entre l'hydrodynamique et la phase dispersée dans un procédé de cristallisation membranaire. L'intérêt du modèle réside dans la prédiction des caractéristiques finales des cristaux produits fortement dépendantes de l'écoulement d'une part et du transfert de matière à travers la membrane dense d'autre part. Ce travail était purement numérique et s'appuyait sur les résultats d'une thèse expérimentale financée par le même projet.

## A.8 **Projet ICL DEmulMod [2021-2022]**

*Titre* : Préparation et stabilité des émulsions doubles : suivi, caractérisation et modélisation

*Porteurs* : N. Lebaz (LAGEPP) & O. Boyron (CP2M)

*Collaborateur* : N. Othman

*Budget* : 8 k€

*Production scientifique* : [ACL40], [ACL36], [CI17], [CN10]

L'Institut de Chimie de Lyon (ICL) lance un appel à projets annuel pour des projets de partenariat entre deux laboratoires membres. Le projet DEmulMod est financé par l'ICL et regroupe le LAGEPP et le laboratoire de Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M). Il porte sur la formation et la stabilité des émulsions doubles préparées par des mélangeurs statiques. Différentes techniques sont mises en place pour l'étude de la stabilité dans le temps de ces émulsions (turbidimétrie, spectroscopie Raman). Le projet a permis le financement du stage M2 de Kristy Touma.

## A.9 **R&D Booster ReSol [2021-2024]**

*Titre* : Recyclage du PVC par solubilisation-précipitation

*Porteur* : Polyloop (start-up)

*Collaborateur* : A. Elaissari

*Partenaire* : Institut des Sciences Analytiques de Lyon (ISA), Polyloop, Chomarat (société de textiles techniques)

*Budget* : 100 k€

*Production scientifique* : [ACL38]

La start-up Polyloop s'intéresse au recyclage des déchets plastiques (principalement le PVC) sur leur lieu de génération grâce à de petites unités modulaires. Un des verrous rencontrés est que le PVC recyclé n'a pas les bonnes propriétés pour sa réutilisation. Polyloop associé à Chomarat – entreprise activant dans le secteur des matériaux composites et des textiles

techniques et donc génératrice de déchets contenant partiellement du PVC - se sont naturellement rapprochées du LAGEPP et de l'ISA (Institut des Sciences Analytiques) afin d'optimiser le procédé de recyclage et le projet RESOL en réponse à l'appel à projets de la Région Auvergne Rhône-Alpes est donc monté pour un coût total de 600 k€. Deux post-doctorants (Maya Khellaf et Zouhair Aït Touchente) ont travaillé sur le projet (sur 2 ans). L'objectif était d'optimiser le procédé de précipitation du PVC afin de maîtriser la taille des particules de PVC recyclé. La taille étant une propriété très importante avant réincorporation partielle du PVC recyclé dans les formulations en amont.

## A.10 Thèse MESR [2022-2025]

*Titre* : Modélisation par bilan de population du procédé d'émulsification : identification paramétrique et analyse d'incertitude

*Doctorante* : Kristy Touma

*Collaboratrice* : N. Othman

*Production scientifique* : [AS01], [ACL41], [ACL40], [ACL36], [CI23], [CI22], [CI20], [CI19], [CN10], [JS12], [JS11], [JS10]

Lors de la modélisation de la préparation des émulsions, le formalisme des bilans de population est largement plébiscité comme une approche efficace qui permet de rendre compte des mécanismes opérant à l'échelle de la goutte et de les intégrer à l'échelle du procédé donnant ainsi accès à l'évolution dynamique des propriétés de la phase dispersée. Néanmoins, comme tout modèle, plusieurs constantes relatives aux phénomènes explorés restent systématiquement à identifier. Cette identification est généralement globale et se base sur des données expérimentales obtenues dans des régimes/conditions différentes. Kristy Touma (doctorante sur ce projet) s'intéresse à l'identifiabilité de ces paramètres et à l'analyse de l'incertitude des modèles.

## A.11 Projet CARNOT CARBOaq [2023-2025]

*Titre* : Carbonatation des gravats de béton basée sur le captage en solution aqueuse des émissions de CO<sub>2</sub> par un procédé continu éco-responsable

*Porteur* : D. Edouard (CP2M)

*Collaborateurs* : E. Gagnière, E. Chabanon

*Partenaire* : Laboratoire Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M), Vicat (groupe cimentier)

*Budget* : 200 k€

*Production scientifique* : [JS12]

Le projet CARBOaq vise le développement d'un procédé continu et original pour le captage et la précipitation du CO<sub>2</sub> en sels de carbonates. Le procédé proposé couple une technologie innovante pour assurer l'intensification du transfert du gaz à l'eau et une intégration originale des fonctions de dissolution et de précipitation des sels de carbonate en flux continu. Plus précisément, ce projet vise le développement et l'optimisation d'un réacteur de précipitation dynamique gaz-liquide-solide en flux continu pour une application dans le domaine du captage/transformation du CO<sub>2</sub>. CARBOaq ambitionne une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> à la sortie de sites de production (type cimenterie) grâce à la valorisation de déchets (type gravats de béton) qui jouent ici le rôle de matrice poreuse chargée en éléments d'intérêt (calcium). Le projet réunit 3 partenaires : le LAGEPP, le CP2M et le groupe cimentier Vicat. Amine Bourouina (post-doctorant) a travaillé sur la partie dissolution des gravats de béton.

## A.12 **Projet ANR JCJC DEPMod [2022-2026]**

*Titre* : Procédés multiéchelle continus d'émulsification double : suivi et modélisation

*Porteur* : N. Lebaz

*Collaborateurs* : N. Othman, Y. Chevalier et G. Lollo

*Budget* : 287 k€

*Production scientifique* : [AS02], [ACL41], [ACL40], [ACL36], [CI19], [CN10],

Ce projet ANR s'intéresse à l'émulsification double en systèmes continus à la fois d'un point de vue expérimental et numérique. Les émulsions doubles intéressent particulièrement les industries pharmaceutique et alimentaire (encapsulation de principes actifs, formulation de recettes diététiques, ...). Néanmoins, leur préparation se fait généralement en systèmes fermés, énergivores et chronophages. L'objectif du projet est d'explorer deux voies distinctes de préparation en continu à deux échelles différentes : la microfluidique pour mieux comprendre les mécanismes de formation à l'échelle de la goutte et les mélangeurs statiques pour une intensification de la production. Différents outils de caractérisation seront mis en œuvre afin de développer et de valider la partie modélisation et une application pharmaceutique est prévue. Ce projet, que je coordonne, réunit deux équipes du LAGEPP à savoir ProDis (Procédés des Milieux Dispersés) et GePharm (Génie Pharmacotechnique). La thèse de Ranim Chakleh est réalisée dans le cadre de ce projet.

## A.13 **Thèse CIFRE Sanofi [2023-2026]**

*Titre* : Étude et modélisation des procédés de formation de LNP-mRNA

*Doctorante* : Laurine Hourdel

*Collaborateurs* : C. Cogné, S. Briançon

*Financement* : Sanofi

*Production scientifique* : [CI23], [CN11]

Cette thèse Cifre est financée par Sanofi. Elle s'intéresse à la production de LNP (Lipid NanoParticles) pour l'encapsulation d'ARNm. Le procédé de préparation repose sur le mélange d'une phase aqueuse et d'une phase organique contenant des lipides. Les propriétés des LNP sont fortement dépendantes des conditions opératoires et l'ARNm est excessivement cher pour envisager des batteries de tests. L'objectif de la thèse est le développement de modèles (CFD + bilan de population) afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du mélange, d'optimiser le procédé et de sécuriser le changement d'échelle.

#### A.14 Thèse IFPEN [2023-2026]

*Titre* : Solvants précipitants pour le captage du CO<sub>2</sub> : compréhension des mécanismes et cinétique des réactions de précipitation

*Doctorante* : Maëlle Nisolle

*Collaborateurs* : M. Tayakout, E. Gagnière

*Financement* : IFPEN

La thèse s'intéresse à l'étude d'un procédé de capture de CO<sub>2</sub> basé un système précipitant. En effet, les technologies employant des systèmes précipitant permettraient de déployer un nouveau levier et d'accéder à certains avantages par rapport aux technologies classiques mettant en œuvre des solvants aqueux aux amines, comme une toxicité limitée et un plus faible potentiel de corrosion par exemple. Cependant, ces systèmes sont encore peu caractérisés à ce jour et nécessitent de plus profondes investigations afin d'appréhender l'impact des paramètres clés sur les performances de captage. La thèse se propose de déterminer dans un premier temps les formulations à haut potentiel à travers une étude locale (microfluidique) avant une transposition à l'échelle d'un réacteur de laboratoire.

## Sommaire

---

<b>B.1</b>	<b>Articles soumis dans des revues à comité de lecture</b>	<b>141</b>
<b>B.2</b>	<b>Articles publiés dans des revues à comité de lecture</b>	<b>141</b>
<b>B.3</b>	<b>Chapitres de livres</b>	<b>146</b>
<b>B.4</b>	<b>Communications dans des conférences internationales</b>	<b>146</b>
<b>B.5</b>	<b>Actes de conférences nationales</b>	<b>148</b>
<b>B.6</b>	<b>Communications dans des conférences nationales</b>	<b>149</b>
<b>B.7</b>	<b>Communications dans des journées scientifiques</b>	<b>149</b>

---

### B.1 Articles soumis dans des revues à comité de lecture

[AS02] R. Chakleh, **N. Lebaz**, M. Kamaledine and N. Sheibat-Othman, *Monitoring of the formation of a single drop composed of an emulsion in a non-confined system*, Chemical Engineering Science, *submitted*.

[AS01] K. Touma, **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *Centrifugal creaming of concentrated oil-in-water emulsions : experimental investigation and modelling*, Chemical Engineering Research & Design, *under review*.

### B.2 Articles publiés dans des revues à comité de lecture

[ACL44] B. Browning, N. Batalha, **N. Lebaz**, C. Geantet and M. Tayakout, *Hydrotreatment of Sewage Sludge Derived Hydrothermal Liquefaction Biocrude. Part II : Kinetic Model*, Energy & Fuels, *in press*.

[ACL43] B. Browning, N. Batalha, M. Costa Gomez, D. Laurenti, **N. Lebaz**, C. Geantet and M. Tayakout, *Hydrotreatment of Sewage Sludge Derived Hydrothermal Liquefaction Biocrude. Part I : Experimental*, Energy & Fuels, *in press*.

[ACL42] P. Suwannin, D. Polpanich, **N. Lebaz**, K. Saimuang, J. Jindakaew, K. Jangpatarapongsa and A. Elaissari, *Pathogenic Leptospira Detection in Environmental Contaminant Water Sources by Highly Performance Antibody Absorption Polystyrene Agglutinating Particles*, Particles & Particle Systems Characterization, *in press*.

- [ACL41] **N. Lebaz**, K. Touma, Y. Guedda, R. Philippe and N. Sheibat-Othman, *Continuous turbulent liquid-liquid emulsification using open-cell solid foams : experimental investigation and modelling*, Chemical Engineering and Processing : Process Intensification, Volume 199, 2024, Pages 109770, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109770>
- [ACL40] **N. Lebaz**, K. Touma, R. Chakleh, F. Azizi and N. Sheibat-Othman, *Modelling W/O/W double emulsions preparation in static mixers : accounting for the shear-thinning behaviour of the dispersed phase*, Chemical Engineering Research & Design, Volume 204, 2024, Pages 461-470, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.02.052>
- [ACL39] J. Jindakaew, C. Kaewsaneha, P. Opaprakasit, C. Ratanatawanate, **N. Lebaz**, P. Suwannin, N. Zine and A. Elaissari, *Rapid and Facile Detection of PBTC Antiscalant Using Functionalized Polystyrene Nanoparticles and Latex Agglutination*, Colloids & Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 34, 2024, Pages 133108, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.133108>
- [ACL38] Z. Ait-Touchente, M. Khellaf, G. Raffin, **N. Lebaz** and A. Elaissari, *Recent Advances in Polyvinyl Chloride (PVC) Recycling*, Polymers for Advanced Technologies, Volume 34, 2024, Pages e6228, <https://doi.org/10.1002/pat.6228>
- [ACL37] E. Elkalla, S. Khizar, **N. Lebaz**, M. Hangouet, G. Raffin, N. Zine and A. Elaissari, *Synthesis and Characterization of Silica-Coated Magnetic Oil-in-Water (O/W) Emulsion*, Emergent Materials, Volume 6, 2023, Pages 2027-2039, <https://doi.org/10.1007/s42247-023-00563-3>
- [ACL36] **N. Lebaz**, K. Touma and N. Sheibat-Othman, *An original continuous process for double emulsions preparation using static mixers : Focus on the viscosity*, Colloids & Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 13, 2023, Pages 131984, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131984>
- [ACL35] Z. Ait-Touchente, N. Zine, N. Jaffrezic-Renault, A. Errachid, **N. Lebaz**, and A. Elaissari, *Exploring the Versatility of Microemulsions in Cutaneous Drug Delivery : Opportunities and Challenges*, Nanomaterials, Volume 13(10), 2023, Pages 1688, <https://doi.org/10.3390/nano13101688>
- [ACL34] C.C. Ruiz Vasquez, **N. Lebaz**, I. Ramière, S. Lalleman, D. Mangin and M. Bertrand, *Steady state population balance modelling of precipitation processes : nucleation, growth and size-dependent agglomeration*, Journal of Crystal Growth, Volume 616, 2023, Pages 127258, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127258>
- [ACL33] E. Elkalla, S. Khizar, M. Tarhini, A. Elaissari, **N. Lebaz**, N. Zine, N. Jaffrezic-Renault and A. Errachid, *Core-shell Micro/Nanocapsules : From Encapsulation to Applications*, Journal of Microencapsulation, Volume 188, 2023, Pages 645-654, <https://doi.org/10.1080/02652048.2023.2178538>

- [ACL32] **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *Population balance modelling of a continuous static mixer-based emulsification process*, Chemical Engineering Research & Design, Volume 188, 2022, Pages 645-654, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.022>
- [ACL31] T.K. Deb, **N. Lebaz**, M. Ozdimir, R. Govoreanu, G. Sin and N. Sheibat-Othman, *Monitoring and modeling of creaming in oil-in-water emulsions*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 61, 2022, Pages 4638-4647, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04722>
- [ACL30] A. Ouarga, **N. Lebaz**, M. Tarhini, A. Barroug, H. Ben Youcef and A. Elaissari, *Towards smart self-healing coatings : Advances in micro/nano-encapsulation processes as carriers for anti-corrosion coatings development*, Journal of Molecular Liquids, Volume 354, 2022, Pages 1-17, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118862>
- [ACL29] F. Azizi, W Abou-Hweij, **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *A numerical evaluation of flows through an SMX-Plus mixer*, Chemical Engineering Research & Design, Volume 178, 2022, Pages 382-394, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.12.030>
- [ACL28] **N. Lebaz**, F. Azizi and N. Sheibat-Othman, *Modelling droplet breakage in continuous emulsification using static mixers in the framework of entire spectrum of turbulent energy*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 61, 2022, Pages 541-553, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03529>
- [ACL27] C.C. Ruiz Vasquez, **N. Lebaz**, I. Ramière, S. Lalleman, D. Mangin and M. Bertrand, *Fixed point convergence and acceleration for steady state population balance modelling of precipitation processes : application to neodymium oxalate*, Chemical Engineering Research & Design, Volume 174, 2022, Pages 767-777, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.030>
- [ACL26] K. Thananukul, C. Kaewsaneha, P. Opaprakasit, **N. Lebaz**, A. Errachid and A. Elaissari, *Smart gating porous particles as new carriers for drug delivery*, Advanced Drug Delivery Reviews, Volume 174, 2021, Pages 425-446, <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.04.023>
- [ACL25] A. Khalid, A. Rehman, N. Ahmed, I. Chaudhery, M. Tarhini, **N. Lebaz** and A. Elaissari, *Polysaccharide chemistry in drug delivery, endocrinology, and vaccines*, Chemistry : A European Journal, Volume 32, 2021, Pages 1455-1484, <https://doi.org/10.1002/chem.202100204>
- [ACL24] F. Javed, M.A. Abbas, M.I. Asad, N. Ahmed, N. Naseer, H. Saleem, A. Errachid, **N. Lebaz**, A. Elaissari and N.M. Ahmad, *Gd<sup>3+</sup> Doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Drug Delivery and Magnetic Resonance Imaging*, Magnetochemistry, Volume 7(4), 2021, Pages 1-16. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7040047>
- [ACL23] F. Ofridam, M. Tarhini, **N. Lebaz**, E. Gagnière, D. Mangin and A. Elaissari, *pH-sensitive polymers : classification and some fine potential applications*, Polymers for

Advanced Technologies, Volume 32, 2021, Pages 1455-1484, <https://doi.org/10.1002/pat.5230>

[ACL22] F. Ofridam, **N. Lebaz**, E. Gagnière, D. Mangin and A. Elaissari, *Polymethylmethacrylate derivatives Eudragit E100 and L100 : interactions and complexation with surfactants*, Polymers for Advanced Technologies, Volume 32, 2021, Pages 379-390, <https://doi.org/10.1002/pat.5093>

[ACL21] S. Khizar, N. Ahmad, N. Ahmed, S. Manzoor, A. Khan, M.K. Lima-Tenorio, **N. Lebaz** and A. Elaissari, *Aminodextran Coated  $CoFe_2O_4$  Nanoparticles for Combined Magnetic Resonance Imaging and Hyperthermia*, Nanomaterials, Volume 10(11), 2020, Pages 1-16. <https://doi.org/10.3390/nano10112182>

[ACL20] S. Bashir, N. Zafar, **N. Lebaz**, M. Asif and A. Elaissari, *Hydroxypropyl methylcellulose-based hydrogel co-polymeric for controlled delivery of Galantamine hydrobromide in dementia*, Processes, Volume 8(10), 2020, Pages 1-21. <https://doi.org/10.3390/pr8111350>

[ACL19] Z. Mokadam, S. Saidi-Besbes, **N. Lebaz** and A. Elaissari, *Magnetic monolithic polymers prepared from Pickering high internal phase emulsions stabilized by  $Fe_3O_4$  triazole-functionalized nanoparticles for  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  removal*, Reactive and Functional Polymers, Volume 155, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104693>

[ACL18] S. Khizar, N.M Ahmad, H. Saleem, M.A. Hamayun, S. Manzoor, **N. Lebaz** and A. Elaissari, *Magnetic Colloidal Particles in Combinatorial Thin Film Gradients for Magnetic Resonance Imaging and Hyperthermia*, Advances in Polymer Technology, Volume 2020, Pages 1-18, <https://doi.org/10.1155/2020/7163985>

[ACL17] G. Levourch, **N. Lebaz** and A. Elaissari, *Hydrophilic submicron nanogel particles for specific recombinant proteins extraction and purification*, Polymers, Volume 12(6), 2020, Pages 1-13. <https://doi.org/10.3390/polym12061413>

[ACL16] M. Saqib, A.S.A. Bhatti, N.M. Ahmad, N. Ahmed, S. Gul, **N. Lebaz** and A. Elaissari, *Amphotericin B loaded polymeric nanoparticles for fungal infections treatment*, Nanomaterials, Volume 10(6), 2020, Pages 1-16. <https://doi.org/10.3390/nano10061152>

[ACL15] P. Marmey, **N. Lebaz**, M. Eissa, T. Delair and A. Elaissari, *Monosized polystyrene latex particles bearing primary amine groups via soap-free emulsion polymerization*, Polymer International, Volume 69, 2020, Pages 1038-1044. <https://doi.org/10.1002/pi.6060>

[ACL14] W. Badri, M. Tarhini, Z. Lgourna, **N. Lebaz**, H. Saadaoui, N. Zine, A. Errachid and A. Elaissari, *Preparation and characterization of glued corn flakes-like protein-based magnetic particles*, Chemistry Africa, Volume 3, 2020, Pages 803-811, <https://doi.org/10.1007/s42250-020-00147-2>

[ACL13] J. Vega-Chacon, M. Tarhini, **N. Lebaz**, M. Jafelicci Jr, N. Zine, A. Errachid and A. Elaissari, *Protein-Silica hybrid submicron particles : preparation and characterization*, Chemistry Africa, Volume 3, 2020, Pages 793-801, <https://doi.org/10.1007/s42250-020-00138-3>

[ACL12] F. Ofridam, **N. Lebaz**, E. Gagnière, D. Mangin and A. Elaissari, *Effect of secondary polymer on self precipitation of pH-sensitive polymethylmethacrylate derivatives Eudragit L100 and Eudragit E100*, Polymers for Advanced Technologies, Volume 31, 2020, Pages 1270-1279. <https://doi.org/10.1002/pat.4856>

[ACL11] T. Jamshaid, E.T. Tenório-Neto, A. Baraket, **N. Lebaz**, A. Elaissari, A. Sanchís, J.-P. Salvador, M.-P. Marco, Joan Bausells, A. Errachid and N. Zine, *Development of novel magneto-biosensor for sulfapyridine detection*, Biosensors, Volume 10(4), 2020, Pages 1-13. <https://doi.org/10.3390/bios10040043>

[ACL10] L. Brivadis, V. Andrieu, E. Chabanon, E. Gagnière, **N. Lebaz** and U. Serres, *New dynamical observer for a batch crystallization process based on solute concentration*, Journal of Process Control, Volume 87, 2020, Pages 17-26. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2019.12.012>

[ACL09] C. Sester, F. Ofridam, **N. Lebaz**, E. Gagnière, D. Mangin and A. Elaissari, *pH-Sensitive methacrylic acid-methyl methacrylate copolymer Eudragit L100 and dimethylaminoethyl methacrylate, butyl methacrylate, and methyl methacrylate tri-copolymer Eudragit E100*, Polymers for Advanced Technologies, Volume 31, 2020, Pages 440-450. <https://doi.org/10.1002/pat.4780>

[ACL08] **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *Modeling emulsification in static mixers : equilibrium correlations versus population balance equations*, Chemical Engineering & Technology, Volume 42, 2019, Pages 1691-1701. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900109>

[ACL07] F. Froiio, L. Ginot, D. Paolino, **N. Lebaz**, A. Bentaher, H. Fessi and A. Elaissari, *Essential oils-loaded polymer particles : Preparation, characterization and antimicrobial property*, Polymers, Volume 11(6), 2019, Pages 1-15. <https://doi.org/10.3390/polym11061017>

[ACL06] **N. Lebaz** and N. Sheibat-Othman, *A population balance model for the prediction of breakage of emulsion droplets in SMX+ static mixers*, Chemical Engineering Journal, Volume 361, 2019, Pages 625-634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.090>

[ACL05] J. Morchain, M. Pigou and **N. Lebaz**, *A population balance model for bioreactors combining interdivision time distributions and micromixing concepts*, Biochemical Engineering Journal, Volume 126, 2017, Pages 135-145. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.09.005>

[ACL04] **N. Lebaz**, A. Cockx, M. Spérandio, A. Liné and J. Morchain, *Application of the Direct Quadrature Method of Moments for the modelling of the enzymatic hydrolysis of cellulose : II. Case of particulate substrate*, Chemical Engineering Science, Volume 149, 2016, Pages 322-333. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.05.033>

[//doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.029](https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.029)

[ACL03] **N. Lebaz**, A. Cockx, M. Spérandio, A. Liné and J. Morchain, *Application of the Direct Quadrature Method of Moments for the modelling of the enzymatic hydrolysis of cellulose : I. Case of soluble substrate*, Chemical Engineering Science, Volume 149, 2016, Pages 306-321. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.018>

[ACL02] **N. Lebaz**, A. Cockx, M. Spérandio and J. Morchain, *Reconstruction of a distribution from a finite number of its moments : a comparative study in the case of depolymerization process*, Computers & Chemical Engineering, Volume 84, 2016, Pages 326-337. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.09.008>

[ACL01] **N. Lebaz**, A. Cockx, M. Spérandio and J. Morchain, *Population balance approach for the modeling of enzymatic hydrolysis of cellulose*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 93, 2015, Pages 276–284. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.22088/full>

### B.3 Chapitres de livres

[CL02] S. Riaz, S. Khizar, G. Shahnaz, N.M. Ahmed, **N. Lebaz** and A. Elaissari, *Magnetic Polymer Colloids for Ultrasensitive Molecular Imaging*, Magnetic Nanoparticles in Human Health and Medicine : Current Medical Applications and Alternative Therapy of Cancer, Wiley, 2021, Pages 276–284. ISBN : 1119754747, 9781119754749

[CL01] F. Ofriidam, M. Tarhini, W. Badri, W. Liao, **N. Lebaz**, E. Gagnière, D. Mangin, E. Dumas, S. Ghnimi, A. Gharsallaoui, A. Errachid, H. Fessi and A. Elaissari, *Stimuli-responsive polymer coatings*, Polymer Coatings : Technologies and Applications, Taylor & Francis Group, 2020, Pages 276–284. ISBN : 0367189216, 9780367189211. <https://doi.org/10.1201/9780429199226>

### B.4 Communications dans des conférences internationales

[CI25] D.M. Noma, **N. Lebaz**, R. Chakleh and N. Othman, *Formation of a single non-Newtonian drop composed of an emulsion*, 1<sup>st</sup> European Fluid Dynamics Conference (EFDC1), 16-20 September, 2024, Aachen, Germany. (Oral)

[CI24] C.C. Ruiz Vasquez, M. Bertrand, I. Ramière, **N. Lebaz** and D. Mangin, *Simulation of actinides and lanthanides oxalic precipitation in a vortex reactor : multi-compartmental approach*, 27<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), 25-29 August 2024, Prague, Czech Republic. (Oral)

[CI23] L. Hourdel, **N. Lebaz**, M. Ripoll, F. Peral, F. Bensaid, S. Luthra, S. Briançon and C. Cogné, *mRNA-loaded lipid nanoparticles (LNP-mRNA) preparation process and CFD-based scale-up*, 27<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), 25-29 August 2024, Prague, Czech Republic. (Poster)

[CI22] K. Touma, **N. Lebaz**, R. Philippe and N. Othman, *Continuous turbulent liquid-liquid emulsification using open-cell solid foams*, 27<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), 25-29 August 2024, Prague, Czech Republic. (Oral)

- [CI21] K. Touma, **N. Lebaz** and N. Othman, *Centrifugal creaming study of concentrated oil-in-water emulsions*, 27<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), 25-29 August 2024, Prague, Czech Republic. (Oral)
- [CI20] K. Touma, **N. Lebaz**, N. Othman, *Centrifugal creaming study of oil-in-water emulsions : Experimental and modeling Approach*, 1<sup>st</sup> Population Balance Modeling Webinar, 30 November 2023, Online. (Oral)
- [CI19] **N. Lebaz**, K. Touma and N. Othman, *Population Balance Modelling of W/O/W Double Emulsions Preparation in Static Mixers*, Mixing 17, 02-05 July 2023, Porto, Portugal. (Oral)
- [CI18] E. Elkalla, N. Zine, N. Jaffrezic-Renault, **N. Lebaz**, A. Errachid and A. Elaissari, *Elaboration of ferrofluid capsules for lab-on-a-chip and microsystems use*, MADICA2022 : Matériaux et Applications aux Dispositifs et Capteurs, 9-11 Novembre, 2022, Monastir, Tunisie. (Poster)
- [CI17] **N. Lebaz**, N. Sheibat-Othman, *Population balance modelling of single and double emulsions preparation using static mixers*, 7<sup>th</sup> Conference on Population Balance Modelling, May 9<sup>th</sup>-11<sup>th</sup>, 2022, Lyon, France. (Oral)
- [CI16] C.C. Ruiz Vasquez, **N. Lebaz**, I. Ramière, M. Bertrand, and D. Mangin, *A compartmental-based approach for the modelling of a precipitation reactor for nuclear energy applications*, 7<sup>th</sup> Conference on Population Balance Modelling, May 9<sup>th</sup>-11<sup>th</sup>, 2022, Lyon, France. (Poster)
- [CI15] L. Brivadis, V. Andrieu, E. Chabanon, E. Gagnière, **N. Lebaz** and U. Serres, *New soft sensor design for a batch crystallization process based on solute concentration*, 21<sup>st</sup> International Symposium on Industrial Crystallization ISIC21, August 30<sup>th</sup> - September 3<sup>rd</sup>, 2021, Potsdam, Germany. (Poster)
- [CI14] C.C. Ruiz Vasquez, **N. Lebaz**, M. Bertrand, D. Mangin, E. Saïkali, M-G. Rodio, G. Bois and U. Bieder, *A compartmental-based approach for the modelling of a precipitation reactor for nuclear energy applications*, 21<sup>st</sup> International Symposium on Industrial Crystallization ISIC21, August 30<sup>th</sup> - September 3<sup>rd</sup>, 2021, Potsdam, Germany. (Oral)
- [CI13] F. Ofridam, **N. Lebaz**, E. Gagnière, D. Mangin and A. Elaissari, *pH-sensitive polymethacrylate derivatives Eudragit E100 & L100 nanoparticles preparation in aqueous medium*, 21<sup>st</sup> International Symposium on Industrial Crystallization ISIC21, August 30<sup>th</sup> - September 3<sup>rd</sup>, 2021, Potsdam, Germany. (Poster)
- [CI12] G. Ben Hamad, Z. Younsi, F. Salaun, H. Naji and **N. Lebaz**, *Synthesis and characterization of partially oxidized graphite oxide for solar energy storage applications*, International Conference on Graphene Chemistry and Graphene Oxide, February 17<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2020, Rome, Italy. (Best Oral Presentation Award)
- [CI11] G. Ben Hamad, Z. Younsi, H. Naji, **N. Lebaz** and N. Belouaggadia, *Synthesis and characterization of capric-stearic acid/graphene oxide-TiO<sub>2</sub> microcapsules for solar energy storage and photocatalytic efficiency*, 21<sup>st</sup> International Conference on Phase Change Materials for Buildings, June 10<sup>th</sup>-11<sup>th</sup>, 2019, Tokyo, Japan. (Oral)
- [CI10] **N. Lebaz**, N. Sheibat-Othman, *A population balance model for breakage prediction in SMX+ static mixers*, 16<sup>th</sup> European Conference on Mixing, September 9<sup>th</sup>-12<sup>th</sup>, 2018, Toulouse, France. (Poster)

- [CI09] **N. Lebaz**, N. Sheibat-Othman, *Population balance models combined to CFD simulations for breakage prediction of emulsion droplets in SMX+ static mixers*, 6<sup>th</sup> Conference on Population Balance Modelling, May 7<sup>th</sup>-9<sup>th</sup>, 2018, Ghent, Belgium. (Poster)
- [CI08] **T.K. Deb**, **N. Lebaz**, M.S. Ozdemir, R. Govoreanu, G. Sin, N. Sheibat-Othman, *Monitoring and modeling of creaming in emulsions*, 10<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, October 1<sup>st</sup>-5<sup>th</sup>, 2017, Barcelona, Spain. (Poster)
- [CI07] M.A. Chekroun, **N. Lebaz**, D. Thibault, A. Cockx, **J. Morchain**, O. Cagnac et H. Griffith, *Lagrangian particle tracking in an industrial photobioreactor*, International Symposium on Mixing in Industrial Processes IX, June 25<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>, 2017, Birmingham, England. (Poster)
- [CI06] **N. Lebaz**, J. Morchain, M. Spérandio et A. Cockx, *Application of the method of moments for the modelling of the enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates*, 10<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering, 27 Septembre - 01 Octobre 2015, Nice, France. (Oral)
- [CI05] **N. Lebaz**, **J. Morchain**, M. Spérandio et A. Cockx, *Reconstruction of a distribution from a finite number of moments : a comparative study*, 10<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering, 27 Septembre - 01 Octobre 2015, Nice, France. (Oral)
- [CI04] A. Zeidi, L. Dianteill, O. Gherbovet, C. Dumon, C. Montanier, R. Fauré, J. Morchain, **N. Lebaz**, C. Séverac, **A. Bouchoux**, *How to quantify enzyme activity and kinetics in "non-bulk" systems? An example through the enzymatic hydrolysis of hemicellulose thin films*, 11<sup>th</sup> Carbohydrate Bioengineering Meeting, 10-13 Mai 2015, Espoo, Finland. (Poster)
- [CI03] **N. Lebaz**, J. Morchain, M. Spérandio et A. Cockx, *On the reliability of cellulose hydrolysis models based on the extension of Michaelis-Menten type kinetics*, 37<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 27-30 Avril 2015, San Diego, CA, USA. (Poster)
- [CI02] **N. Lebaz**, J. Morchain, M. Spérandio et A. Cockx, *Application of the direct quadrature method of moments for the modelling of the enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates*, 37<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 27-30 Avril 2015, San Diego, CA, USA. (Oral)
- [CI01] **R. Derriche**, **N. Lebaz** et M. A. Chekroun, *Captage du CO<sub>2</sub> émis par une cimenterie d'Algérie*, IX<sup>ème</sup> Congrès Francophone de Génie des Procédés (CFGP), 28-30 Avril 2014, Agadir, Maroc. (Poster)

## B.5 Actes de conférences nationales

- [ACN02] F. Ofridam, E. Gagnière, **N. Lebaz**, D. Mangin and A. Elaissari, *Effect of added secondary polymer in the preparation of Eudragit L100 based particles via precipitation process in solution and in reverse microemulsions*, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 111 – 2019 - ISSN : 1775-335X ; ISBN : 978-2-910239-87-9, Ed. SFGP, Paris, France.
- [ACN01] **N. Lebaz**, J. Morchain, M. Spérandio et A. Cockx, *Modélisation de l'hydrolyse de substrats lignocellulosiques par bilan de population*, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 – 2013, ISSN : 1775-335X ; ISBN : 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France.

## B.6 Communications dans des conférences nationales

[CN11] L. Hourdel, **N. Lebaz**, F. Peral, M. Ripoll, S. Briançon, C. Cogné, F. Bensaid, *Scale-up strategy for the LNP-mRNA encapsulation process*, SFNano 2023, 04-06 Décembre 2023, Montpellier, France. (Poster)

[CN10] **N. Lebaz**, K. Touma, N. Othman, *Modélisation par bilan de population de la formation d'émulsions doubles par des mélangeurs statiques*, 18<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 07-10 Novembre 2022, Toulouse, France. (Oral)

[CN09] A. Ramanathan Krishnan, **N. Lebaz**, E. Chabanon, *BaCO<sub>3</sub> precipitation using a dense membrane contactor : 1D Population Balance Modelling*, Cristal 10, June 09<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup>, 2022, Lyon, France. (Poster)

[CN08] C.C. Ruiz Vasquez, **N. Lebaz**, I. Ramière, D. Mangin and M. Bertrand, *Solution du bilan de population à l'état stationnaire dans le contexte de la précipitation oxalique dans un réacteur à effet vortex*, Cristal 10, June 09<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup>, 2022, Lyon, France. (Poster)

[CN07] F. Ofridam, E. Gagnière, **N. Lebaz**, D. Mangin and A. Elaissari, *Élaboration de particules d'Eudragit L100 par précipitation : effet d'un polymère secondaire*, Cristal 9, May 16<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup>, 2019, Nancy, France. (Poster)

[CN06] L. Brivadis, V. Andrieu, Nida Othman, E. Gagnière, **N. Lebaz** and U. Serres, *Nouvelle méthode d'estimation en ligne de la distribution en taille des cristaux dans un procédé de cristallisation*, Cristal 9, May 16<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup>, 2019, Nancy, France. (Poster)

[CN05] C.C. Ruiz Vasquez, M. Bertrand, E. Plasari, H. Muhr, **N. Lebaz**, D. Mangin and J. Nos, *Couplage chimie-turbulence pour la modélisation de la précipitation des oxalates en réacteur à effet vortex*, Cristal 9, May 16<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup>, 2019, Nancy, France. (Oral)

[CN04] F. Ofridam, E. Gagnière, **N. Lebaz**, D. Mangin and A. Elaissari, *Elaboration of Eudragit L100 based particles via precipitation process : effect of added secondary polymer*, Formulation Days 2019 - Advances in Formulation of Active Ingredients, January 10<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup>, 2019, Lyon, France. (Poster)

[CN03] N. Sheibat-Othman, B. Khadem-Hamedani et **N. Lebaz**, *Modélisation de la formation des émulsions et des double-émulsions*, 35<sup>ème</sup> Club Emulsion, 9-10 Octobre, 2018, Nantes, France. (Oral)

[CN02] M.A. Chekroun, **N. Lebaz**, A. Cockx, J. Morchain, O. Cagnac et H. Griffith , *Lagrangian particle tracking in an industrial photobioreactor*, French Federation of Biotechnology - Bioreactors Symposium, May 16<sup>th</sup>-17<sup>th</sup>, 2017, Lille University, Villeneuve d'Ascq, France. (Best Poster Award)

[CN01] **N. Lebaz**, J. Morchain, M. Spérandio et A. Cockx, *Modélisation de l'hydrolyse de substrats lignocellulosiques par bilan de population*, XIV<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), 8-10 Octobre 2013, Lyon, France. (Oral)

## B.7 Communications dans des journées scientifiques

[JS13] K. Touma, **N. Lebaz**, and N. Othman, *Population balance modelling of continuous turbulent liquid-liquid emulsification using open-cell solid foams*, GT MORPHEA, 11 et 12 Juin, 2024, CEA Marcoule, France. (Oral)

- [JS12] M. Tollet, A. Bourouina, E. Gagnière, **N. Lebaz**, E. Chabanon and D. Edouard, *Captage du CO<sub>2</sub> par un procédé de carbonatation des gravats de béton*, Journée CODEGEPRA, 23 Novembre, 2023, Saint-Etienne, France. (Oral)
- [JS11] K. Touma, **N. Lebaz**, and N. Othman, *Centrifugal creaming study of Water-in-Oil emulsions*, Journée CODEGEPRA, 23 Novembre, 2023, Saint-Etienne, France. (Oral)
- [JS10] K. Touma, **N. Lebaz**, and N. Othman, *Centrifugal creaming study of Water in Oil emulsions*, GT MORPHEA, 19 et 20 Juin, 2023, Saint-Etienne, France. (Oral)
- [JS09] **N. Lebaz**, B. Khadem and N. Othman, *Modélisation par bilan de population de l'émulsification double en procédés fermé et semi-continu*, GDR MORPHEA, 25 Octobre, 2022, Toulouse, France. (Oral)
- [JS08] C.C. Ruiz Vasquez, **N. Lebaz**, I. Ramière, D. Mangin, and M. Bertrand, *Solution du bilan de population à l'état stationnaire via des algorithmes de point fixe et d'accélération du point fixe : modélisation de la précipitation de l'oxalate de néodyme*, GDR MORPHEA, 5-6 Octobre, 2021, Nancy, France. (Oral)
- [JS07] L. Brivadis, V. Andrieu, Nida Othman, E. Gagnière, **N. Lebaz** and U. Serres, *Nouvelle méthode d'estimation en ligne de la distribution en taille des cristaux dans un procédé de cristallisation*, GDR MORPHEA, 5-6 Juin, 2019, Saint-Etienne, France. (Oral)
- [JS06] T.K. Deb, M. Ozdemir, G. Sin, R. Govoreanu, **N. Lebaz**, N. Sheibat-Othman, *Sensitivity analysis and parameter identification of a population balance model with aggregation*, ModLife Project Conference : Advancing modelling for process-product innovation, optimization, monitoring and control in life sciences industries, May 23<sup>rd</sup>-24<sup>th</sup>, 2019, Lingby, Denmark. (Oral)
- [JS05] **N. Lebaz**, S. Labouret, N. Othman et D. Mangin, *Modélisation par bilan de population de la cristallisation en 2 dimensions et de l'agglomération avec compaction ; caractérisation des particules par sonde vidéo in-situ*, 3<sup>ème</sup> Journée Scientifique « Traitement d'images de particules/agrégats 2D ou 3D et de la modélisation par bilan de population », 6 Octobre 2016, INSA, Toulouse, France. (Oral)
- [JS04] **N. Lebaz**, A. Tauzin, L. Ufarté, O. Gherbovet, A. Lazuka et A. Abot, *Transverse approaches for the optimization of lignocellulosic degradation*, 1<sup>ère</sup> Journée des Doctorants et Post-doctorants du Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP), 08 Juillet 2015, INSA, Toulouse, France. (Oral)
- [JS03] **N. Lebaz**, J. Morchain, M. Spérandio et A. Cockx, *Modélisation de l'hydrolyse enzymatique de substrats celluloseux par bilan de population : approche par la méthode des moments*, 2<sup>ème</sup> Journée Scientifique « Traitement d'images de particules/agrégats 2D ou 3D et de la modélisation par bilan de population », 16 Juin 2015, École des Mines, Saint-Étienne, France. (Oral)
- [JS02] **N. Lebaz**, J. Morchain, M. Spérandio et A. Cockx, *The modelling of the enzymatic hydrolysis of (ligno)-cellulosic substrates : beyond the kinetic approach*, Journée Thématique Système, Analyse, Modélisation et Informatique - Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, 05 Février 2015, LBE, Narbonne, France. (Oral)
- [JS01] **N. Lebaz**, J. Morchain, M. Spérandio et A. Cockx, *Modélisation de l'hydrolyse enzymatique de substrats celluloseux : approche par le bilan de population*, 1<sup>ère</sup> Journée Scientifique « Traitement

d'images de particules/agrégats 2D ou 3D et de la modélisation par bilan de population », 23 Septembre 2014, ENSIACET, Toulouse, France. (Oral)

