

**Sujet de thèse pour l'Ecole Doctorale de Chimie 2022****Modélisation d'un procédé de cristallisation par membrane : Couplage hydrodynamique – bilan de population**

Directrice de thèse : Catherine CHARCOSSET : [catherine.charcosset@univ-lyon1.fr](mailto:catherine.charcosset@univ-lyon1.fr)

Co-directeurs de thèse : Élodie CHABANON : [elodie.chabanon@univ-lyon1.fr](mailto:elodie.chabanon@univ-lyon1.fr)

Noureddine LEBAZ : [noureddine.lebaz@univ-lyon1.fr](mailto:noureddine.lebaz@univ-lyon1.fr)

Mots clés : modélisation, couplage CFD-Bilan de population, procédé de cristallisation par membrane.

La cristallisation/précipitation d'un composé est engendrée sous l'effet d'un changement de température et/ou de composition (évaporation de solvant, ajout d'un antisolvant,ensemencement...) d'une solution saturée. Ainsi, le contrôle fin du transfert de chaleur et/ou de matière constitue un paramètre clé du procédé.

Les procédés membranaires sont considérés comme l'une des technologies les plus prometteuses pour le développement d'un procédé intensifié (réduction volume/coût, augmentation production/pureté...), continu, facile à extrapoler, permettant un contrôle local fin de l'hydrodynamique et du transfert de matière/chaleur [1]. L'utilisation de membranes denses (non poreuses) pourrait permettre de s'affranchir du colmatage des pores tout en conservant les avantages de cette technologie [2]. Néanmoins, ce procédé reste relativement inexploré et aborde un enjeu scientifique majeur : prévoir les mécanismes de cristallisation et leur localisation dans/sur le matériau polymère dense fonctionnant en continu [2], [3].

L'un des grands enjeux des modèles développés est de prédire la distribution de tailles des cristaux en fonction des paramètres opératoires. Des modèles de ce genre sont déjà développés en interne pour un réacteur batch mais considèrent des propriétés hydrodynamiques moyennes[4]. Le développement d'une approche mathématique prenant en compte l'hétérogénéité spatiale des propriétés hydrodynamiques du procédé est donc primordial pour simuler les performances des procédés de cristallisation par membrane.

Les objectifs de cette thèse de doctorat s'inscrivent dans la continuité des travaux effectués par Maïté Michaud [5] (ANR ICARE 2016) et Maya Khellaf [6] (bourse MESR 2018) et sont de : (1) mettre en place un modèle mathématique prenant en compte l'interaction locale entre l'hydrodynamique et la phase dispersée afin de prédire les caractéristiques finales des cristaux produits, (2) valider ce modèle avec des résultats expérimentaux et (3) identifier les conditions opératoires et géométriques clés permettant le contrôle du polymorphisme, limitant le colmatage des membranes et maximisant les performances du procédé (rendement, pureté...).

Il s'agit d'un travail principalement numérique.

Références bibliographiques :

- [1] E. Chabanon, D. Mangin, et C. Charcosset, « Membranes and crystallization processes: State of the art and prospects », *J. Membr. Sci.*, vol. 509, p. 57–67, 2016.
- [2] M. Michaud, D. Mangin, C. Charcosset, et E. Chabanon, « Dense Membrane Crystallization in Gas–Liquid Systems: Key Parameters Influencing Fouling », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n° 43, p. 20134- 20146, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03907.
- [3] R. Kieffer, D. Mangin, F. Puel, et C. Charcosset, « Precipitation of barium sulphate in a hollow fiber membrane contactor: Part II The influence of process parameters », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, n° 8, p. 1885- 1891, avr. 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.01.013.
- [4] Y. Tahri, Z. Kožíšek, E. Gagnière, E. Chabanon, T. Bounahmidi, et D. Mangin, « Modeling the Competition between Polymorphic Phases: Highlights on the Effect of Ostwald Ripening », *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, n° 10, p. 5689- 5697, oct. 2016, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00640.
- [5] M. Michaud, « Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation : application aux systèmes de type diffusion / réaction », PhDthesis, Université de Lyon, 2019. Consulté le: 4 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02520497>
- [6] M. Khellaf, C. Charcosset, D. Mangin, et E. Chabanon, « Solubility of L-glutamic acid in concentrated water/ethanol solutions », *J. Cryst. Growth*, vol. 570, p. 126238, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126238.

**PhD offer to the doctoral school of Chemistry – 2022**  
**Modelling of membrane crystallization processes: coupling of Hydrodynamics and Population balances**

PhD supervisor: Catherine CHARCOSSET: [catherine.charcosset@univ-lyon1.fr](mailto:catherine.charcosset@univ-lyon1.fr)  
PhD co-supervisors: Élodie CHABANON: [elodie.chabanon@univ-lyon1.fr](mailto:elodie.chabanon@univ-lyon1.fr)  
Noureddine LEBAZ: [noureddine.lebaz@univ-lyon1.fr](mailto:noureddine.lebaz@univ-lyon1.fr)

Keywords: modelling, CFD-Population balance coupling, membrane crystallization process.

Crystallization/precipitation of a compound occurs under a modification of temperature and/or composition (solvent evaporation, add of an antisolvent, seeding...) of a supersaturated solution. Hence, the fine control of the heat and/or mass transfer is a key parameter of the process.

Membrane processes are considered as one of the most promising technology to develop intensified processes (decrease of size/cost, increase of the production/purity...), continuous and easy to scale up, allowing a fine control of the hydrodynamic and the heat/mass transfer [1]. The use of a dense membrane (non-porous) could mitigate membrane fouling while keeping the advantages of membrane-based technology [2]. Nevertheless, this process remains relatively unexplored and tackles a major scientific challenge: predict crystallization mechanisms, location in/on the dense polymer material used in continuous mode [2], [3].

One of the main challenges of the modelling strategy is to predict the crystal size distribution as a function of the operating conditions. Population balance-based models are already developed in LAGEPP for batch reactor but they consider mean hydrodynamic properties [4]. The development of a mathematical approach considering the spatial heterogeneity of the hydrodynamic properties of the process is of utmost importance to estimate the crystallization process performances using a membrane contactor.

The purposes of this PhD are part of the continuity of research carried out by Maïté Michaud [5] (ANR ICARE 2016) and Maya Khellaf [6] (MESR grant 2018) and are: (1) to develop a mathematical model considering the local interaction between hydrodynamic and the dispersed phase in order to predict the final properties of the crystals; (2) to validate the model with experimental results; (3) to identify the key parameters (operating condition and geometrical conditions) allowing to control polymorphism, to limit or avoid fouling and to maximize the process performances (yields, purity...).

It will mainly be a numerical work.

References:

- [1] E. Chabanon, D. Mangin, et C. Charcosset, « Membranes and crystallization processes: State of the art and prospects », *J. Membr. Sci.*, vol. 509, p. 57–67, 2016.
- [2] M. Michaud, D. Mangin, C. Charcosset, et E. Chabanon, « Dense Membrane Crystallization in Gas–Liquid Systems: Key Parameters Influencing Fouling », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n° 43, p. 20134- 20146, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03907.
- [3] R. Kieffer, D. Mangin, F. Puel, et C. Charcosset, « Precipitation of barium sulphate in a hollow fiber membrane contactor: Part II The influence of process parameters », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, n° 8, p. 1885- 1891, avr. 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.01.013.
- [4] Y. Tahri, Z. Kožiček, E. Gagnière, E. Chabanon, T. Bounahmidi, et D. Mangin, « Modeling the Competition between Polymorphic Phases: Highlights on the Effect of Ostwald Ripening », *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, n° 10, p. 5689- 5697, oct. 2016, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00640.
- [5] M. Michaud, « Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation : application aux systèmes de type diffusion / réaction », phdthesis, Université de Lyon, 2019. Consulté le: 4 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02520497>
- [6] M. Khellaf, C. Charcosset, D. Mangin, et E. Chabanon, « Solubility of L-glutamic acid in concentrated water/ethanol solutions », *J. Cryst. Growth*, vol. 570, p. 126238, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126238.