



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

UNIVERSITE DE LORRAINE



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES  
*Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UPR 3349 CNRS)*

**THESE**

présentée en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR**

de

**L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

par

**Marie LE PAGE MOSTEFA**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

---

Développement, conception et mise au point d'un  
procédé de purification du bio-acide acrylique par  
cristallisation en milieu fondu

---

Thèse soutenue publiquement le mardi 04 décembre 2012 devant le jury :

Rapporteurs	C. Frances (Directeur de Recherche CNRS, LGC-Toulouse) D. Mangin (Maître de Conférences, HDR, Université Claude Bernard Lyon 1)
Examineurs	J. M. Bossoutrot (Ingénieur de Recherche, CRRRA-Lyon, Arkema) M. Fauconet (Ingénieur de Recherche, CRDE-St Avold, Arkema) H. Muhr (Directeur de Recherche CNRS, LRGP-Nancy) E. Plasari (Professeur à l'Université de Lorraine, LRGP-Nancy)
Invité	A. Biget (Ingénieur Projet, PROGEPI)

*The research leading to these results has received funding from European Community's program (7<sup>th</sup> PC – 2007 – 2013) under grant agreement n°228867 (F3Factory)*



## Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés du CNRS (LRGP – UMR 7274), dans l'équipe Elaboration et Mise en Forme des Matériaux Divisés. Je souhaite remercier **M. Laurent Falk**, directeur du LRGP et **M. Gabriel Wild**, ancien directeur du LRGP, pour leur accueil. Je remercie aussi la Communauté Européenne pour le financement de ces travaux de recherches, réalisés dans le cadre du projet F3Factory.

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, **M. Hervé Muhr**, Directeur de Recherche au CNRS et membre du LRGP, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je lui suis également très reconnaissante pour le temps qu'il m'a accordé, ses enseignements, sa grande disponibilité et sa bienveillance. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse toute ma gratitude. J'adresse tous mes remerciements à mon co-encadrant de thèse, **M. Edouard Plasari**, Professeur des Universités à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et chercheur au LRGP, pour ses conseils avisés, ses qualités scientifiques et pédagogiques, et sa sympathie.

Un grand merci à **M. Michel Fauconet** et **M. Jean-François Devaux**, docteurs-ingénieurs de l'entreprise ARKEMA, pour toutes les collaborations que nous avons eues, leur disponibilité et leur sympathie. Mes remerciements vont aussi à **M. Anthony Biget**, ingénieur projet à PROGEPI, pour ses compétences en modélisation et toute l'aide qu'il m'a apportée.

Je voudrais remercier **Mme Christine Francès** et **M. Denis Mangin** d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et du temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de ce travail de thèse. J'associe à ces remerciements **M. Jean-Michel Bossoutrot** et **M. Michel Fauconet** pour avoir examiné ces travaux de recherches.

Je remercie chaleureusement **Mlle Dan Yang Zhang** et **Mlle Clarisse Vouaux** pour leur collaboration à ce travail. Un grand merci à **M. Kevin Mozet** pour son aide précieuse dans l'élaboration des dispositifs expérimentaux et pour sa sympathie.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du LRGP, en particulier à l'équipe de l'atelier pour certaines prouesses techniques réalisées et brevetées, et aux membres de l'équipe ECCMA sans qui les analyses physico-chimiques n'auraient pas été possibles.

Merci à **Sara, Christelle, Antoine, Florent, Clémence, Marie-Claire, Roberto, Jenny, Jessica, Sofiane, Mamadou, Stephan, Paty, Wei, Leticia, Abdoulaye, Aurore, Guillaume, Coralie, Hélène, Isabelle, ...** pour les bons moments passés ensemble et leur gentillesse.

Un grand merci à ma famille, mes parents **Hervé** et **Françoise Le Page**, mon époux **Redouane Mostefa** et ma fille **Anaïs**, pour tout leur soutien.



## RESUME

Avec ses 4 millions de tonnes produites chaque année, l'acide acrylique (AA) est un composé aux débouchés importants. En effet, l'acide et ses esters sont utilisés dans de nombreux domaines comme les détergents, les super-absorbants, le textile... La synthèse actuelle de l'acide acrylique est basée sur la chimie du propylène, obtenu par vapocraquage du pétrole. Afin de diversifier les ressources d'AA, une voie basée sur l'utilisation de matières premières renouvelables est envisagée, à partir du glycérol issu de la fabrication des biocarburants et de l'oléochimie. Néanmoins, le spectre d'impuretés de ce « bio-AA » est différent de celui obtenu par voie pétrochimique. Plus particulièrement, une impureté indésirable est présente à une concentration plus élevée : l'acide propionique (AP). Les techniques de purification classiques de l'AA ne permettent pas de séparer efficacement ces deux composés.

L'objectif de ce travail de thèse est de séparer l'AA de l'AP par cristallisation en milieu fondu. Le diagramme de phases liquide-solide du binaire AA + AP est déterminé dans un premier temps. Il présente un point péritectique à 50,0 % (mol) d'AA, un point eutectique à 25,65 % (mol) d'AA et donc, un large domaine dans lequel l'AA cristallise de façon pure, rendant favorable la séparation par cristallisation en milieu fondu.

Des premiers essais de purification en mode statique sur paroi froide ont été effectués dans des cristallisoirs tube-calandre, en verre et en acier. Des résultats prometteurs sont obtenus. En effet, ils montrent que la quantité d'AP présente dans les cristaux d'AA est divisée par deux pour des rendements proches de 60 %. Il a été aussi constaté que l'efficacité de séparation diminue avec le rendement, et il est donc nécessaire de trouver un compromis satisfaisant. D'autre part, la surfusion, responsable d'une trop forte vitesse de cristallisation et donc d'une diminution de l'efficacité de séparation, doit être contrôlée. Par ailleurs, les durées de cycles de purification sont supérieures à 24 h et ce type de dispositif ne permet pas de viser des rendements de cristallisation supérieurs à 70 %.

Afin d'améliorer les transferts de matière et de chaleur, deux dispositifs de cristallisation en mode dynamique sur paroi froide sont mis au point : un appareillage de type tube-calandre avec circulation du milieu fondu et un cristallisoir en film tombant. Ce dernier est composé : d'un réservoir en verre permettant de thermostatier le milieu fondu et d'observer visuellement la purification, et d'un tube de cristallisation en acier offrant un bon transfert thermique. Ce dispositif permet de limiter la surfusion, d'atteindre de hauts rendements, et de multiplier par 2,8 la productivité de la purification, tout en conservant une bonne efficacité de séparation. Une modélisation de la masse cristallisée au cours du temps en fonction de la vitesse de refroidissement de la surface de cristallisation est proposé.

L'intensification du procédé passera par une amélioration du transfert thermique. Pour cela, des surfaces micro- et milli-structurées sont envisagées, augmentant ainsi le ratio surface/volume. La cristallisation en film tombant sur des surfaces dotées d'ailettes ou de rainures est étudiée. La surfusion est nettement réduite et une augmentation de 84 % est observée sur la productivité. Par rapport aux premiers essais réalisés en mode statique sur paroi froide en verre, la productivité est multipliée par 7,1. Le transfert thermique a été ensuite modélisé dans le dispositif à film tombant et dans la couche cristalline produite

à partir d'une surface lisse et d'une surface présentant des ailettes. Les simulations montrent que la cristallisation sur surface structurée permet de réduire significativement le gradient thermique et donc d'améliorer sensiblement le transfert de chaleur, ce qui confirme les résultats expérimentaux.

Afin de se rapprocher des conditions industrielles, un « brut » synthétique de bio-AA est purifié. Les impuretés présentes majoritairement dans le brut d'AA bio-sourcé, autres que l'acide propionique, sont : l'eau, l'acide acétique, le furfural et l'anhydride maléique. Leur impact sur le procédé de purification est évalué. Leur présence modifie fortement la température de liquidus, la température d'apparition des premiers cristaux par refroidissement, en l'absence de surfusion. Cependant, l'efficacité de séparation de l'AP et de l'AA n'est pas influencée par la présence des autres impuretés. Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude est transposable à la purification du brut d'AA bio-sourcé. Par ailleurs, la cristallisation en milieu fondu permet de séparer de façon satisfaisante toutes les impuretés testées de l'AA.

Un modèle de cascade de cristallisoirs fermés, permettant de produire de l'AA glacial ( $> 99,5$  % en pureté) à partir d'un brut d'AA bio-sourcé, avec un rendement de 95 %. Ce modèle tient compte du recyclage des différentes phases et permet :

- de caractériser chaque flux de matière (masse, composition) en fonction de l'efficacité et du rendement recherché,
- de déterminer les conditions opératoires optimales permettant de minimiser le nombre de cristallisoirs.

## Sommaire

<b>Rerciements.....</b>	<b>i</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>ii</b>
<b>Sommaire.....</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

### **Chapitre 1 : Introduction à la cristallisation en milieu fondu et production de l'acide acrylique biosourcé**

<b>1.1 Production de l'acide acrylique d'origine végétale.....</b>	<b>4</b>
1.1.1 Données générales.....	4
1.1.2 De la production actuelle de l'acide acrylique à la voie végétale.....	4
1.1.3 Différences physico-chimiques entre l'acide acrylique et l'acide propionique.....	8
1.1.4 Conclusions .....	10
<b>1.2 La cristallisation à partir des milieux fondus .....</b>	<b>10</b>
1.2.1 Présentation générale .....	10
1.2.2 Avantages de la cristallisation à partir des milieux fondus .....	13
1.2.3 Principe de fonctionnement de la cristallisation sur surface froide .....	15
1.2.4 Paramètres utilisés.....	17
1.2.4.1 Taux de cristallisation .....	18
1.2.4.2 Taux de ressuage .....	18
1.2.4.3 Rendement.....	18
1.2.4.4 Efficacités et coefficient de distribution .....	19
<b>1.3 Procédés récents de cristallisation de l'acide acrylique.....</b>	<b>19</b>
1.3.1 Brevets de Nippon Shokubai (2002).....	19
1.3.2 Brevets de BASF (1998) .....	21
1.3.3 Brevets d'Evonik (2011) .....	22
1.3.4 Brevets de Sulzer (1996) .....	24
1.3.5 Brevets d'Arkema (2011).....	25
1.3.6 Brevets et publications sur la cristallisation en continu de l'acide acrylique.....	27
1.3.7 Conclusions .....	28
<b>2.1 Détermination du diagramme de phases liquide-solide.....</b>	<b>31</b>



---

2.1.1	Données générales.....	31
2.1.2	Informations disponibles dans la littérature .....	33
2.1.3	Détermination expérimentale de la courbe du liquidus du diagramme de phases liquide-solide du binaire Acide Acrylique + Acide Propionique .....	36
2.1.3.1	Détermination par la méthode analytique .....	36
2.1.3.2	Détermination par la méthode synthétique .....	39
2.1.3.3	Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes .....	40
2.1.3.4	Construction du diagramme de phases .....	41
2.1.4	Comparaison avec les résultats de Lohmann et al. (1998) .....	43
2.1.4.1	Comparaison des points de fusion des corps purs .....	43
2.1.4.2	Comparaison des courbes du liquidus .....	43
2.1.5	Conclusions .....	47
<b>2.2</b>	<b>Premiers essais de purification par cristallisation sur paroi froide en mode statique.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Principe et dispositifs expérimentaux .....	48
2.2.2	Expérimentations .....	50
2.2.2.1	Profils de température appliqués .....	50
2.2.2.2	Conditions expérimentales .....	51
2.2.3	Résultats .....	51
2.2.3.1	Etude de l'étape de cristallisation .....	51
2.2.3.2	Etude de l'étape de ressuage .....	57
2.2.3.3	Limitations du dispositif .....	59
<b>2.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>60</b>
3.1.1	Principes et conception du cristalliseur.....	64
3.1.2	Protocole et conditions opératoires .....	66
3.1.3	Résultats expérimentaux.....	67
3.1.3.1	Analyses chimiques des différentes fractions produites .....	67
3.1.3.2	Impact de la recirculation du milieu fondu sur la température .....	67
3.1.3.3	Couples {efficacité ; rendement} obtenus .....	68
3.1.3.4	Difficultés rencontrées .....	69
3.1.4	Conclusions .....	69
<b>3.2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en film tombant.....</b>	<b>70</b>
3.2.1	Principes et conception du cristalliseur en film tombant .....	70
3.2.1.1	Conception du dispositif expérimental .....	70
3.2.1.2	Conception du distributeur et du tube de cristallisation.....	70
3.2.1.3	Ensemble de l'appareillage expérimental .....	73

---

3.2.2	Protocole et conditions opératoires .....	75
3.2.2.1	Formation de la couche d’amorçage .....	75
3.2.2.2	Etape de cristallisation et de ressuage.....	75
3.2.2.3	Profil de température d’un cycle de purification .....	76
3.2.3	Résultats expérimentaux.....	76
3.2.3.1	Reproductibilité des résultats .....	76
3.2.3.2	Etude de la couche cristalline .....	77
3.2.3.3	Evaluation de l’efficacité du dispositif .....	81
3.2.3.4	Vitesses de cristallisation et de ressuage.....	86
3.2.3.5	Impact de la fraction massique en l’acide propionique .....	88
3.2.4	Modélisation de la masse cristallisée .....	89
3.2.4.1	Premier modèle établi .....	89
3.2.4.2	Second modèle et variation du coefficient d’échange thermique.....	94
3.2.5	Conclusions .....	97
<b>3.3</b>	<b>Comparaison entre le mode statique et le mode dynamique.....</b>	<b>97</b>
3.3.1	Comparaison des couples { efficacité ; rendement } .....	97
3.3.2	Capacité de production de liquide issu du ressuage.....	98
<b>3.4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>100</b>
<b>4.1</b>	<b>Cristallisation sur surfaces milli/micro-structurées .....</b>	<b>102</b>
4.1.1	Objectifs, fabrication et dimensions caractéristiques.....	102
4.1.1.1	Objectifs et présentation des surfaces milli/micro-structurées.....	102
4.1.1.2	Dimensions caractéristiques et gain de surface par hauteur de tube .....	103
4.1.1.3	Conception du dispositif de cristallisation .....	110
4.1.2	Purification par cristallisation en film tombant sur surface milli/micro-structurée	112
4.1.2.1	Protocole expérimental .....	112
4.1.2.2	Résultats .....	113
4.1.2.3	Comparaison des différents dispositifs .....	120
4.1.3	Conclusion et perspectives .....	122
<b>4.2</b>	<b>Purification d’un bio-AA brut synthétique.....</b>	<b>123</b>
4.2.1	Caractéristiques du bio-AA brut synthétique .....	123
4.2.1.1	Composition chimique .....	123
4.2.1.2	Diagramme de phases des mélanges binaires AA + impuretés.....	124
4.2.2	Purification par cristallisation en film tombant .....	127
4.2.2.1	Protocole expérimental .....	127
4.2.2.2	Méthodes analytiques.....	128

4.2.2.3	Résultats .....	128
4.2.2.4	Conclusion.....	132
4.2.3	Comparaison avec le binaire AA + AP .....	132
<b>4.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>133</b>
<b>5.1</b>	<b>Modélisation du transfert de chaleur dans la cristallisation en film tombant .....</b>	<b>135</b>
5.1.1	Contexte de l'étude et description des conditions opératoires .....	135
5.1.2	Modèles mathématiques utilisés .....	136
5.1.3	Transfert de chaleur dans le tube de cristallisation .....	138
5.1.4	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube lisse.....	140
5.1.4.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	140
5.1.4.2	Gradient de température dans le système.....	141
5.1.4.3	Conclusions .....	144
5.1.5	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube à ailettes .....	145
5.1.5.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	145
5.1.5.2	Gradient de température dans le système.....	147
5.1.5.3	Conclusions .....	148
5.1.6	Comparaison entre tube lisse et tube à ailettes .....	148
<b>5.2</b>	<b>Schéma optimal de purification à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristallisoirs fermés avec recyclages .....</b>	<b>150</b>
5.2.1	Programmation sous Fortran – Ecriture du programme purification.....	150
5.2.1.1	Considérations générales.....	150
5.2.1.2	Description des différents éléments du programme .....	151
5.2.1.3	Fonctionnement du programme.....	155
5.2.2	Résultats de la modélisation .....	156
5.2.2.1	Exemple d'une simulation de la purification d'un acide acrylique brut .....	156
5.2.2.2	Impact du taux de cristallisation et de l'efficacité .....	158
5.2.2.3	Variation du nombre d'étapes de cristallisation en fonction du ressuage.....	162
5.2.3	Conclusions .....	164
<b>5.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>164</b>
<b>1</b>	<b>Résultats obtenus par cristallisation sur paroi froide en mode statique dans un cristallisoir tube-calandre .....</b>	<b>172</b>
1.2	Cristallisation en mode statique sur une paroi en acier .....	173
<b>2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique .....</b>	<b>174</b>
2.1	Dessin technique du cristallisoir monotube.....	174

---

2.2	Résultats obtenus en mode dynamique en cristalliseur monotube en acier .....	175
2.3	Dessin technique du distributeur – cristallisation en film tombant.....	176
2.4	Dessin technique du couvercle + distributeur – cristallisation en film tombant ....	177
2.5	Résultats obtenus en film tombant sur surface lisse .....	178
<b>3</b>	<b>Cristallisation sur surface micro- et milli-structurées et purification de mélange complexes .....</b>	<b>183</b>
3.1	Dessin technique du dispositif modifié - flexible et modulaire .....	183
3.2	Dessin technique du dispositif à ailettes .....	184
3.3	Résultats obtenus par cristallisation sur surfaces micro/milli-structurées .....	185
3.4	Résultats obtenus lors de la purification de mélanges complexes - cristallisation sur surfaces milli-structurées .....	187
3.5	Points de la courbe de liquidus des équilibres liquide-solide issus de la littérature	189
3.5.1.1	Binaire acide acrylique (AA) + eau .....	189
3.5.1.2	Binaire acide acrylique (AA) + acide acétique (AcOH).....	189
3.5.1.3	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide acétique (AcOH).....	190
3.5.1.4	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide propionique (AP) .....	191
<b>4</b>	<b>Modélisation de l'ensemble du procédé de purification .....</b>	<b>192</b>
4.1	Code du programme purification .....	192
4.2	Exemple de simulation obtenue par le programme purification.....	196
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>198</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

Avec ses 4 millions de tonnes produites par an, l'acide acrylique (AA) est un composé chimique aux débouchés importants. En effet, l'acide et ses esters sont utilisés dans de nombreux domaines comme les détergents, les super-absorbants, le textile... La synthèse actuelle de l'acide acrylique est basée sur la chimie du propylène, obtenu par vapocraquage du pétrole. Afin de diversifier les ressources d'AA, une voie fondée sur l'utilisation de matières premières renouvelables est envisagée, à partir du glycérol qui est un sous produit de la fabrication des biocarburants et de l'oléochimie. Néanmoins, le spectre d'impuretés du « bio-AA » est différent de celui obtenu par voie pétrochimique. Plus particulièrement, une impureté indésirable est présente à concentration plus élevée : l'acide propionique (AP). Les techniques de purification classiques de l'AA ne permettent pas de séparer efficacement ces deux acides.

Pour être compétitives et respecter les nouvelles contraintes environnementales, les industries chimiques européennes doivent mettre en place de nouveaux procédés. La cristallisation en milieu fondu est un procédé de purification qui peut être considéré « vert », comme le décrit Ulrich (2004). Cette technique de séparation est peu répandue malgré les nombreux avantages qu'elle présente par rapport aux autres procédés de purification tels que la distillation, l'absorption et l'adsorption :

- faible consommation énergétique,
- élaboration de produit de haute pureté,
- bas niveau thermique,
- faible coût de maintenance,
- procédé sans solvant et sans agent de cristallisation,
- compatibilité avec les produits thermosensibles.

Avec un fonctionnement à bas niveau thermique, les composés thermosensibles peuvent être purifiés sans dégradation et formation de sous-produits indésirables. Dans le cas de l'AA, la cristallisation en milieu fondu permet de limiter la formation du dimère d'acide acrylique (acide 2-acryloxy propionique), composé généré spontanément par une réaction d'addition de Michaël de deux molécules d'AA, favorisée dans les conditions de températures élevées.

L'objectif de ce travail de thèse est de séparer l'AA de l'AP par cristallisation en milieu fondu et d'optimiser cette purification. Le chapitre 1 présente l'enjeu de l'étude, les caractéristiques physico-chimiques de l'AA et de l'AP, et les procédés de purification de l'AA par cristallisation, brevetés par des industries telles Nippon Shokubaï, BASF, Evonik, Sulzer et Arkema.

Dans le chapitre 2, l'étude thermodynamique du système AA + AP est effectuée afin de déterminer le diagramme de phases liquide-solide du binaire. Cette donnée fondamentale permet de vérifier l'absence de zones de miscibilité des composés à séparer, à l'état solide. Les premiers essais de cristallisation en milieu fondu sur paroi froide en mode statique sont alors réalisés dans des cristallisoirs tube-calandre, en verre afin d'observer la morphologie des cristaux, puis en acier, afin d'améliorer le transfert thermique.

---

Le chapitre 3 présente la mise au point de dispositifs de cristallisation sur paroi froide en mode dynamique, afin d'améliorer les transferts de matière et de chaleur. Le dispositif en film tombant est le cristalliseur permettant d'obtenir les meilleurs résultats en termes de productivité, de rendement et d'efficacité de séparation.

Au cours du chapitre 4, l'intensification du procédé de cristallisation en film tombant est abordée, par l'usage de surfaces milli- et micro-structurées permettant ainsi d'augmenter le ratio surface/volume et donc, de diminuer et d'optimiser le transfert de chaleur notamment en présence d'une couche cristalline qui se comporte comme un isolant. Enfin, l'impact sur le procédé de purification d'autres impuretés présentes dans un « brut » d'AA bio-sourcé est alors évalué dans ce chapitre, ainsi que leur efficacité de séparation avec l'AA.

Le chapitre 5 présente la modélisation du transfert thermique dans le dispositif et dans la couche cristalline formée sur une surface lisse et sur une surface structurée. Cette modélisation par CFD réalisé avec ComSol permet de comprendre et de confirmer les résultats obtenus lors de cristallisation sur surface structurée.

Pour terminer, et afin de se rapprocher des conditions industrielles, un modèle de l'ensemble du procédé de purification, du bio-AA brut jusqu'à la production d'un AA glacial, dont la pureté est supérieure à 99,5 %, est proposé.

## **Chapitre 1**

### **Introduction à la cristallisation en milieu fondu et production de l'acide acrylique d'origine végétale**

<b>1.1</b>	<b>Production de l'acide acrylique d'origine végétale.....</b>	<b>4</b>
1.1.1	Données générales.....	4
1.1.2	De la production actuelle de l'acide acrylique à la voie végétale.....	4
1.1.3	Différences physico-chimiques entre l'acide acrylique et l'acide propionique.....	8
1.1.4	Conclusions .....	10
<b>1.2</b>	<b>La cristallisation à partir des milieux fondus .....</b>	<b>10</b>
1.2.1	Présentation générale .....	10
1.2.2	Avantages de la cristallisation à partir des milieux fondus .....	13
1.2.3	Principe de fonctionnement de la cristallisation sur surface froide .....	15
1.2.4	Paramètres utilisés.....	17
1.2.4.1	Taux de cristallisation .....	18
1.2.4.2	Taux de ressuage .....	18
1.2.4.3	Rendement.....	18
1.2.4.4	Efficacités et coefficient de distribution .....	19
<b>1.3</b>	<b>Procédés récents de cristallisation de l'acide acrylique.....</b>	<b>19</b>
1.3.1	Brevets de Nippon Shokubai (2002).....	19
1.3.2	Brevets de BASF (1998) .....	21
1.3.3	Brevets d'Evonik (2011) .....	22
1.3.4	Brevets de Sulzer (1996).....	24
1.3.5	Brevets d'Arkema (2011).....	25
1.3.6	Brevets et publications sur la cristallisation en continu de l'acide acrylique.....	27
1.3.7	Conclusions .....	28
<b>2.1</b>	<b>Détermination du diagramme de phases liquide-solide.....</b>	<b>31</b>
2.1.1	Données générales.....	31
2.1.2	Informations disponibles dans la littérature .....	33
2.1.3	Détermination expérimentale de la courbe du liquidus du diagramme de phases liquide-solide du binaire Acide Acrylique + Acide Propionique .....	36
2.1.3.1	Détermination par la méthode analytique .....	36
2.1.3.2	Détermination par la méthode synthétique .....	39
2.1.3.3	Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes .....	40
2.1.3.4	Construction du diagramme de phases .....	41
2.1.4	Comparaison avec les résultats de Lohmann et al. (1998).....	43

2.1.4.1	Comparaison des points de fusion des corps purs .....	43
2.1.4.2	Comparaison des courbes du liquidus .....	43
2.1.5	Conclusions .....	47
<b>2.2</b>	<b>Premiers essais de purification par cristallisation sur paroi froide en mode statique.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Principe et dispositifs expérimentaux .....	48
2.2.2	Expérimentations .....	50
2.2.2.1	Profils de température appliqués .....	50
2.2.2.2	Conditions expérimentales .....	51
2.2.3	Résultats .....	51
2.2.3.1	Etude de l'étape de cristallisation .....	51
2.2.3.2	Etude de l'étape de ressuage .....	57
2.2.3.3	Limitations du dispositif .....	59
<b>2.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>60</b>
3.1.1	Principes et conception du cristalliseur .....	64
3.1.2	Protocole et conditions opératoires .....	66
3.1.3	Résultats expérimentaux.....	67
3.1.3.1	Analyses chimiques des différentes fractions produites .....	67
3.1.3.2	Impact de la recirculation du milieu fondu sur la température .....	67
3.1.3.3	Couples {efficacité ; rendement} obtenus .....	68
3.1.3.4	Difficultés rencontrées .....	69
3.1.4	Conclusions .....	69
<b>3.2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en film tombant.....</b>	<b>70</b>
3.2.1	Principes et conception du cristalliseur en film tombant .....	70
3.2.1.1	Conception du dispositif expérimental .....	70
3.2.1.2	Conception du distributeur et du tube de cristallisation.....	70
3.2.1.3	Ensemble de l'appareillage expérimental .....	73
3.2.2	Protocole et conditions opératoires .....	75
3.2.2.1	Formation de la couche d'amorçage .....	75
3.2.2.2	Etape de cristallisation et de ressuage.....	75
3.2.2.3	Profil de température d'un cycle de purification .....	76
3.2.3	Résultats expérimentaux.....	76
3.2.3.1	Reproductibilité des résultats .....	76
3.2.3.2	Etude de la couche cristalline .....	77
3.2.3.3	Evaluation de l'efficacité du dispositif .....	81
3.2.3.4	Vitesses de cristallisation et de ressuage.....	86



---

3.2.3.5	Impact de la fraction massique en l'acide propionique .....	88
3.2.4	Modélisation de la masse cristallisée .....	89
3.2.4.1	Premier modèle établi .....	89
3.2.4.2	Second modèle et variation du coefficient d'échange thermique.....	94
3.2.5	Conclusions .....	97
<b>3.3</b>	<b>Comparaison entre le mode statique et le mode dynamique.....</b>	<b>97</b>
3.3.1	Comparaison des couples { efficacité ; rendement } .....	97
3.3.2	Capacité de production de liquide issu du ressuage.....	98
<b>3.4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>100</b>
<b>4.1</b>	<b>Cristallisation sur surfaces milli/micro-structurées .....</b>	<b>102</b>
4.1.1	Objectifs, fabrication et dimensions caractéristiques.....	102
4.1.1.1	Objectifs et présentation des surfaces milli/micro-structurées.....	102
4.1.1.2	Dimensions caractéristiques et gain de surface par hauteur de tube .....	103
4.1.1.3	Conception du dispositif de cristallisation .....	110
4.1.2	Purification par cristallisation en film tombant sur surface milli/micro-structurée	112
4.1.2.1	Protocole expérimental .....	112
4.1.2.2	Résultats .....	113
4.1.2.3	Comparaison des différents dispositifs .....	120
4.1.3	Conclusion et perspectives .....	122
<b>4.2</b>	<b>Purification d'un bio-AA brut synthétique.....</b>	<b>123</b>
4.2.1	Caractéristiques du bio-AA brut synthétique .....	123
4.2.1.1	Composition chimique .....	123
4.2.1.2	Diagramme de phases des mélanges binaires AA + impuretés.....	124
4.2.2	Purification par cristallisation en film tombant .....	127
4.2.2.1	Protocole expérimental .....	127
4.2.2.2	Méthodes analytiques.....	128
4.2.2.3	Résultats .....	128
4.2.2.4	Conclusion.....	132
4.2.3	Comparaison avec le binaire AA + AP .....	132
<b>4.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>133</b>
<b>5.1</b>	<b>Modélisation du transfert de chaleur dans la cristallisation en film tombant .....</b>	<b>135</b>
5.1.1	Contexte de l'étude et description des conditions opératoires .....	135
5.1.2	Modèles mathématiques utilisés .....	136
5.1.3	Transfert de chaleur dans le tube de cristallisation .....	138
5.1.4	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube lisse.....	140

5.1.4.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	140
5.1.4.2	Gradient de température dans le système.....	141
5.1.4.3	Conclusions .....	144
5.1.5	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube à ailettes .....	145
5.1.5.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	145
5.1.5.2	Gradient de température dans le système.....	147
5.1.5.3	Conclusions .....	148
5.1.6	Comparaison entre tube lisse et tube à ailettes .....	148
<b>5.2</b>	<b>Schéma optimal de purification à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristalliseurs fermés avec recyclages .....</b>	<b>150</b>
5.2.1	Programmation sous Fortran – Ecriture du programme purification.....	150
5.2.1.1	Considérations générales.....	150
5.2.1.2	Description des différents éléments du programme .....	151
5.2.1.3	Fonctionnement du programme.....	155
5.2.2	Résultats de la modélisation .....	156
5.2.2.1	Exemple d'une simulation de la purification d'un acide acrylique brut.....	156
5.2.2.2	Impact du taux de cristallisation et de l'efficacité.....	158
5.2.2.3	Variation du nombre d'étapes de cristallisation en fonction du ressuage.....	162
5.2.3	Conclusions .....	164
<b>5.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>164</b>
<b>1</b>	<b>Résultats obtenus par cristallisation sur paroi froide en mode statique dans un cristalliseur tube-calandre .....</b>	<b>172</b>
1.2	Cristallisation en mode statique sur une paroi en acier.....	173
<b>2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique .....</b>	<b>174</b>
2.1	Dessin technique du cristalliseur monotube.....	174
2.2	Résultats obtenus en mode dynamique en cristalliseur monotube en acier .....	175
2.3	Dessin technique du distributeur – cristallisation en film tombant.....	176
2.4	Dessin technique du couvercle + distributeur – cristallisation en film tombant ....	177
2.5	Résultats obtenus en film tombant sur surface lisse .....	178
<b>3</b>	<b>Cristallisation sur surface micro- et milli-structurées et purification de mélange complexes .....</b>	<b>183</b>
3.1	Dessin technique du dispositif modifié - flexible et modulaire .....	183
3.2	Dessin technique du dispositif à ailettes .....	184
3.3	Résultats obtenus par cristallisation sur surfaces micro/milli-structurées .....	185

---

3.4	Résultats obtenus lors de la purification de mélanges complexes - cristallisation sur surfaces milli-structurées .....	187
3.5	Points de la courbe de liquidus des équilibres liquide-solide issus de la littérature 189	
3.5.1.1	Binaire acide acrylique (AA) + eau .....	189
3.5.1.2	Binaire acide acrylique (AA) + acide acétique (AcOH) .....	189
3.5.1.3	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide acétique (AcOH) .....	190
3.5.1.4	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide propionique (AP) .....	191
<b>4</b>	<b>Modélisation de l'ensemble du procédé de purification .....</b>	<b>192</b>
4.1	Code du programme purification .....	192
4.2	Exemple de simulation obtenue par le programme purification.....	196



## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION A LA CRISTALLISATION EN MILIEU FONDU ET PRODUCTION DE L'ACIDE ACRYLIQUE D'ORIGINE VEGETALE

#### 1.1 Production de l'acide acrylique d'origine végétale

##### 1.1.1 Données générales

L'acide acrylique (AA) est un acide carboxylique mono-insaturé en C3 dont la structure est représentée à la figure 1-1 :

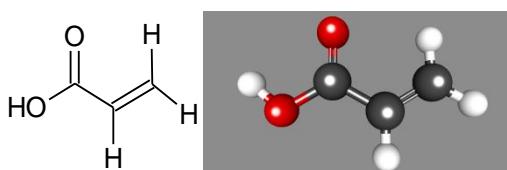


Figure 1-1 : structure chimique de l'AA en 2D (gauche) et en 3D (droite)

Ce composé chimique tient une place importante dans l'économie et l'industrie chimique. En effet, sa production annuelle atteint 4,2 millions de tonnes (Le Hénaff, 2011) et ses débouchés sont nombreux, comme le montre le schéma 1-2 :

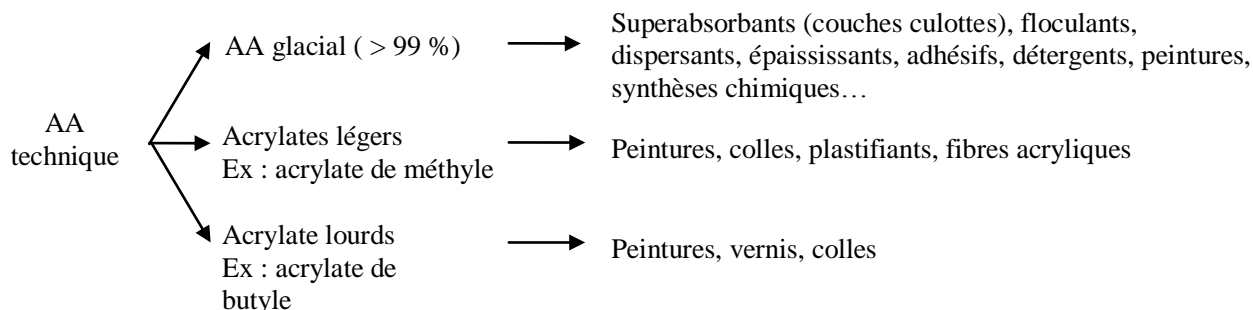


Figure 1-2 : Utilisations industrielles de l'acide acrylique technique

##### 1.1.2 De la production actuelle de l'acide acrylique à la voie végétale

Les unités industrielles actuelles synthétisent l'acide acrylique à partir de propylène, issu du vapocracage du pétrole. En effet, le propylène est oxydé une première fois pour former de l'acroléine, puis une seconde fois pour produire de l'acide acrylique, selon la voie décrite dans la figure 1-3.

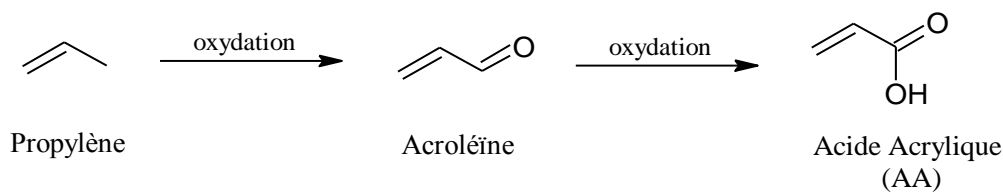


Figure 1-3 : Voie de synthèse pétrochimique de l'AA

Néanmoins, le cours du pétrole fluctue et l'utilisation de matière première d'origine fossile peut présenter des inconvénients à terme. Ainsi, il est intéressant de diversifier les ressources et les matières premières de fabrication de l'AA. Depuis plusieurs années (Latieule, 2011), Arkema a développé une filière végétale, à partir du glycérol. Le glycérol présente l'avantage d'être accessible en quantité suffisante à l'échelle mondiale. Cette matière première renouvelable est issue :

- de l'oléochimie en Asie, en tant que dérivé de l'huile de palme,
- de l'industrie des biocarburants en Europe, en tant que co-produit.

En effet, pour produire le biodiesel, les huiles végétales subissent une méthanolyse, une transestérification générant du glycérol, selon la voie décrite dans la figure 1-4.

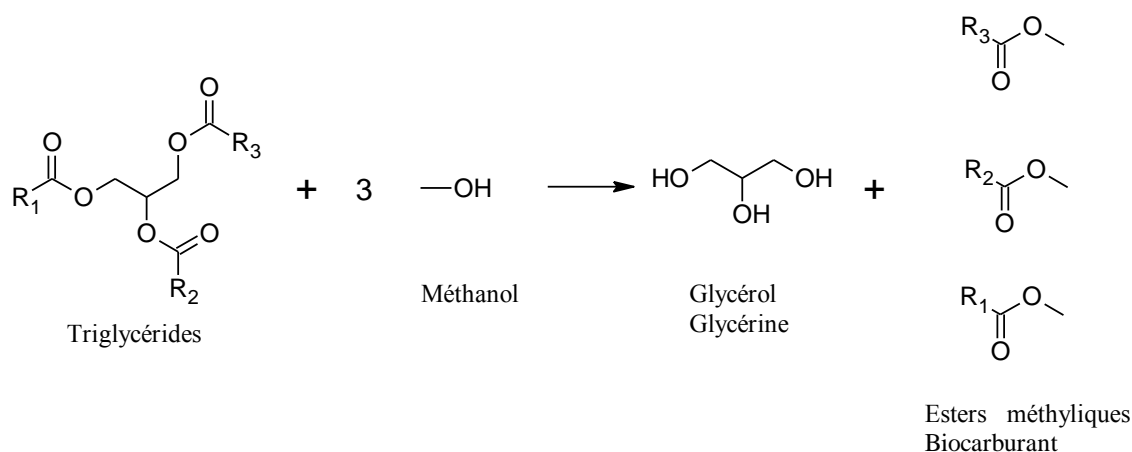


Figure 1-4 : Méthanolyse des triglycérides, constituants des huiles végétales, et formation du glycérol/glycérine

Cette réaction produit des esters méthyliques qui sont utilisés dans les biocarburants, mais aussi du glycérol en grande quantité. En effet, la production d'une tonne d'ester méthylique génère 100 kg de glycérol. La France produit 2 millions de tonnes de biodiesel par an, ce qui libère 200 000 tonnes de glycérine. Le marché des biocarburants connaît une croissance annuelle d'environ +15 %, d'où une augmentation de la production de glycérol, comme le montre la figure 1-5.

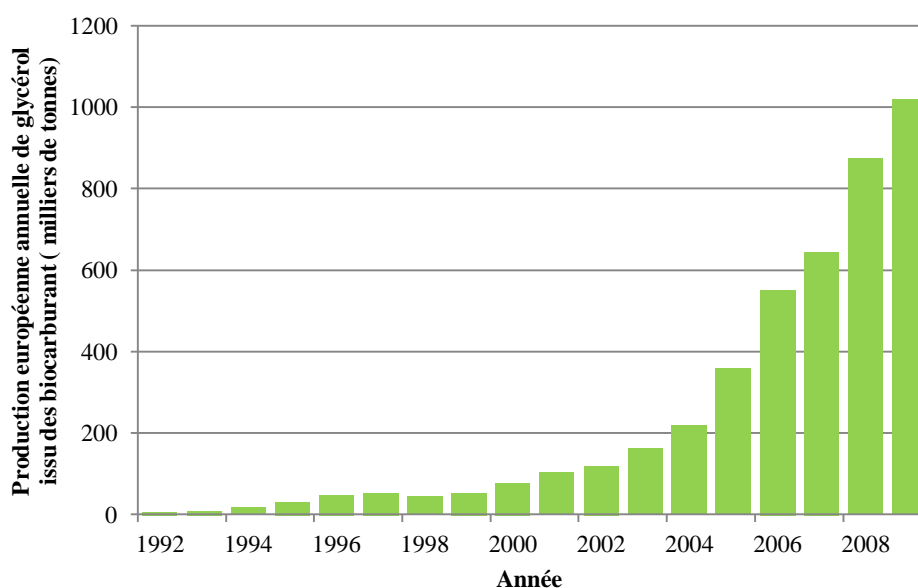


Figure 1-5 : Production annuelle en Europe du glycérol issu de l'industrie des biocarburants (Plateforme Biocarburant, 2012)

Les applications actuelles du glycérol ne permettent pas de consommer toute la glycérine produite. En effet, bien que l'industrie des cosmétiques, de l'agroalimentaire et de la pharmacie, utilisent le glycérol, une large partie de la glycérine n'est pas valorisée que part voie thermique.

Le squelette C3 du glycérol peut être utilisé comme précurseur de l'acroléine, intermédiaire de production de l'acide acrylique. La voie de synthèse peut se faire en deux étapes comme l'indique la figure 1-6 (Dubois et Patience, 2008).

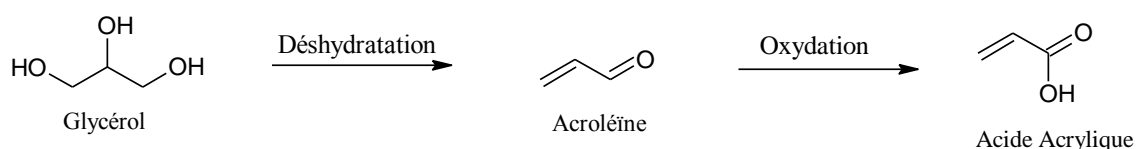


Figure 1-6 : Formation de l'AA à partir du glycérol en deux étapes

L'étape de déshydratation est endothermique alors que celle d'oxydation libère de l'énergie. Ainsi, il est possible de combiner ces deux réactions et synthétiser l'AA à partir du glycérol en une seule étape (Dubois et Duquenne, 2008 ; Matsunami E. H. et al. 2009), comme l'illustre la figure 1-7 :

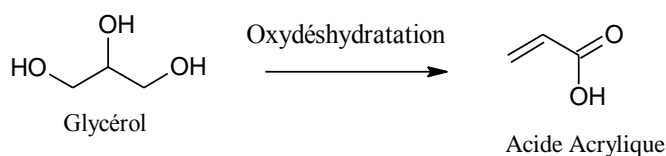


Figure 1-7 : Formation « one-step » de l'AA à partir du glycérol

Notons que l'AA peut être fabriqué à partir d'autres matières premières renouvelables. En effet, l'acide lactique (Xu et al. 2006) produit de l'AA par déshydratation. Notons que cette voie de synthèse est connue depuis plus de 50 ans. Par ailleurs, l'acide 3-hydroxypropionique, obtenu à partir de filières biologiques, peut être un précurseur de l'AA (Straathof et al. 2005). De même, l'acide fumarique, issu du glucose, peut être transformé en AA (Burk et al. 2009). L'ensemble de ces voies de synthèses basées sur les matières premières renouvelables sont récapitulées dans la figure 1-8 :

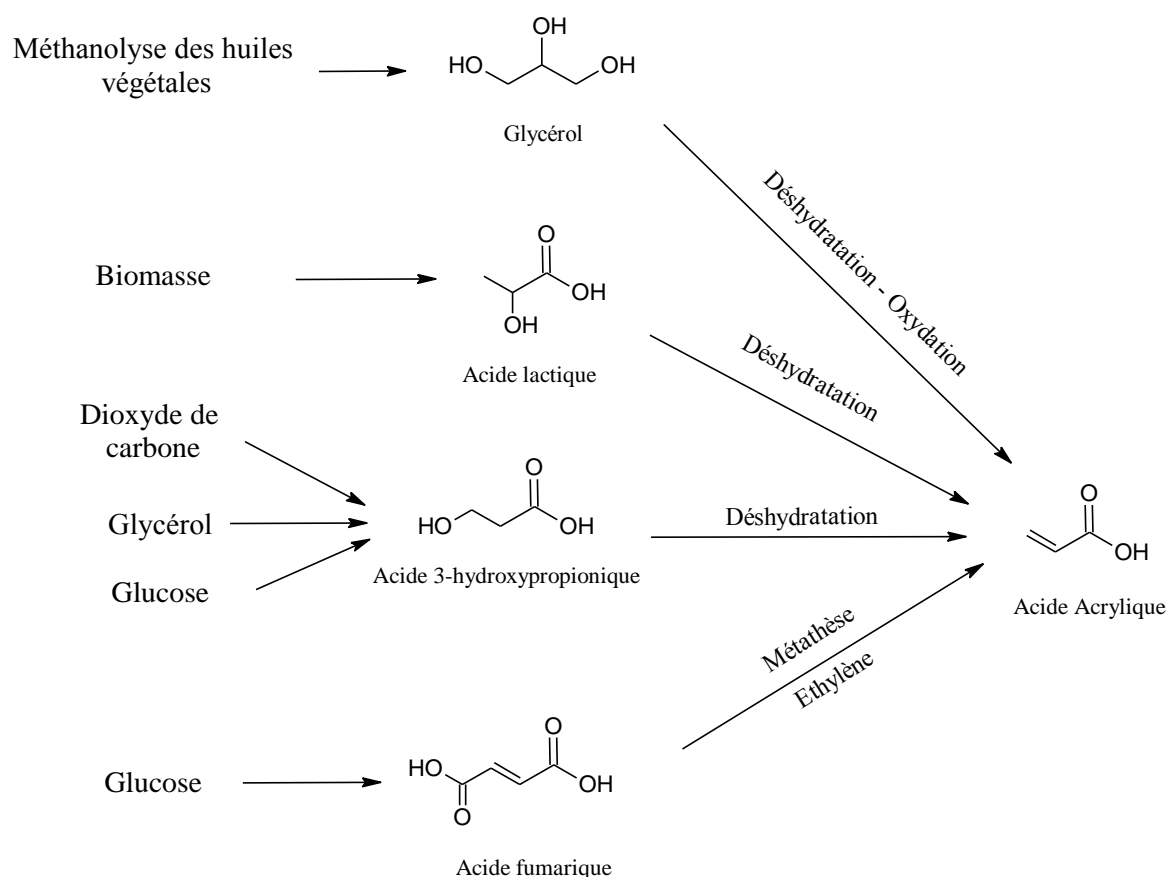


Figure 1-8 : Ensemble des différentes voies de synthèse de l'AA biosourcé

Les voies de synthèse à partir du glycérol induisent une contamination plus élevée de l'AA brut par l'acide propionique (AP). Ce composé, dont la structure est détaillée à la figure 1-9, est difficilement séparable de l'AA.

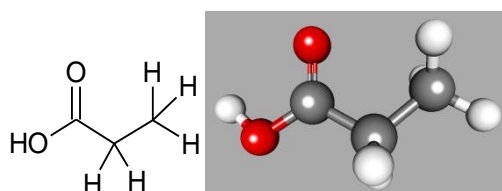


Figure 1-9 : structure chimique de l'AP en 2D (gauche) et en 3D (droite)



En effet, comme le montre le tableau 1-1, les deux acides présentent de fortes similitudes : des points d'ébullition quasiment identiques, des fonctions chimiques proches, la même chaîne carbonée...

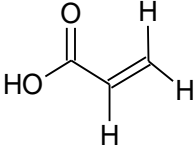
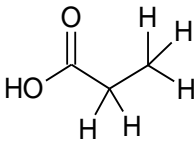
Composé	AA	AP
Structure		
Fonctions chimiques	Acide carboxylique $\alpha,\beta$ -insaturé	Acide carboxylique
$M / \text{g.mol}^{-1}$	72,06	74,08
$T_{eb} / ^\circ\text{C}$ (Haynes, 2011)	141,00	141,15

Tableau 1-1 : Comparaison des propriétés physico-chimiques de l'AA et de l'AP – masse molaire  $M / \text{g.mol}^{-1}$  ; température d'ébullition  $T_{eb} / ^\circ\text{C}$

### 1.1.3 Différences physico-chimiques entre l'acide acrylique et l'acide propionique

Cependant, la principale différence physico-chimique entre l'AA et l'AP se situe au niveau de leurs points de fusions, qui diffèrent sensiblement, ainsi que leurs structures cristallines. Le tableau 1-2 récapitule l'ensemble de leurs propriétés à l'état cristallin.

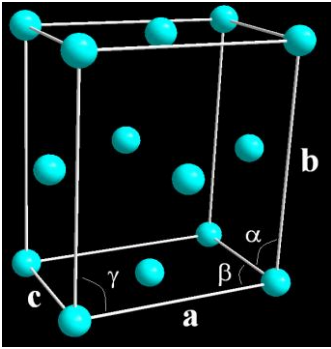
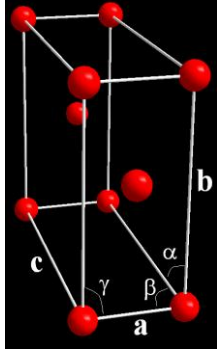
Composé	AA	AP
$T_{fus} / ^\circ\text{C}$ (Haynes, 2011)	12,5	-20,5
Système cristallin	Orthorhombique toutes faces centrées (Boese et al. 1999)	Monoclinique centré (Strieter et al. 1963)
Caractéristiques de la maille élémentaire	$a = 9,952 \text{ \AA}$ $b = 11,767 \text{ \AA}$ $c = 6,206 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 4,06 \text{ \AA}$ $b = 9,05 \text{ \AA}$ $c = 10,98 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta = 91^\circ$
Maille élémentaire		
$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	1,317 (Boese et al. 1999)	1,222 (Strieter et al. 1963)

Tableau 1-2 : Comparaison des propriétés physico-chimiques de l'AA et de l'AP à l'état solide – température fusion  $T_{fus} / ^\circ\text{C}$  ; masse volumique  $\rho / \text{kg.m}^{-3}$

Il est important de noter que ce n'est pas une molécule d'AA qui cristallise au sein de la maille élémentaire, mais deux molécules d'AA associées par les liaisons hydrogène qu'elles forment, comme le montre la figure 1-10.

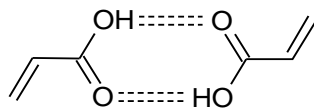


Figure 1-10 : Molécules d'AA associées

Alors que les deux acides présentent autant de similitudes, leur différence à l'état solide vient certainement du fait de la délocalisation des électrons dans la molécule d'AA, comme le montre les formes mésomères représentées à la figure 1-11.

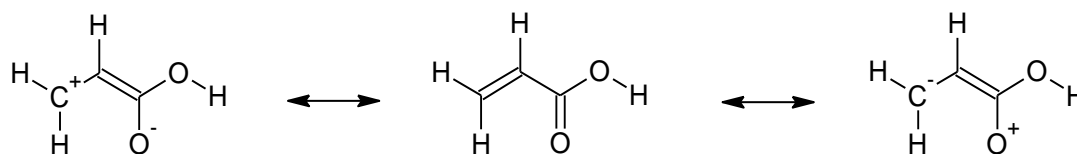


Figure 1-11 : Formes mésomères de l'AA

Cette délocalisation électronique implique que la molécule soit plane, comme le montre la figure 1-1 (droite). En revanche, l'AP n'étant pas un acide carboxylique  $\alpha,\beta$ -insaturé, il n'y a pas de formes mésomères d'où une géométrie tridimensionnelle, comme la figure 1-9 (droite) le montre.

Ainsi, l'AA cristallise en feuillets, dans un système orthorhombique. La maille élémentaire, l'unité de base de cristallisation, est représentée dans la figure 1-12.

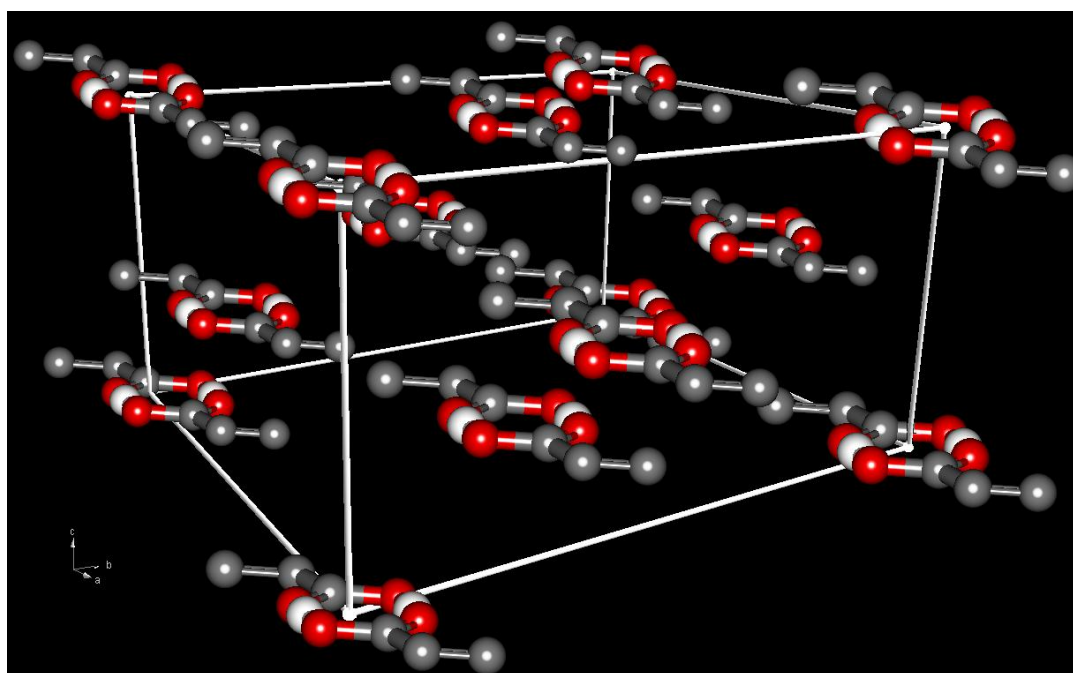


Figure 1-12 : Maille élémentaire : unité de base de cristallisation

Contrairement à l'AP, des interactions entre les couples de molécules d'AA associés existent, liées à la présence du nuage électronique  $\pi$ , comme le montre la figure 1-13 :

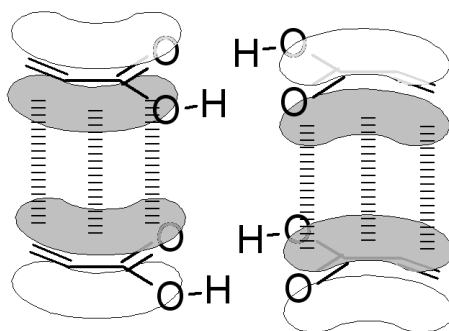


Figure 1-13 : Interaction intermoléculaires entre électrons  $\pi$

Les liaisons hydrogène et les interactions entre électrons  $\pi$  contribuent à la cohésion cristalline, ce qui pourrait expliquer la différence d'environ 30°C qui existe entre les points de fusion de l'AA et de l'AP. De plus, la densité de l'AA à l'état cristallin est supérieure de 8 % à celle de l'AP. Cela suggère que la structure plane et en feuillet de l'AA rend plus compacte les cristaux d'AA que d'AP.

#### 1.1.4 Conclusions

L'AP produit en quantité élevée dans le bio-AA brut est difficilement séparable de l'AA. En effet, les deux molécules comportent de fortes similarités et les voies classiques de purification, comme la distillation, ne permettent pas de purifier le bio-AA. Néanmoins, à l'état solide, l'AA et l'AP présentent de fortes divergences, certainement dues au système d'électrons délocalisables de l'AA, que ne contient pas l'AP. La cristallisation en milieu fondu semble être alors une voie de séparation prometteuse.

## 1.2 La cristallisation à partir des milieux fondus

### 1.2.1 Présentation générale

Les procédés de cristallisation sont divisés en deux catégories : la cristallisation en solution et la cristallisation à partir des milieux fondus. Alors que la cristallisation en solution consiste à rendre insoluble un composé dissout dans un solvant, la cristallisation en milieu fondu est une opération de solidification d'un produit issu d'un mélange sans solvant.

La cristallisation en milieu fondu consiste à séparer des composés issus d'un mélange à l'état liquide par refroidissement selon l'équilibre liquide-solide du système initial à purifier. Dans le cas d'un binaire A + B, le diagramme de phases de la figure 1-14, présente un point eutectique délimitant un large domaine où B cristallise de façon pure.  $T_A$  et  $T_B$  sont les points de fusion des composés purs. La composition de la phase liquide à une température  $T$  d'un système à l'équilibre liquide-solide est donnée par la courbe de liquidus.

Un mélange liquide binaire A + B à purifier de composition  $x_{B(i)}$ , représenté par le point  $M_{(i)}$ , est refroidi. Le point  $M$  dépasse la courbe du liquidus et se situe dans la zone métastable. Bien que thermodynamiquement des cristaux de B doivent apparaître spontanément, en réalité, la phase solide ne se forme qu'au bout d'un temps infiniment long ou suite à une perturbation du système (agitation, impuretés, ajout de germes cristallins...). Lorsque le point  $M$  est à la limite de la zone de métastabilité, le produit B cristallise alors spontanément. La surfusion est le fait de ne pas observer de nucléation primaire, car le système se trouve dans la zone métastable. La phase solide ainsi formée contient en théorie 100 % de B, alors que la phase liquide s'enrichit en A. La force motrice de la cristallisation est la sursaturation qui est directement liée à l'écart qui existe entre la température de l'équilibre thermodynamique et celle du milieu.

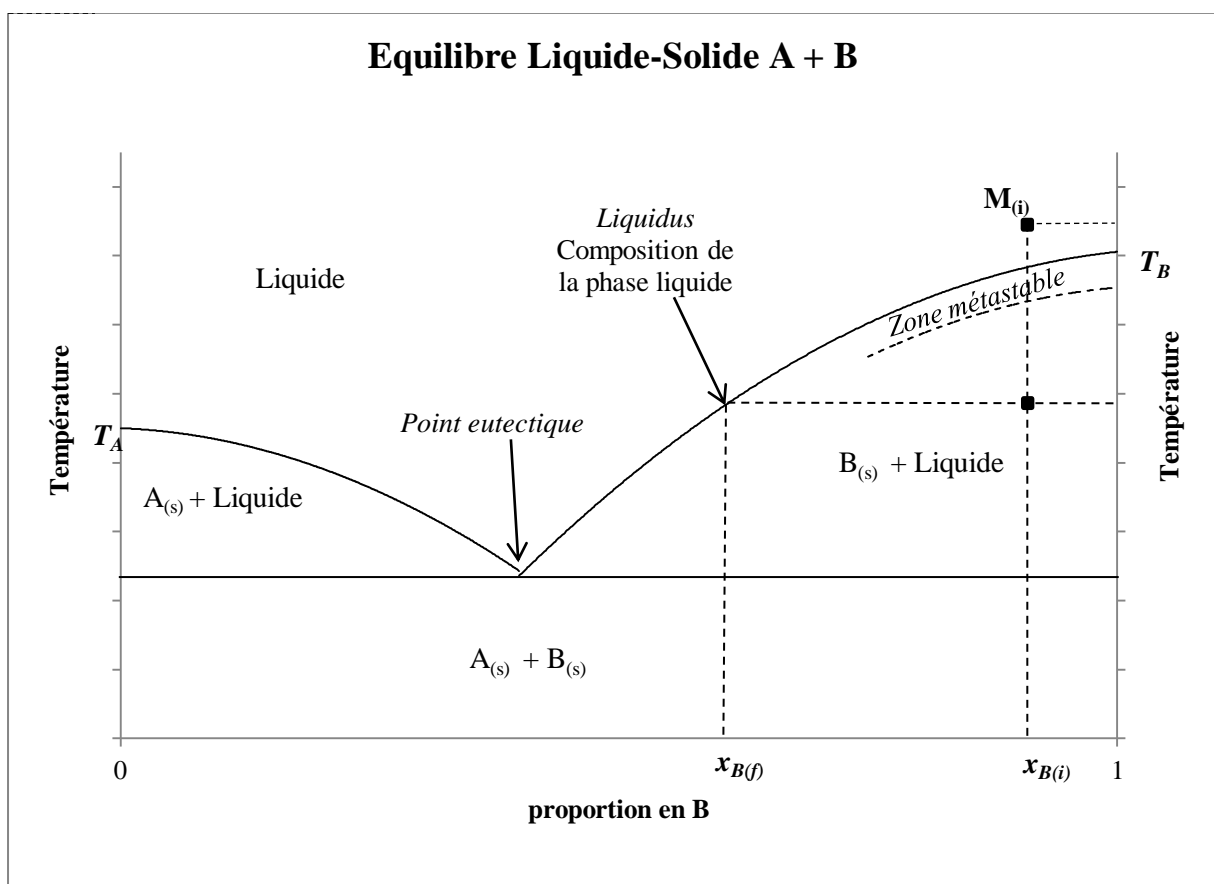


Figure 1-14 : Utilisation du diagramme de phases liquide-solide lors de la purification par cristallisation en milieu fondu

Bien que la thermodynamique prévoit une pureté absolue des cristaux obtenus, la présence d'impuretés dans la couche cristalline peut être due à :

- La rétention volumique de la phase liquide riche en impuretés lors de la cristallisation :
  - par inclusion du liquide résiduel dans les cristaux en raison d'une croissance trop rapide due à une sursaturation du milieu trop élevée (fort écart entre la température de cristallisation et la température de l'équilibre thermodynamique),
  - par rétention de mélange impur dans les interstices de la couche cristalline,
- La rétention surfacique de liquide impur et l'adsorption d'impuretés. Dans le cas du binaire AA + AP, l'AP est une molécule polaire qui interagit avec l'AA. En effet, comme représenté sur la figure 1-15, il se forme des liaisons hydrogène entre leurs groupements carboxyliques, ce qui favorise l'adsorption d'AP à la surface de la couche cristalline d'AA

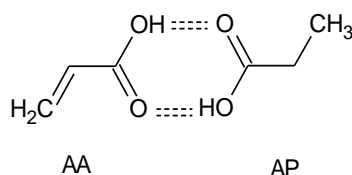


Figure 1- 15 : Liaisons hydrogène se formant entre une molécule d'AA et d'AP

Notons que plus la surface de la phase cristalline augmente, plus la rétention surfacique est élevée. Ainsi, la morphologie cristalline doit être contrôlée afin d'éviter la formation de structures de type « aiguilles » et donc de limiter la rétention surfacique associée et de favoriser la formation de cristaux de grande taille et relativement lisses.

Deux techniques de cristallisation en milieu fondu existent :

- **la cristallisation en couche** est utilisée pour mener une purification en mode fermé. Elle consiste à former une épaisse couche cristalline sur une paroi froide.
- **la cristallisation en suspension** : les parois froides du cristalliseur sur lesquelles est formée la couche cristalline sont raclées. Les cristaux sont alors mis en suspension dans le réacteur. Ce procédé est utilisé pour cristalliser de façon continue. La figure 1-16 schématise une partie de l'ensemble des différents procédés de cristallisation existants.

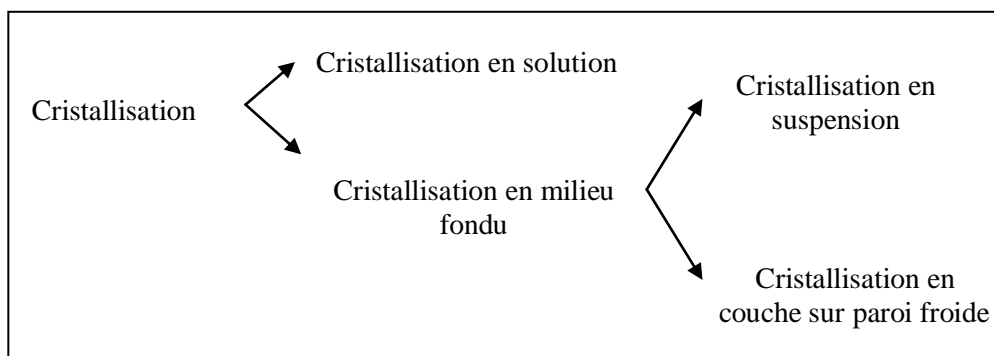


Figure 1-16 : Représentation partielle des procédés de cristallisation

### 1.2.2 Avantages de la cristallisation à partir des milieux fondus

Bien que la cristallisation en milieu fondu soit moins répandue que la cristallisation en solution, cette technique de purification présente de nombreux avantages (Ulrich et al. 2002 ; Ulrich 2005 ; Van't Land C. M. 2005) :

- procédé sans solvant : il n'y a donc pas de risques de contamination du produit par le solvant, ni d'opération de retraitement de solvant et répond donc aux nouvelles exigences écologiques et économiques,
- faible consommation énergétique : en effet, la chaleur latente de fusion des composés organiques est de 2 à 5 fois moins élevée que la chaleur latente de vaporisation. Comme le montre le tableau 1-3, l'enthalpie de vaporisation est 4,2 fois supérieure à celle de fusion pour l'AA :

$\Delta H_{fus} / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H_{vap} / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H_{vap} / \Delta H_{fus}$
12,54 (Green et Perry, 2008)	53,1 (Chickos et al. 2003)	4,2

Tableau 1-3: Comparaison des énergies de changement d'état de l'AA – enthalpie latente de fusion  $\Delta H_{fus} / \text{kJ.mol}^{-1}$  ; enthalpie latente de vaporisation  $\Delta H_{vap} / \text{kJ.mol}^{-1}$

- applicable à plus de 71 % des composés organiques : en effet, selon Matsuoka et Fukushima (1986), 71,84 % des molécules organiques ont leur point de fusion compris entre 0 et 200 °C, une gamme de température facilement accessible,

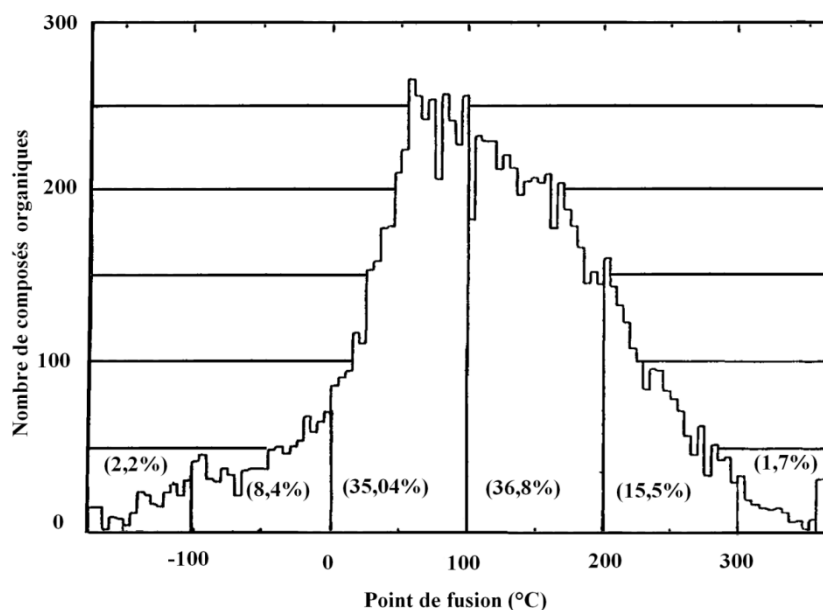


Figure 1-17 : Distribution des points de fusion selon Matsuoka et Fukushima (1986)

- procédé de très haute sélectivité : en théorie, pour des mélanges ne formant pas des solutions solides, une pureté de 100 % peut être atteinte en une seule étape de cristallisation. Notons que d'après Matsuoka (1977), seulement 14,1 % des systèmes binaires forment des solutions solides,
- faible coût d'investissement et de maintenance (Ulrich et al. 2002)
- meilleur niveau de sécurité : en effet, comparé à la distillation, le procédé a lieu à basse température, ce qui réduit considérablement le risque de polymérisation. Notons que la réaction de polymérisation de l'AA est particulièrement exothermique et peut devenir explosive,
- fonctionnement à bas niveau thermique : la cristallisation en milieu fondu est effectuée à basse température, ainsi, elle convient particulièrement aux composés thermosensibles. Plus spécifiquement, l'AA réagit spontanément avec une autre molécule d'AA pour former des dimères par addition 1,4 de Michaël comme le montre le mécanisme réactionnel décrit à la figure 1-18.

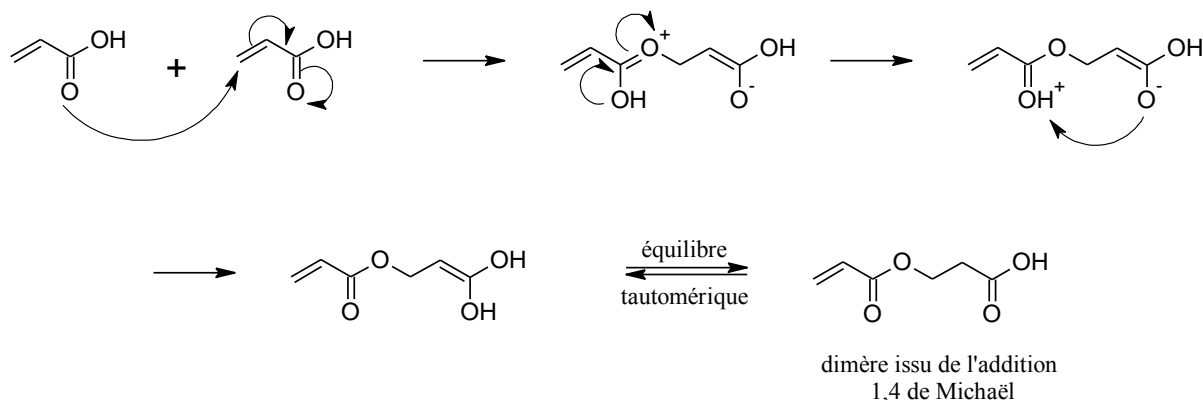


Figure 1-18 : Schéma réactionnel de la formation d'adduits de Michaël, réaction secondaire dégradant l'AA

La dimérisation est favorisée lorsque la température augmente, et particulièrement lors de la distillation de l'AA. Ces pertes dues à cette réaction indésirable sont donc limitées lors d'une purification par cristallisation en milieu fondu.

- Séparation possible de composés de structure chimique très proche : les isomères peuvent être séparés par cristallisation en milieu fondu. Actuellement, le p-dichlorobenzène et le o-dichlorobenzène sont purifiés par cristallisation en milieu fondu, tout comme les isomères du xylène (Ulrich et al. 2002).

### 1.2.3 Principe de fonctionnement de la cristallisation sur surface froide

Dans le cadre du projet de fabrication du bio-AA, les unités de production de l'AA issu du glycérol devront être flexibles, de mise en œuvre aisée, de faibles capacités et situées à proximité des sites de fabrication du biodiesel. La technique qui répond le mieux à ces critères est la cristallisation en couche sur paroi froide, donc en mode fermé. Un cycle de purification par cristallisation en milieu fondu sur paroi froide comprend six étapes comme le montre le diagramme 1-19.

- **Le chargement du cristallisateur** en milieu liquide à purifier (AA+AP).
- **L'étape de cristallisation** : formation de la couche cristalline d'AA sur paroi froide par refroidissement lent de la surface de cristallisation. Notons que cette étape doit être particulièrement lente de façon à limiter l'incorporation d'impuretés.
- **L'égouttage** du milieu et la vidange de la phase liquide résiduelle enrichie en acide propionique.
- **Le ressuage** de la couche cristalline par réchauffement progressif de la surface de cristallisation. Ceci entraîne une fusion partielle des cristaux permettant de faire migrer les poches riches en AP et de laver la couche cristalline des résidus de la phase liquide afin de limiter la rétention surfacique.



- **La vidange** du liquide de ressuage.
- **La fusion totale de la couche cristalline** et la récupération de l'acide acrylique purifié.

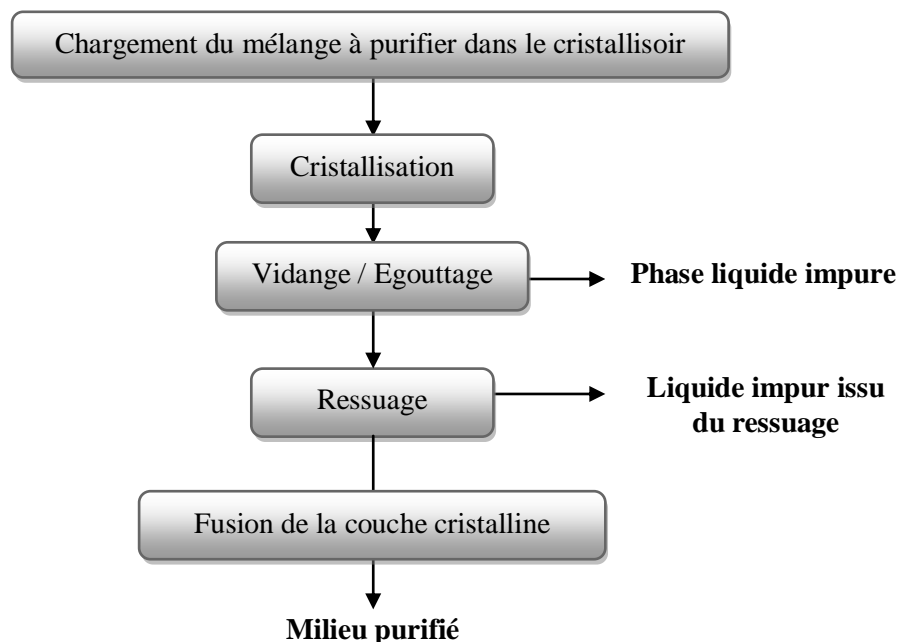


Figure 1-19 : Description d'un cycle complet de purification par cristallisation sur paroi froide

La technologie du cristalliseur se rapproche généralement de la structure des échangeurs de chaleur à calandre. En effet, le cristalliseur est composé de plusieurs tubes de cristallisation, contenus dans une calandre. Deux types de procédés en couche sur surface froide existent :

- **la cristallisation en mode statique**, dans lequel le milieu fondu est stagnant, comme l'illustre la figure 1-20. Ainsi, les transferts de chaleur et de matière ne dépendent que de la convection naturelle du milieu fondu.

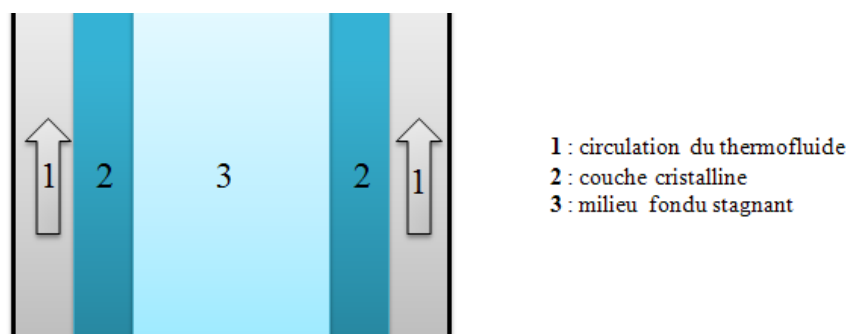


Figure 1-20 : Description de la cristallisation en couche sur paroi froide en mode statique

- **la cristallisation en mode dynamique**, où la phase liquide est mise en mouvement, par pompage, afin d'améliorer les transferts de matière et de chaleur. Deux types de technologies

existent : la circulation de la phase liquide en tube plein (cf. figure 1-21 gauche) et en film tombant (cf. figure 1-21 droite).

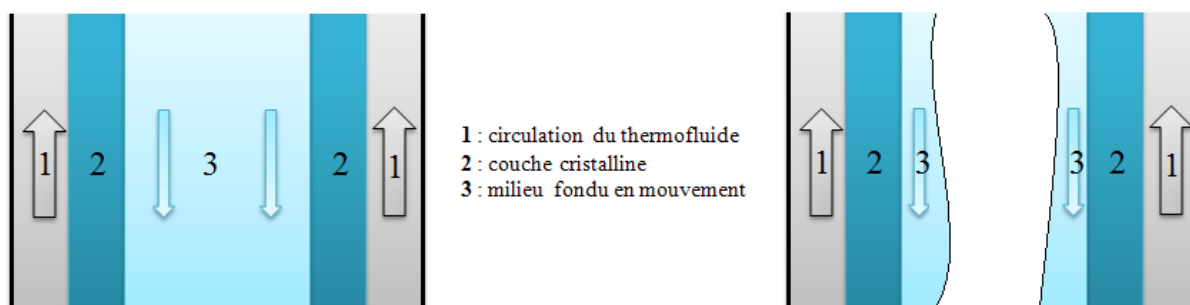


Figure 1-21 : Description de la cristallisation en couche sur paroi froide en mode dynamique : en tube plein (à gauche) et en film tombant (à droite)

La cristallisation en couche sur paroi froide présente de nombreux intérêts :

- Simplicité de mise en œuvre,
- Automatisation aisée,
- Pas de difficultés de séparation liquide-solide,
- Contrôle aisé de la vitesse de croissance cristalline : en effet, cette dernière est directement dépendante de la température de la surface froide,
- Les problèmes d'entartrage sont absents, en effet, l'entartrage est même recherché car il correspond à la formation de la couche cristalline,
- Simplicité de l'équipement car il n'y a pas de mise en mouvement de phase solide, contrairement à la cristallisation en suspension.

Cependant, ce procédé de purification présente quelques désavantages :

- **Faible surface d'échange** liquide solide comparé à la cristallisation en suspension. De plus, ce paramètre est le facteur limitant pour le transfert de matière, augmentant ainsi les temps de cristallisation,
- **Augmentation nécessaire de l'écart de température** entre le fluide refroidissant et la paroi froide : en effet, la couche cristalline de composé organique est isolante et diminue ainsi le transfert de chaleur au fur et à mesure de la cristallisation. Ainsi, pour maintenir une vitesse de croissance cristalline constante, il est nécessaire d'augmenter l'écart de température, force motrice de la cristallisation.

#### 1.2.4 Paramètres utilisés

Afin de caractériser la performance du procédé, plusieurs paramètres sont utilisés : le taux de cristallisation  $I_C$ , le taux de ressuage  $I_{sw}$ , le rendement final  $\eta$  et l'efficacité *eff*. Dans le cas de la purification de l'AA, ces termes sont définis de la manière qui suit :

#### 1.2.4.1 Taux de cristallisation

Le taux de cristallisation correspond au rapport entre la masse solidifiée à la fin de l'étape de cristallisation  $m_{solide}$  et la masse de mélange initial à purifier  $m_{t=0}$ . La masse totale solidifiée  $m_{solide}$  correspond à la somme entre la masse des cristaux produits à la fin du cycle complet de purification  $m_{crist}$  et la masse du liquide issu du ressuage  $m_{sw}$ . En effet, ce résidu correspond à la fraction de masse solide fondue pour permettre le ressuage des cristaux. Le calcul du taux de cristallisation  $\Gamma_c$  est donné par l'équation 1-1.

$$\Gamma_c = \frac{m_{solide}}{m_{t=0}} = \frac{m_{crist} + m_{sw}}{m_{t=0}} \quad \text{Eq. 1-1}$$

Avec :

$m_{solide}$  : la masse solidifiée à la fin de l'étape de cristallisation en **(kg)**

$m_{t=0}$  : la masse de mélange initial à purifier en **(kg)**

$m_{crist}$  : la masse des cristaux produits à la fin du cycle complet de purification en **(kg)**

$m_{sw}$  : la masse du liquide issu du ressuage en **(kg)**

#### 1.2.4.2 Taux de ressuage

Une partie de la masse solide obtenue à l'issue de l'étape de cristallisation est fondue lors de l'étape de ressuage. Le taux de ressuage noté  $\Gamma_{sw}$  traduit cette proportion de phase solide « sacrifiée ».

$$\Gamma_{sw} = \frac{m_{sw}}{m_{solide}} = \frac{m_{sw}}{m_{sw} + m_{crist}} \quad \text{Eq. 1-2}$$

#### 1.2.4.3 Rendement

Comme pour tout procédé de purification, le rendement  $\eta$  est un paramètre clé. Il est défini comme le rapport entre la masse d'acide acrylique purifiée  $m_{crist}^{AA}$  et la masse d'acide acrylique engagée dans l'étape de purification  $m_{t=0}^{AA}$ .

$$\eta = \frac{m_{crist}^{AA}}{m_{t=0}^{AA}} = \frac{\omega_{crist}^{AA} m_{crist}}{\omega_{t=0}^{AA} m_{t=0}} \quad \text{Eq. 1-3}$$

Avec :

$m_{t=0}^{AA}$  : la masse d'acide acrylique engagée dans l'étape de purification en **(kg)**

$m_{crist}^{AA}$  : la masse d'acide acrylique engagée dans l'étape de purification en **(kg)**

$\omega_i^{AA}$  : la fraction massique d'acide acrylique dans la phase i (-)

#### 1.2.4.4 Efficacités et coefficient de distribution

L'efficacité  $eff$  traduit la capacité du procédé à séparer l'AA de l'AP. Ce terme est défini de la manière suivante, avec  $\omega_{AP}$  la fraction massique en AP :

$$eff = 1 - \frac{\omega_{crist}^{AP}}{\omega_{t=0}^{AP}} \quad \text{Eq. 1-4}$$

Ce paramètre varie entre 0, lorsque l'AA n'est pas purifié de l'AP, et 1 lorsque l'AA est totalement pur. En effet, le comportement aux limites de l'efficacité est représenté dans le système 1-5.

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\omega_{crist}^{AP} \rightarrow 0} \frac{\omega_{crist}^{AP}}{\omega_{t=0}^{AP}} = 0 \Rightarrow \lim_{\omega_{crist}^{AP} \rightarrow 0} eff = 1 \\ \lim_{\omega_{crist}^{AP} \rightarrow \omega_{t=0}^{AP}} \frac{\omega_{crist}^{AP}}{\omega_{t=0}^{AP}} = 1 \Rightarrow \lim_{\omega_{crist}^{AP} \rightarrow \omega_{t=0}^{AP}} eff = 0 \end{array} \right. \quad \text{Eq. 1-5}$$

Le coefficient de distribution  $k_{eff}$  est un paramètre utilisé dans la littérature (Ulrich, et al. 2002). Ce terme est défini dans l'équation 1-6.

$$k_{eff} = \frac{\omega_{crist}^{AP}}{\omega_{liq}^{AP}} \quad \text{Eq. 1-6}$$

Pour l'ensemble du procédé, l'efficacité globale de séparation  $eff_g$  est calculée à partir de la teneur en AP présent dans le brut  $\omega_{brut}^{AP}$  et de la fraction massique en AP dans l'AA purifié  $\omega_{AA\_purifié}^{AP}$ , selon l'équation 1-7.

$$eff_g = 1 - \frac{\omega_{AA\_purifié}^{AP}}{\omega_{brut}^{AP}} \quad \text{Eq. 1-7}$$

### 1.3 Procédés récents de cristallisation de l'acide acrylique

Un certain nombre de brevets déposés par Nippon Shokubai, BASF, Arkema, Evonik, Sulzer,... traitent de la purification de l'AA par cristallisation à partir des milieux fondus. Néanmoins, l'AA brut issu de la filière pétrochimique contient bien moins d'AP que l'AA issu de la filière végétale. Il est à noter qu'un brevet déposé par Arkema et traitant de la purification de l'AA issu du glycérol (Fauconet, 2011) est paru en cours de la thèse.

#### 1.3.1 Brevets de Nippon Shokubai (2002)

Selon Ueno et al. (2002), cinq cristalliseurs en série sont nécessaires à la production d'AA glacial, dont la pureté est supérieure à 99,9 %. L'AA brut est introduit à l'entrée du cristalliseur n°3. La phase solide sortant du cristalliseur  $n$  est purifiée dans le cristalliseur  $(n+1)$ . Le liquide issu du ressuage est recyclé au niveau du cristalliseur  $n$  et la phase liquide résiduelle impure est traitée au cristalliseur  $(n-1)$ .

Deux étapes de cristallisation sont réalisées en mode statique et trois cristallisations ultérieures sont opérées en film tombant, en mode dynamique, comme schématisé dans la figure 1-22.

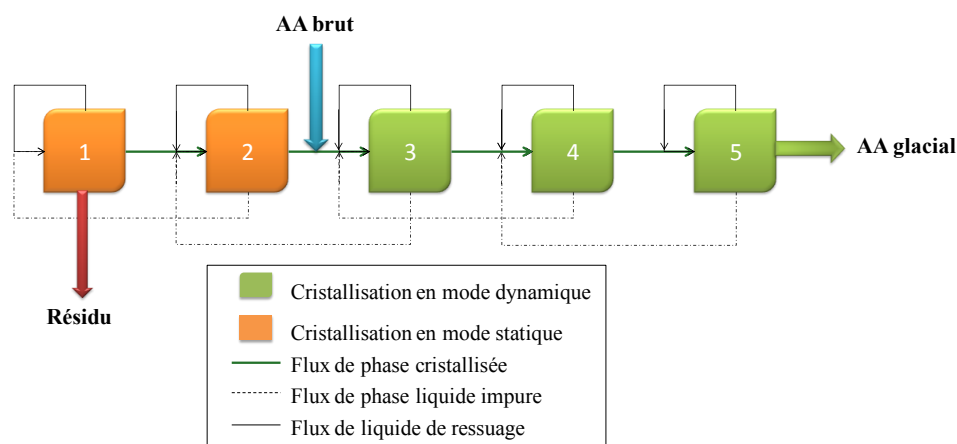


Figure 1-22 : Ensemble du dispositif de purification de l'AA par cristallisation en milieu fondu breveté par Nippon Shokubai (Ueno et al. 2002)

Les fractions les plus impures sont purifiées dans les cristallisoirs en mode statique, dont le volume est inférieur au volume des cristallisoirs en mode dynamique. Le tableau 1-4 décrit les caractéristiques des cristallisoirs, d'après Ueno (2002).

Type de cristallisoir	$h / m$	$\phi_{int} / mm$	$V / L$
Cristallisoir statique	1	90	6,4
Cristallisoir dynamique Film tombant	6	70	23,1

Tableau 1-4 : Dimensions caractéristiques des cristallisoirs utilisés – hauteur  $h / m$  ; diamètre interne  $\phi_{int} / mm$  ; volume  $V / L$  (Ueno et al. 2002)

Lors d'un cycle de purification, le taux de cristallisation est compris entre 60 et 80 %. Quant au taux de ressuage, entre 15 et 25 % de la matière solide est fondue pour le ressuage des cristaux. D'après les différents exemples cités, un AA dont la pureté est supérieure à 99,9 % peut être produit à un débit d'environ  $5,7 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ . Quelques brevets dont ceux de Serata (2004), Nakagawa (2010) et Sugimoto (2012) revendiquent la purification d'un AA issu du pétrole par cristallisation en milieu fondu. Cependant, il n'y a pas de restriction quant à la technologie utilisée. En effet, différents cristallisoirs peuvent être utilisés :

- En mode continu avec la colonne de cristallisation à surface raclée ou Backmixing Column Crystallizer (BMC) ou le cristallisoir à disque refroidissant ou Cooling Disk Crystallizer (CDC).

- En réacteur fermé par cristallisation en mode statique ou dynamique.

### 1.3.2 Brevets de BASF (1998)

Machhammer et al. (1998) décrivent la purification d'AA par cinq étapes successives de cristallisation. De la même manière que Ueno et al. (2002), l'AA est traité par trois cycles de cristallisation en mode dynamique en tube plein et deux cycles de cristallisation en mode statique. La cristallisation en mode dynamique a lieu dans le dispositif décrit à la figure 1-23.

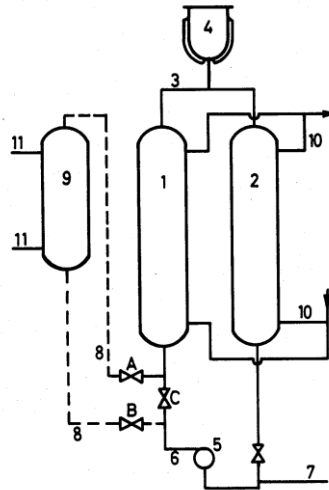


Figure 1-23 : Dispositif de cristallisation en mode dynamique en tube plein (Wintermantel, 1985) : (1) et (2) tubes de cristallisation

La surfusion, phénomène défini en 1.2.1., entraîne une croissance cristalline trop rapide et des inclusions de milieu fondu, contenant les impuretés, dans la couche cristalline. Afin d'éviter ce désagrément, un cycle de purification en mode dynamique commence par la formation d'une couche d'amorçage. Pour cela, l'ensemble du circuit de cristallisation est rempli de milieu fondu à purifier, puis égoutté. La température du système est alors fixée à 2 °C en dessous de la température de fusion du milieu, puis une mince couche solide se forme à la paroi. Le circuit est vidangé, égoutté puis rempli à nouveau du milieu fondu à purifier et l'étape de cristallisation débute alors.

Le dispositif utilisé pour réaliser la cristallisation en mode statique est un tube en verre avec double enveloppe pour thermostatier le milieu.

Le tableau 1-5 contient l'ensemble des données disponibles sur les cristallisoirs.

Type de cristallisateur	$h / m$	$\phi_{int} / mm$	$V / L$	$\Gamma_C / \%$	Ressuage
Cristallisateur statique	1	80	5,0	50 %	Oui
Cristallisateur dynamique Tube plein (Wintermantel, 1985)	5	70	23,1	45 %	Non

Tableau 1-5 : Caractéristiques des cristallisateurs utilisés : statique et dynamique – hauteur  $h / m$  ; diamètre interne  $\phi_{int} / mm$  ; volume  $V / L$  ; taux de cristallisation  $\Gamma_C / \%$  (Wintermantel, 1985)

Pour un rendement global de purification de 99,2 %, il est possible de produire un AA glacial (pureté > 99,95 %) avec une productivité de 422 g.h<sup>-1</sup>. Il est aussi précisé que la teneur finale en AP est inférieure à 500 ppm, mais aucune donnée n'est disponible quant à la concentration initiale en AP.

### 1.3.3 Brevets d'Evonik (2011)

L'un des derniers brevets déposés (Hengstermann et al. 2011) traite de la cristallisation en film tombant de milieux riches en eau ( $\approx 40 \%$ ). L'ensemble du dispositif utilisé est illustré sur la figure 1-24.

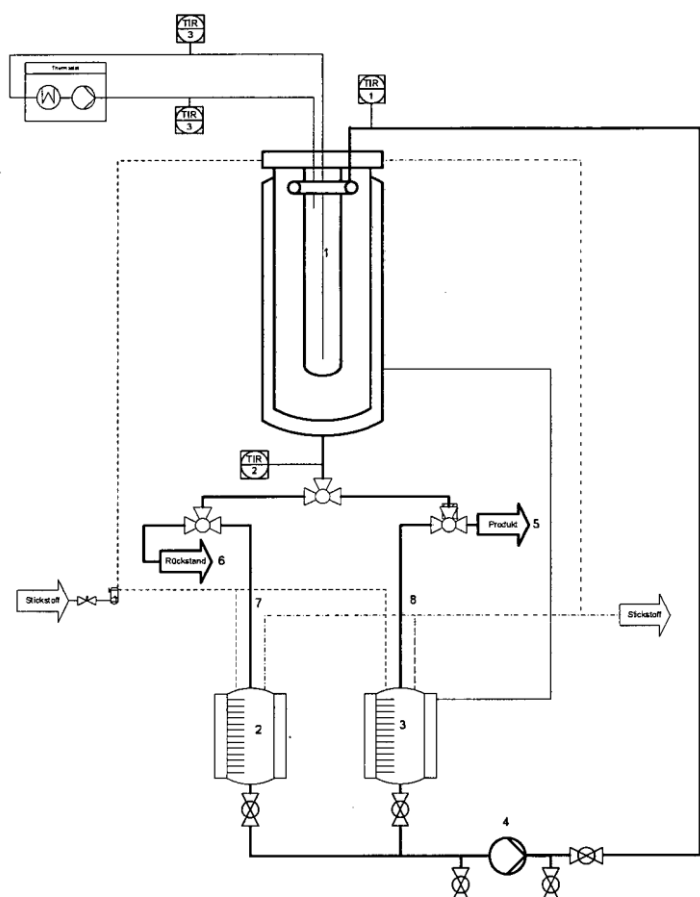


Figure 1-24 : Dispositif utilisé dans le brevet déposé par Evonik (Hengstermann et al. 2011) : (1) doigt froid ou tube de cristallisation, (2) milieu fondu initial à purifier, (3) cuve de circulation du milieu fondu, (4) pompe de recirculation, (5) milieu purifié, (6) résidu – phase liquide finale impure

Le dispositif expérimental est composé :

- D'une cuve contenant le milieu initial à purifier (2).
- D'un doigt froid ou tube de cristallisation, autour duquel cristallise l'AA (1), de 5 cm de diamètre et de 70 cm de hauteur soit une surface de 1200 cm<sup>2</sup>. Le doigt froid est thermostaté par la circulation d'un thermofluide.
- D'une cuve contenant le milieu fondu en circulation (3).

Le mélange à purifier (2 kg) est pompé à une vitesse de 600 L.h<sup>-1</sup>, puis ruisselle sur le tube de cristallisation, refroidi à une vitesse de 0,5 K.min<sup>-1</sup>. Le mélange à purifier étant particulièrement impur, les premiers cristaux se forment à partir de -14 °C. A la fin du cycle de refroidissement, une couche cristalline de 0,7 cm est formée. La phase liquide résiduelle impure (1,5 kg) est alors isolée. Les cristaux sont alors purifiés par ressuage. La fusion partielle cristalline a lieu par un réchauffement progressif du doigt froid à une vitesse de 0,25 K.min<sup>-1</sup>. L'étape de ressuage s'arrête lorsque la température atteint -11,3 °C. La phase solide (400 g) est alors totalement fondue à 0 °C. Les caractéristiques de la phase solide et du milieu initial figurent dans le tableau 1-6.

Composé	AA Brut	AA purifié
Acide Acrylique	59,4 %	63,7 %
Eau	39,4 %	36,2 %
Autres	1,2 %	0,1 %
<b><i>m / kg</i></b>	2	0,4

Tableau 1-6 : Compositions massiques des différents flux issus de la purification de l'AA par cristallisation sur surface froide en film tombant – masse ***m / kg*** (Hengstermann et al. 2011)

Notons que le rendement de cette étape de purification est seulement de 21,4 % alors que les taux de cristallisation recherchés sont compris entre 60 et 80 %.



### 1.3.4 Brevets de Sulzer (1996)

Saxer et al. (1996) proposent un dispositif de purification de l'AA à 97,8 % sur paroi froide comprenant sept étapes de cristallisation successives comme l'indique la figure 1-25 :

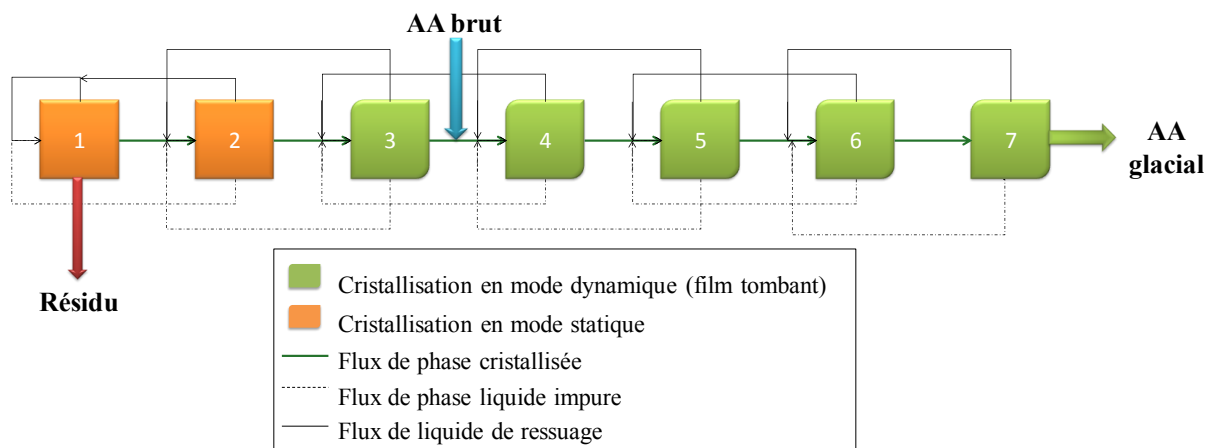


Figure 1-25 : Description de l'ensemble des cristalliseurs en série nécessaire à la purification de l'AA – Sulzer, Saxer et al. (1996)

Contrairement aux autres procédés présentés dans la littérature, le liquide issu du ressuage produit dans le cristalliseur  $n$  est recyclé au cristalliseur  $n-1$ .

La cristallisation en mode dynamique a lieu dans un dispositif similaire à celui décrit par Saxer (1971). L'appareillage est constitué d'un faisceau de tubes contenus dans une calandre dans laquelle circule le thermofluide. Le milieu à purifier est introduit dans un distributeur qui permet à la phase liquide de s'écouler en film tombant à l'intérieur des tubes de cristallisation. Notons que Saxer et al. (2002) utilisent le précédent dispositif pour cristalliser en film tombant, mais aussi en tube plein. La figure 1-26 représente le type de dispositif construit par Sulzer.

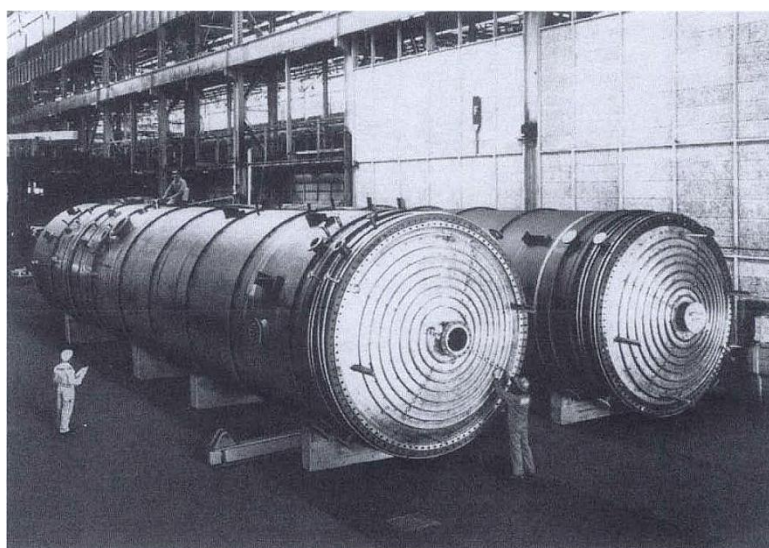


Figure 1-26 : Deux cristalliseurs en film tombant en construction de Sulzer contenant chacun 1 000 tubes d'une longueur totale de 12 m. (Ulrich et al. 2002)

Le tableau 1-7 contient les analyses chimiques des différentes fractions. L'efficacité globale de séparation est définie dans la partie [1.2.4.4](#).

Composé	AA Brut	Phase liquide résiduelle	AA purifié	$eff_g / -$
Acide Acrylique	97,771 %	52,2 %	99,933 %	-
Acide Acétique	2500 ppm	5,14 %	180 ppm	0,93
Acide Propionique	210 ppm	3600 ppm	50 ppm	0,76
Dimères	7000 ppm	14,88 %	270 ppm	0,96
Aldéhydes	280 ppm	6200 ppm	traces	1
Eau	1,2 %	26,14 %	170 ppm	0,99
Phénothiazine	300 ppm	6600 ppm	traces	1

Tableau 1-7 : Compositions massiques des différents flux issus de la purification de l'AA par cristallisation sur paroi froide et compositions des différents flux avec  $eff_g / -$  l'efficacité globale de séparation – Sulzer (Saxe, 2002)

D'après ces données, le rendement global de purification atteint 95,5 % avec la production d'un AA dont la pureté est supérieure à 99,9 %. Le procédé est particulièrement efficace pour les aldéhydes, la phénothiazine, l'eau et les dimères. En revanche, les étapes de cristallisation séparent plus difficilement l'AP et l'acide acétique.

### 1.3.5 Brevets d'Arkema (2011)

L'AA issu du glycérol (Fauconet, 2011) peut être purifié par un ensemble d'unités de cristallisation sur surface froide, comme le montre la figure 1-27.

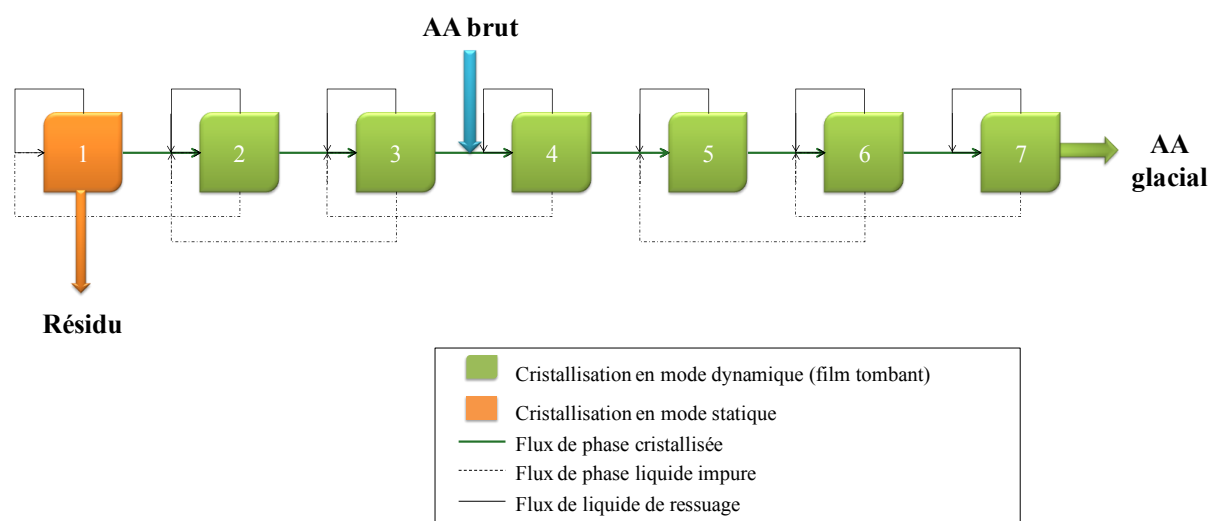


Figure 1- 27 : Ensemble d'unités de cristallisation en série nécessaires à la purification de l'AA – Arkema (Fauconet, 2011)

L'acide acrylique brut est alimenté au niveau du cristalliseur n°4. De la même façon que Ueno et al. (2002), la phase solide issue du cristalliseur  $n$  alimente le cristalliseur  $n+1$ . Le milieu fondu résiduel impur est introduit au niveau du cristalliseur  $n-1$  et le liquide issu du ressuage est dirigé vers l'alimentation du cristalliseur  $n$ . Sept cristalliseurs en série sont nécessaires dont :

- Six cristalliseurs en film tombant dont la structure est proche de celle décrite par Guardani (2001) et Hengstermann (2011). Le taux de cristallisation par étape est d'environ 60 % pour les cristalliseurs 2 et 3, soient ceux qui traitent un AA relativement impur. Quant aux cristalliseurs numérotés de 4 à 7, ces derniers cristallisent environ 70 % de la masse introduite.
- Un cristalliseur en mode statique pour la fraction la plus impure dont le taux de cristallisation est de 50 %.

Pour tous les cristalliseurs, lors de l'étape de cristallisation, la vitesse de refroidissement du fluide caloporteur est comprise entre 0,1 et 0,5 °C.min<sup>-1</sup>. Quant à l'étape de ressuage, 5 % de la masse cristalline est fondue pour purifier les cristaux. Le tableau 1-8 contient l'ensemble des analyses chimiques des fractions issues de l'étape de purification. Le terme d'efficacité globale de séparation est défini dans la partie 1.2.4.4.

Composé	AA Brut	Résidu	AA purifié	$eff_g / -$
Acide Acrylique	98,2 %	54,3 %	99,9 %	-
Acide Acétique	6800 ppm	4,3 %	50 ppm	0,99
Acide Propionique	7600 ppm	16,7 %	410 ppm	0,95
Furfural	50 ppm	0,8 %	< 1 ppm	1
Protoanémone	90 ppm	1 %	< 1 ppm	1
Benzaldehyde	120 ppm	2 %	< 1 ppm	1
Acide 2-buténoïque	160 ppm	2 %	< 1 ppm	1
Anhydride Maléique	1200 ppm	8,9 %	< 1 ppm	1
Eau	2100 ppm	7,3 %	< 80 ppm	1
Ditolyl Ether	50 ppm	Pas de données	Pas de données	-
Acroléine	Pas de données	1,6 %	< 1 ppm	-

Tableau 1-8 : Compositions massiques des différents flux issus de la purification de l'AA issu du glycérol par cristallisation sur surface froide en film tombant – efficacité globale de séparation  $eff_g / -$  (Fauconet, 2011)

Pour un même nombre d'étapes que Saxer et al. (2002), les efficacités de séparation des différents composés sont largement supérieures aux résultats obtenus dans le procédé de Sulzer. Les différences résident dans les points suivants :

- Le mode de recyclage des phases liquides issues du ressuage du cristalliseur  $n$  : vers  $n$  pour Arkema et vers  $n-1$  pour Sulzer,
- Le cristalliseur recevant l'alimentation globale du procédé : n° 3 pour Arkema et n° 4 pour Sulzer,
- Le nombre de cristallisation en mode dynamique : six pour Arkema et cinq pour Sulzer.

### 1.3.6 Brevets et publications sur la cristallisation en continu de l'acide acrylique

Plusieurs méthodes de cristallisation en continu ont été publiées et brevetées. Il est intéressant de donner à titre indicatif, quelques données chiffrées. Les travaux de Funakoshi et al. (2002) et ceux de Chen et al. (2006) modélisent et décrivent les mécanismes d'une colonne de cristallisation en suspension inclinée, dont le volume est proche de 2 L, appliqués au système binaire AA+ AP. Ce dispositif est une colonne de verre double enveloppe à surface raclée. La teneur en AP contenue dans le mélange à purifier est d'environ 10 % (masse). La proportion de cristaux en suspension est comprise entre 47 % et 58 %. Dans un tel dispositif, des cristaux d'une pureté de 98 % (masse) peuvent être produits au bout d'une dizaine d'heures. Pour ces résultats et selon le reflux imposé dans la colonne, la productivité varie entre 40 et 800 g.h<sup>-1</sup>.

L'un des procédés de séparation en continu, brevetés par BASF, (Nestler et al. 2002) fait intervenir un cristalliseur à surfaces raclées contenant de 20 % à 40 % de cristaux en suspension. La séparation entre les cristaux et la phase liquide a lieu par centrifugation : 2 000 tours.min<sup>-1</sup> pendant 5 min. Ces cristaux sont alors purifiés par ressuage dans une centrifugeuse chauffante à 2 000 tours.min<sup>-1</sup> pendant 50 sec. Le tableau 1-9 donne les compositions des différentes fractions massiques obtenues pour une étape de cristallisation :

Composé	AA Brut	Phase liquide résiduelle	AA purifié	$eff_g / -$
Acide Acrylique	99,70 %	99,55 %	99,95 %	-
Acide Acétique	1400 ppm	2110 ppm	240 ppm	0,83
Acide Propionique	220 ppm	310 ppm	70 ppm	0,68
Acide Maléique	20 ppm	35 ppm	< 5 ppm	1
Phénothiazine	260 ppm	385 ppm	35 ppm	0,86
Eau	800 ppm	1100 ppm	100 ppm	0,87

Tableau 1-9 : Compositions massiques des différents flux issus de la purification de l'AA par une étape de cristallisation en suspension - efficacité globale de séparation  $eff_g / -$  (Nestler et al. 2002)

D'après l'ensemble des analyses, le rendement de purification est de 62,5 %. Les meilleures efficacités de séparation sont obtenues pour l'eau et la phénothiazine. L'acide acétique peut aussi être correctement purifié par cristallisation en milieu fondu et le composé le plus difficilement séparable est l'AP.

D'autres méthodes (Eck et al. 2006) font intervenir des colonnes de lavage à contre-courant, plus complexes que les précédents dispositifs cités pour purifier par cristallisation en suspension. Les résultats présentés dans le tableau 1-10 sont obtenus pour l'une de ces colonnes de lavage :

Composé	AA Brut	Phase liquide résiduelle	AA purifié	$eff_g / -$
Acide Acrylique	97,2 %	96,4 %	99,7 %	-
Acide Acétique	4000 ppm	6000 ppm	1030 ppm	0,74
Acide Propionique	619 ppm	744 ppm	225 ppm	0,64
Furfural	5000 ppm	7000 ppm	7 ppm	1
Benzaldehyde	703 ppm	925 ppm	1 ppm	1
Anhydride Maléique	1500 ppm	2000 ppm	2 ppm	1
Phénothiazine	200 ppm	263 ppm	< 1 ppm	1
Eau	1,5 %	1,9 %	0,1 %	0,93

Tableau 1-10 : Compositions massiques des différents flux issus de la purification de l'AA par cristallisation en suspension - efficacité globale de séparation  $eff_g / -$  (Eck et al. 2006)

D'après les données disponibles, le rendement d'une étape est de 85 %. Les efficacités de séparation obtenues pour différentes impuretés sont légèrement inférieures à celles obtenues dans le dispositif de Nestler et al. (2002), cela est certainement dû au fait que le rendement produit par Eck et al. (2006) est de 85 % alors que celui de Nestler et al. (2002) de 62,5 %. En effet, plus le rendement est élevé, moins l'efficacité de séparation est élevée. Enfin, les technologies utilisées sont différentes, tout comme la teneur initiale en AA. Ainsi, les procédés en continu semblent permettre la séparation de l'AA et de l'AP.

### 1.3.7 Conclusions

Les procédés de cristallisation en milieu fondu de l'AA actuellement publiés ou brevetés semblent être favorables à la séparation de l'AP de l'AA, qu'ils soient en régime fermé ou continu. L'AA est actuellement purifié par une succession de cristallisoirs en série dont le nombre augmente avec la teneur en impuretés contenues dans l'AA initial à purifier. Dans une majorité de cas, les fractions les plus impures sont purifiées par une ou deux étapes de cristallisation en mode statique. Les autres

fractions sont communément traitées par cristallisation en mode dynamique : en film tombant ou en tube plein. Les appareillages utilisés sont variés, les principaux peuvent être cités :

- les faisceaux de tubes contenus dans une calandre, où l'AA cristallise sur les parois internes des tubes (Ulrich, 2002 ; Saxer, 1996)
- le tube de cristallisation autour duquel se forme la couche cristalline par ruissellement de la phase liquide sur la paroi (Hengstermann, 2011 ; Fauconet, 2011)
- les dispositifs de cristallisation en suspension tels que les cristalliseurs à surfaces raclées (Nestler, 2002 ; Chen, 2006 ; Ulrich, 2002) ou encore les cristalliseurs à disque refroidissant (Serata, 2004 ; Nakagawa, 2010 ; Sugimoto, 2012)

Cependant, il n'existe pas d'étude thermodynamique du système AA + AP qui décrive précisément l'équilibre liquide-solide, donnée fondamentale à l'étude du procédé de cristallisation en milieu fondu. En effet, les données issues de la littérature sont restreintes (Lohmann et al. 1998) et il est donc nécessaire d'établir précisément le diagramme de phases liquide-solide du binaire AA + AP.

## Chapitre 2

### **Détermination du diagramme de phases liquide-solide du binaire acide acrylique + acide propionique. Essais de purification en mode statique**

<b>1.1</b>	<b>Production de l'acide acrylique d'origine végétale.....</b>	<b>4</b>
1.1.1	Données générales.....	4
1.1.2	De la production actuelle de l'acide acrylique à la voie végétale.....	4
1.1.3	Différences physico-chimiques entre l'acide acrylique et l'acide propionique.....	8
1.1.4	Conclusions .....	10
<b>1.2</b>	<b>La cristallisation à partir des milieux fondus .....</b>	<b>10</b>
1.2.1	Présentation générale .....	10
1.2.2	Avantages de la cristallisation à partir des milieux fondus .....	13
1.2.3	Principe de fonctionnement de la cristallisation sur surface froide .....	15
1.2.4	Paramètres utilisés.....	17
1.2.4.1	Taux de cristallisation .....	18
1.2.4.2	Taux de ressuage .....	18
1.2.4.3	Rendement.....	18
1.2.4.4	Efficacités et coefficient de distribution .....	19
<b>1.3</b>	<b>Procédés récents de cristallisation de l'acide acrylique.....</b>	<b>19</b>
1.3.1	Brevets de Nippon Shokubai (2002).....	19
1.3.2	Brevets de BASF (1998) .....	21
1.3.3	Brevets d'Evonik (2011) .....	22
1.3.4	Brevets de Sulzer (1996) .....	24
1.3.5	Brevets d'Arkema (2011).....	25
1.3.6	Brevets et publications sur la cristallisation en continu de l'acide acrylique.....	27
1.3.7	Conclusions .....	28
<b>2.1</b>	<b>Détermination du diagramme de phases liquide-solide.....</b>	<b>31</b>
2.1.1	Données générales.....	31
2.1.2	Informations disponibles dans la littérature .....	33
2.1.3	Détermination expérimentale de la courbe du liquidus du diagramme de phases liquide-solide du binaire Acide Acrylique + Acide Propionique .....	36
2.1.3.1	Détermination par la méthode analytique .....	36
2.1.3.2	Détermination par la méthode synthétique .....	39
2.1.3.3	Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes .....	40
2.1.3.4	Construction du diagramme de phases .....	41
2.1.4	Comparaison avec les résultats de Lohmann et al. (1998).....	43

2.1.4.1	Comparaison des points de fusion des corps purs .....	43
2.1.4.2	Comparaison des courbes du liquidus .....	43
2.1.5	Conclusions .....	47
<b>2.2</b>	<b>Premiers essais de purification par cristallisation sur paroi froide en mode statique.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Principe et dispositifs expérimentaux .....	48
2.2.2	Expérimentations .....	50
2.2.2.1	Profils de température appliqués .....	50
2.2.2.2	Conditions expérimentales .....	51
2.2.3	Résultats .....	51
2.2.3.1	Etude de l'étape de cristallisation .....	51
a.	Observations de la croissance cristalline .....	51
b.	Evolution au cours du temps de la quantité d'AP dans la phase liquide .....	54
c.	Influence de la vitesse de refroidissement sur l'efficacité de séparation .....	55
2.2.3.2	Etude de l'étape de ressuage .....	57
a.	Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et le rendement.....	57
b.	Vitesse de ressuage et comparaison surface en verre / surface en acier.....	58
2.2.3.3	Limitations du dispositif .....	59
a.	Limitation du rendement maximal .....	59
b.	Durées de cycle de purification.....	60
<b>2.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>60</b>
3.1.1	Principes et conception du cristalliseur.....	64
3.1.2	Protocole et conditions opératoires .....	66
3.1.3	Résultats expérimentaux.....	67
3.1.3.1	Analyses chimiques des différentes fractions produites .....	67
3.1.3.2	Impact de la recirculation du milieu fondu sur la température .....	67
3.1.3.3	Couples {efficacité ; rendement} obtenus .....	68
3.1.3.4	Difficultés rencontrées .....	69
3.1.4	Conclusions .....	69
<b>3.2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en film tombant.....</b>	<b>70</b>
3.2.1	Principes et conception du cristalliseur en film tombant .....	70
3.2.1.1	Conception du dispositif expérimental .....	70
3.2.1.2	Conception du distributeur et du tube de cristallisation.....	70
3.2.1.3	Ensemble de l'appareillage expérimental .....	73
3.2.2	Protocole et conditions opératoires .....	75
3.2.2.1	Formation de la couche d'amorçage.....	75



3.2.2.2	Etape de cristallisation et de ressuage.....	75
3.2.2.3	Profil de température d'un cycle de purification.....	76
3.2.3	Résultats expérimentaux.....	76
3.2.3.1	Reproductibilité des résultats .....	76
3.2.3.2	Etude de la couche cristalline .....	77
a.	Etude de la couche d'amorçage .....	77
b.	Morphologie de la couche cristalline .....	78
c.	Incorporation des impuretés dans la couche cristalline .....	79
3.2.3.3	Evaluation de l'efficacité du dispositif .....	81
a.	Etude de l'étape de cristallisation – impact sur l'efficacité.....	81
b.	Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et sur le rendement .....	84
3.2.3.4	Vitesses de cristallisation et de ressuage.....	86
a.	Etape de cristallisation.....	87
b.	Etape de ressuage .....	87
3.2.3.5	Impact de la fraction massique en l'acide propionique .....	88
a.	Influence sur la température de cristallisation .....	88
b.	Influence sur l'efficacité .....	89
3.2.4	Modélisation de la masse cristallisée .....	89
3.2.4.1	Premier modèle établi .....	89
3.2.4.2	Second modèle et variation du coefficient d'échange thermique.....	94
3.2.5	Conclusions .....	97
<b>3.3</b>	<b>Comparaison entre le mode statique et le mode dynamique.....</b>	<b>97</b>
3.3.1	Comparaison des couples { efficacité ; rendement } .....	97
3.3.2	Capacité de production de liquide issu du ressuage.....	98
<b>3.4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>100</b>
<b>4.1</b>	<b>Cristallisation sur surfaces milli/micro-structurées .....</b>	<b>102</b>
4.1.1	Objectifs, fabrication et dimensions caractéristiques.....	102
4.1.1.1	Objectifs et présentation des surfaces milli/micro-structurées.....	102
4.1.1.2	Dimensions caractéristiques et gain de surface par hauteur de tube .....	103
a.	Surface lisse .....	103
b.	Surface à ailettes .....	104
c.	Surface avec rainures hélicoïdales .....	107
4.1.1.3	Conception du dispositif de cristallisation .....	110
4.1.2	Purification par cristallisation en film tombant sur surface milli/micro-structurée	112
4.1.2.1	Protocole expérimental .....	112
4.1.2.2	Résultats .....	113

a.	Evolution de la cristallisation.....	113
b.	Couples {efficacité ; rendement} obtenus et comparaison avec la surface lisse 114	
c.	Impact de la vitesse de refroidissement du tube de cristallisation sur l'efficacité de séparation.....	116
d.	Cinétiques de cristallisation.....	117
e.	Cinétiques de ressuage.....	118
4.1.2.3	Comparaison des différents dispositifs.....	120
4.1.3	Conclusion et perspectives.....	122
<b>4.2</b>	<b>Purification d'un bio-AA brut synthétique.....</b>	<b>123</b>
4.2.1	Caractéristiques du bio-AA brut synthétique.....	123
4.2.1.1	Composition chimique.....	123
4.2.1.2	Diagramme de phases des mélanges binaires AA + impuretés.....	124
4.2.2	Purification par cristallisation en film tombant.....	127
4.2.2.1	Protocole expérimental.....	127
4.2.2.2	Méthodes analytiques.....	128
4.2.2.3	Résultats.....	128
a.	Observations visuelles.....	128
b.	Couples {efficacité ; rendement} obtenus.....	129
c.	Impact du degré d'impureté du mélange à purifier.....	132
4.2.2.4	Conclusion.....	132
4.2.3	Comparaison avec le binaire AA + AP.....	132
<b>4.3</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>133</b>
<b>5.1</b>	<b>Modélisation du transfert de chaleur dans la cristallisation en film tombant.....</b>	<b>135</b>
5.1.1	Contexte de l'étude et description des conditions opératoires.....	135
5.1.2	Modèles mathématiques utilisés.....	136
5.1.3	Transfert de chaleur dans le tube de cristallisation.....	138
5.1.4	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube lisse.....	140
5.1.4.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie.....	140
5.1.4.2	Gradient de température dans le système.....	141
5.1.4.3	Conclusions.....	144
5.1.5	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube à ailettes.....	145
5.1.5.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie.....	145
5.1.5.2	Gradient de température dans le système.....	147
5.1.5.3	Conclusions.....	148
5.1.6	Comparaison entre tube lisse et tube à ailettes.....	148

<b>5.2</b>	<b>Schéma optimal de purification à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristalliseurs fermés avec recyclages .....</b>	<b>150</b>
5.2.1	Programmation sous Fortran – Ecriture du programme purification .....	150
5.2.1.1	Considérations générales.....	150
5.2.1.2	Description des différents éléments du programme .....	151
a.	Tableau C(8;60) de données .....	151
b.	Sous-programme cristalliseur .....	151
c.	Sous-programme iteration .....	152
d.	Sous-programme elimination.....	153
e.	Sous-programme verification.....	154
5.2.1.3	Fonctionnement du programme.....	155
5.2.2	Résultats de la modélisation .....	156
5.2.2.1	Exemple d'une simulation de la purification d'un acide acrylique brut .....	156
5.2.2.2	Impact du taux de cristallisation et de l'efficacité.....	158
a.	Impact de l'efficacité de séparation .....	158
b.	Impact du taux de cristallisation .....	158
c.	Impact du rendement et de l'efficacité sur le nombre d'étapes .....	160
5.2.2.3	Variation du nombre d'étapes de cristallisation en fonction du ressuage.....	162
5.2.3	Conclusions .....	164
<b>5.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>164</b>
<b>1</b>	<b>Résultats obtenus par cristallisation sur paroi froide en mode statique dans un cristalliseur tube-calandre .....</b>	<b>172</b>
1.2	Cristallisation en mode statique sur une paroi en acier .....	173
<b>2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique .....</b>	<b>174</b>
2.1	Dessin technique du cristalliseur monotube.....	174
2.2	Résultats obtenus en mode dynamique en cristalliseur monotube en acier .....	175
2.3	Dessin technique du distributeur – cristallisation en film tombant.....	176
2.4	Dessin technique du couvercle + distributeur – cristallisation en film tombant ....	177
2.5	Résultats obtenus en film tombant sur surface lisse .....	178
<b>3</b>	<b>Cristallisation sur surface micro- et milli-structurées et purification de mélange complexes .....</b>	<b>183</b>
3.1	Dessin technique du dispositif modifié - flexible et modulaire.....	183
3.2	Dessin technique du dispositif à ailettes .....	184
3.3	Résultats obtenus par cristallisation sur surfaces micro/milli-structurées .....	185

3.4	Résultats obtenus lors de la purification de mélanges complexes - cristallisation sur surfaces milli-structurées .....	187
3.5	Points de la courbe de liquidus des équilibres liquide-solide issus de la littérature	189
3.5.1.1	Binaire acide acrylique (AA) + eau .....	189
3.5.1.2	Binaire acide acrylique (AA) + acide acétique (AcOH).....	189
3.5.1.3	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide acétique (AcOH).....	190
3.5.1.4	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide propionique (AP) .....	191
<b>4</b>	<b>Modélisation de l'ensemble du procédé de purification .....</b>	<b>192</b>
4.1	Code du programme purification .....	192
4.2	Exemple de simulation obtenue par le programme purification.....	196

## CHAPITRE 2

### DETERMINATION DU DIAGRAMME DE PHASES LIQUIDE-SOLIDE DU BINAIRE ACIDE ACRYLIQUE + ACIDE PROPIONIQUE ET ESSAIS DE PURIFICATION EN MODE STATIQUE

#### 2.1 Détermination du diagramme de phases liquide-solide

##### 2.1.1 Données générales

Le diagramme de phases liquide-solide est l'ensemble des données thermodynamiques fondamentales nécessaires au procédé de purification par cristallisation en milieu fondu. Tout d'abord, il permet de vérifier l'absence de zones de miscibilité à l'état solide des composés à séparer. En effet, le cas des solutions solides rend presque impossible la séparation de composés par cristallisation en milieu fondu. La figure 2-1 représente deux diagrammes de phases liquide-solide, celui d'un binaire miscible à l'état solide (gauche) et celui d'un binaire formant un eutectique (droite).

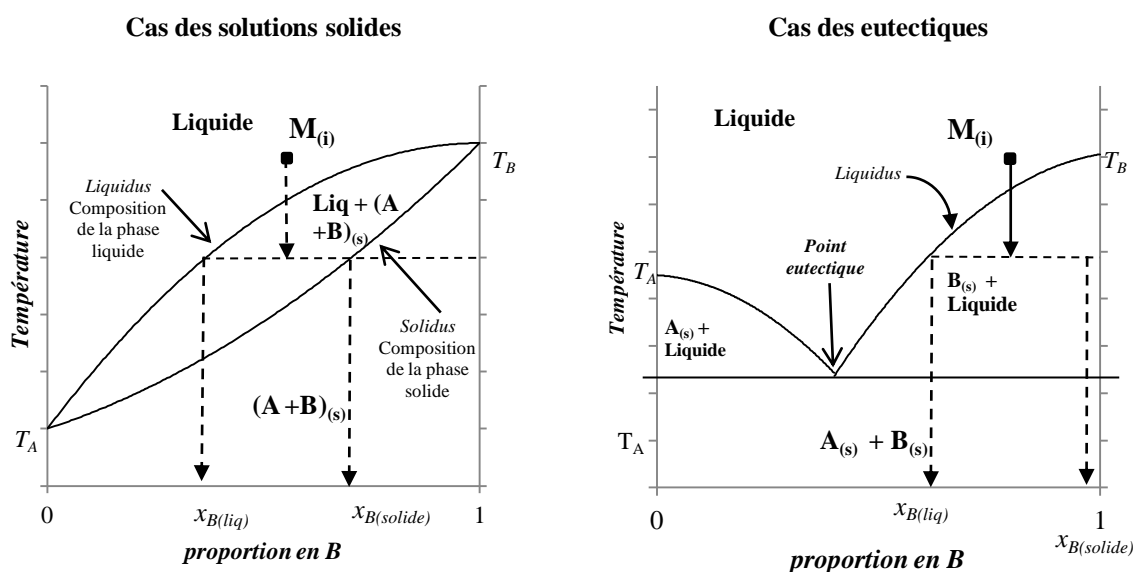


Figure 2-1 : Représentations graphiques de diagrammes de phases liquide-solide d'un binaire formant une solution solide (gauche) et d'un binaire à eutectique (droite) avec  $x_B / - (mol)$  la fraction massique du composé B et  $T_j / K$  la température de fusion du composé  $j$  pur (A ou B)

En partant d'un mélange liquide à purifier dont la composition est représentée par le point  $M(i)$ , le refroidissement du milieu entraîne la formation d'une phase solide et d'une phase liquide dont les compositions sont données respectivement par la courbe du solidus et du liquidus. Dans le cas des solutions solides, contrairement aux équilibres eutectiques, la phase cristalline est un mélange des deux constituants. Ainsi, d'une manière analogue à la distillation, chaque cristalliseur représenterait un étage théorique. Le nombre d'étapes de cristallisation peut alors devenir très important.

Les courbes du liquidus et de solidus sont une information essentielle du diagramme de phases, car elles déterminent les zones de coexistence liquide-solide. De plus, la courbe du liquidus indique la température thermodynamique à partir de laquelle un mélange cristallise par refroidissement. Ainsi, pour un mélange initial à purifier de composition connue, le diagramme de phases permet de connaître la température à atteindre pour obtenir le taux de cristallisation  $\Gamma_C$  souhaité. En effet, les bilans sur l'ensemble des phases (Eq 2-1) et sur le composé B (Eq 2-2) sont les suivants :

$$m_{t=0} = m_{liq} + m_{solide} \Rightarrow m_{liq} = m_{t=0} - m_{solide} \quad \text{Eq. 2-1}$$

$$\omega_{t=0}^B m_{t=0} = \omega_{liq}^B m_{liq} + \omega_{solide}^B m_{solide} \Rightarrow \omega_{t=0}^B m_{t=0} = \omega_{liq}^B (m_{t=0} - m_{solide}) + \omega_{solide}^B m_{solide} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Avec :

$m_i$  : la masse de la phase i (**kg**)

$\omega$  : la fraction massique (-)

$t = 0$  : le mélange initial à purifier,

$liq$  : la phase liquide résiduelle,

$solide$  : la phase solide ou la phase cristalline.

Dans le cas d'un équilibre formant un eutectique, alors  $\omega_{solide}^B = 1$ . L'équation 2-2 devient alors :

$$\omega_{t=0}^B m_{t=0} = \omega_{liq}^B (m_{t=0} - m_{solide}) + m_{solide}$$

Rappelons que la proportion de cristaux  $\Gamma_C$ , ou le taux de cristallisation, est définie comme étant le rapport entre la masse cristalline et la masse initiale à purifier :

$$\Gamma_C = \frac{m_{solide}}{m_{t=0}} \Rightarrow m_{solide} = \Gamma_C m_{t=0} \quad \text{Eq. 2-3}$$

En remplaçant  $m_{solide}$  par son expression définie dans (Eq. 2-3), on obtient :

$$\omega_{t=0}^B m_{t=0} = \omega_{liq}^B (m_{t=0} - \Gamma_C m_{t=0}) + \Gamma_C m_{t=0} \Rightarrow \omega_{t=0}^B = \omega_{liq}^B (1 - \Gamma_C) + \Gamma_C \quad \text{Eq. 2-4}$$

Enfin, la courbe du liquidus est la représentation graphique de la fonction  $\omega_{liq}^B = f(T_l)$  avec  $T_l$  la température du liquidus. En réécrivant la précédente équation, on a :

$$\omega_{t=0}^B = f(T_l) (1 - \Gamma_C) + \Gamma_C \Rightarrow f(T_l) = \frac{\omega_{t=0}^B - \Gamma_C}{1 - \Gamma_C} \quad \text{Eq. 2-5}$$

Connaissant la composition initiale du milieu à purifier et le taux de cristallisation souhaité, la température finale de l'étape de cristallisation est déterminée par (Eq 2-5).

Par ailleurs, la force motrice de cristallisation est la différence des potentiels chimiques,  $\Delta\mu_i$  d'une mole du composé  $i$  dont l'expression est détaillée dans l'équation 2-6, pour un composé cristallisant de façon pure.

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{liq} - \mu_i^{solide} = \Delta H_{fus} \ln\left(\frac{T_l}{T}\right) \quad \text{Eq. 2-6}$$

Avec :

$\mu_i^{liq}$  : le potentiel du composé  $i$  dans la phase liquide en ( $\mathbf{J.mol^{-1}}$ )

$\mu_i^{solide}$  : le potentiel du composé  $i$  dans la phase solide, étant nul si le composé cristallise de façon pure, en ( $\mathbf{J.mol^{-1}}$ )

$\Delta H_{fus}^i$  : l'enthalpie de fusion molaire du composé  $i$  et supposée constante dans la gamme de température considérée en ( $\mathbf{J.mol^{-1}}$ )

$T_l$  : la température du liquidus en ( $\mathbf{K}$ )

$T$  : la température du milieu en ( $\mathbf{K}$ )

Ainsi, plus la température du milieu est inférieure à la température du liquidus, plus la différence des potentiels chimique est élevée, plus le système cristallise rapidement.

### 2.1.2 Informations disponibles dans la littérature

Les données de la littérature sur les équilibres liquide-solide AA + AP sont peu nombreuses, bien que Lohmann et al. (1998) aient publié des travaux sur la courbe du liquidus d'équilibres liquide-solide de plusieurs systèmes binaires organiques, dont celui de l'AA + AP. Pour déterminer un diagramme de phases, plusieurs méthodes et techniques existent. Certaines sont basées sur l'analyse thermique et elles peuvent utiliser la DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou l'ATD (Analyse Thermogravimétrique) pour détecter les températures de transition de phases. D'autres, comme la méthode synthétique (Lohmann et al. 1998 ; Fiege et al. 1996 ; Jakob et al. 1995) consistent à mesurer la température de disparition de la phase solide par réchauffement très lent ( $+ 0.3 \text{ }^\circ\text{C.h}^{-1}$ ) d'un échantillon de composition connue ayant subi initialement une trempe. La figure 2-2 illustre le principe de la méthode synthétique où le point  $M_{(i)}$  représente le mélange initial solidifié. Lorsque le système atteint la courbe du liquidus, les derniers cristaux disparaissent et la température du milieu est alors celle du liquidus, soit  $T_l$ .

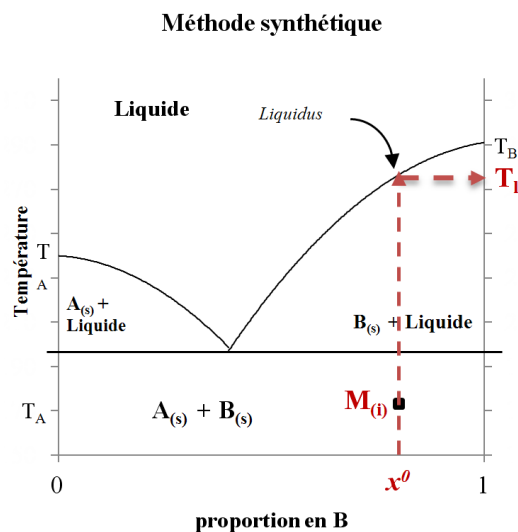


Figure 2-2 : Représentation graphique du principe de la méthode synthétique avec  $x^0$  / - la proportion initiale du composé B ;  $T_i / K$  la température du liquidus ;  $T_j / K$  la température de fusion du composé  $j$  (A ou B)

Notons que le réchauffement du milieu doit être particulièrement lent pour permettre l'établissement de l'équilibre thermique. La figure 2-3 (Jakob et al. 1995) représente l'appareillage utilisé pour établir l'équilibre liquide-solide et mesurer la température du liquidus du mélange.

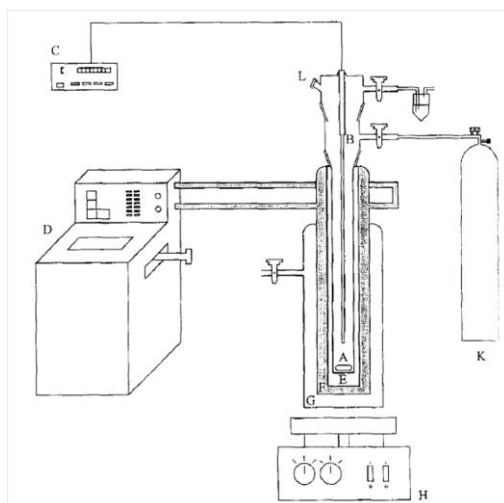


Figure 2-3 : Dispositif expérimental utilisé par Lohmann et al. (1998) décrit par Jakob et al. (1995) - (A) : Cellule de mise à l'équilibre ; (B) + (C) : Prise de température ; (D) : Cryostat ; (E) : Double enveloppe contenant un milieu permettant le transfert de chaleur entre le thermofluide et le mélange binaire à analyser (F) : Double enveloppe permettant la circulation d'un thermofluide ; (G) : Double enveloppe mise sous vide afin d'éviter toute condensation et toute perturbation de l'observation du milieu ; (H) : agitateur magnétique ; (K) : Bouteille d'azote ; (L) : Point d'injection

Lohmann et al. (1998) ont obtenu les points de la courbe du liquidus du binaire AA + AP groupés dans le tableau 2-1.



$T_l / \text{K}$	$x_{AA} / -$	$T_l / \text{K}$	$x_{AA} / -$
253,17	0,0000	255,78	0,4456
251,85	0,0495	256,04	0,4512
251,62	0,0559	257,47	0,5004
250,55	0,1042	257,51	0,5011
250,24	0,1200	260,88	0,5492
249,64	0,1531	260,90	0,5499
249,36	0,1767	264,35	0,5998
248,95	0,2017	267,62	0,6503
248,91	0,2290	270,59	0,6999
248,67	0,2565	273,44	0,7496
250,46	0,3056	276,21	0,8008
252,48	0,3523	278,87	0,8523
254,24	0,3987	281,23	0,8999
254,33	0,4007	283,58	0,9502
		285,87	1,0000

Tableau 2-1 : Points de la courbe du liquidus du binaire AA + AP établis par Lohmann et al. (1998) avec  $T_l / \text{K}$  la température du liquidus et  $x_{AA} / -$  la proportion molaire en AA

Les points de la courbe du liquidus sont représentés dans le diagramme ( $T_b, x_{AA}$ ) à la figure 2-4.

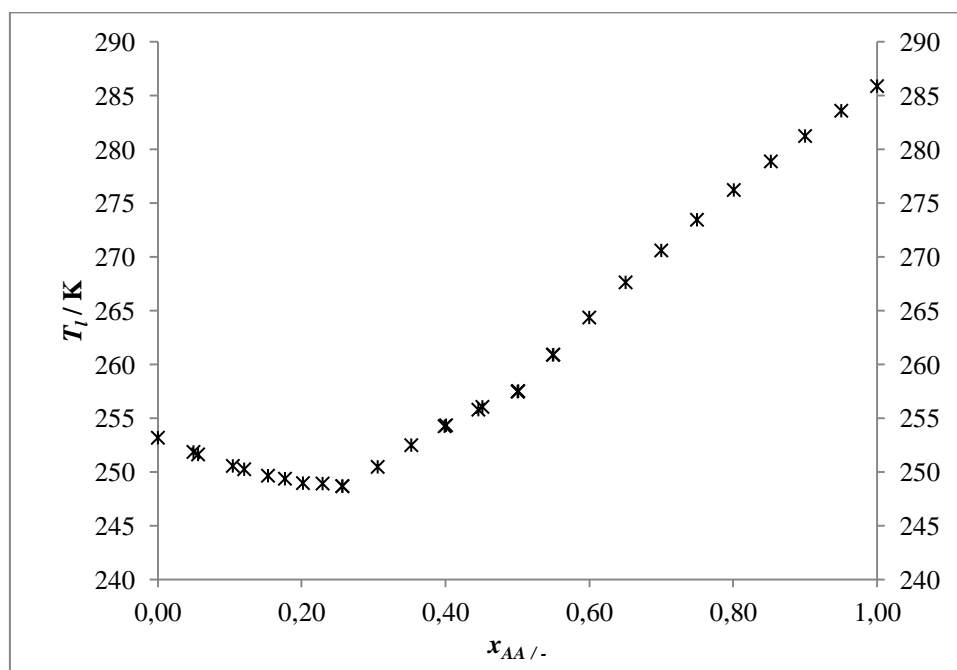


Figure 2-4 : Représentation graphique des points de la courbe du liquidus du binaire AA + AP déterminés par Lohmann et al. (1998) avec  $T_l / \text{K}$  la température du liquidus et  $x_{AA} / -$  la proportion molaire en AA

Un point eutectique a été observé par extrapolation vers 0,25 (mol) d'AA et un comportement péritectique du système AA + AP a été présumé vers 0,50 (mol) d'AA. Cependant, aucune analyse d'un potentiel composé péritectique n'a été menée et la concavité de la courbe du liquidus pour des valeurs inférieures à 0,25 (mol) d'AA est différente des concavités rencontrées habituellement dans la littérature. Ainsi, il est nécessaire de déterminer plus précisément le diagramme de phases liquide-solide du binaire AA + AP.

### 2.1.3 Détermination expérimentale de la courbe du liquidus du diagramme de phases liquide-solide du binaire Acide Acrylique + Acide Propionique

#### 2.1.3.1 Détermination par la méthode analytique

Certaines méthodes d'établissement des diagrammes de phases liquide-solide s'appuient sur l'analyse chimique des phases à l'équilibre, c'est le cas de la méthode analytique, que nous avons appliquée. Cette technique (Kurosama, 2004 ; Cohen-Adad et al. 2004), consiste à doser l'un des composants dans la phase liquide d'un milieu à l'équilibre à une température donnée, en présence d'un excès d'une phase solide. La figure 2-5 illustre le principe de cette méthode où un échantillon de composition  $M_{(i)}$  est refroidi à la température  $T$ . Au fur et à mesure de la cristallisation, la phase liquide s'appauvrit en composé B jusqu'à ce que le système s'approche de l'équilibre thermodynamique.

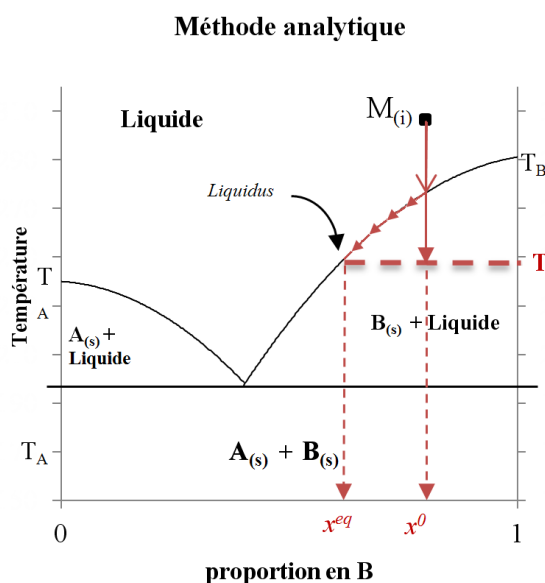
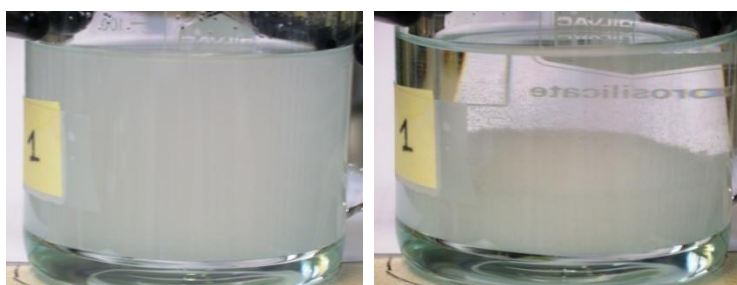


Figure 2-5 : Représentation graphique du principe de la méthode analytique avec  $x^0$  / - la proportion initiale du composé B ;  $x^{eq}$  / - la proportion du composé B à l'équilibre;  $T$  / K la température ;  $T_j$  / K la température de fusion du composé  $j$  (A ou B)

Expérimentalement, l'équilibre thermodynamique est établi dans un béccher double enveloppe, sous agitation magnétique, fermé hermétiquement et thermostaté par la circulation d'eau glycolée dont la température est fixée par un thermocryostat (Thermohaake C35P). La température est mesurée par un thermomètre calibré EBRO, dont la précision est de  $\pm 0,02$  °C. Notons qu'aux basses températures, lorsque l'équilibre thermodynamique est mesuré en dessous de 0 °C, l'ensemble du système est

calorifugé. Le mélange binaire est introduit sous forme liquide dans le bécher thermostaté. La phase solide se forme alors et l'agitation permet de la maintenir en suspension. Au bout d'un temps donné, l'agitation est arrêtée puis le système est laissé à décanter pour permettre le prélèvement de la phase liquide. La taille des cristaux permet une très bonne séparation liquide-solide. La figure 2-6 montre la bonne séparation liquide-solide obtenue avec les mélanges binaires AA + AP. Ainsi la phase liquide prélevée ne contient pas de cristaux en suspension.



Figures 2-6 : Binaires AA + AP à 10,0% (vol/vol) à 8,35°C  
Gauche : système sous agitation  
Droite : système en décanter, approx. 2 secondes après l'arrêt de l'agitation

La figure 2-7 représente le dispositif expérimental utilisé.

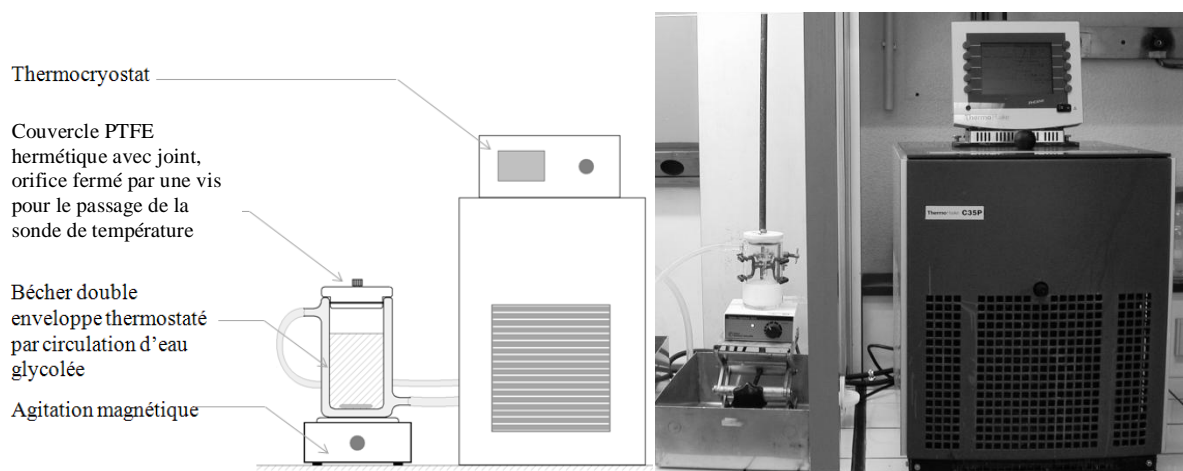


Figure 2-7 : Dispositif de mise à l'équilibre thermodynamique utilisé pour la méthode analytique

Le temps de mise à l'équilibre thermodynamique à différentes températures a été étudié et il a été montré qu'au bout de 6 h, le système est à l'état stationnaire. En effet, la phase liquide contient une quantité donnée d'AP et la proportion en AA ne varie plus, comme le montre la figure 2-8.

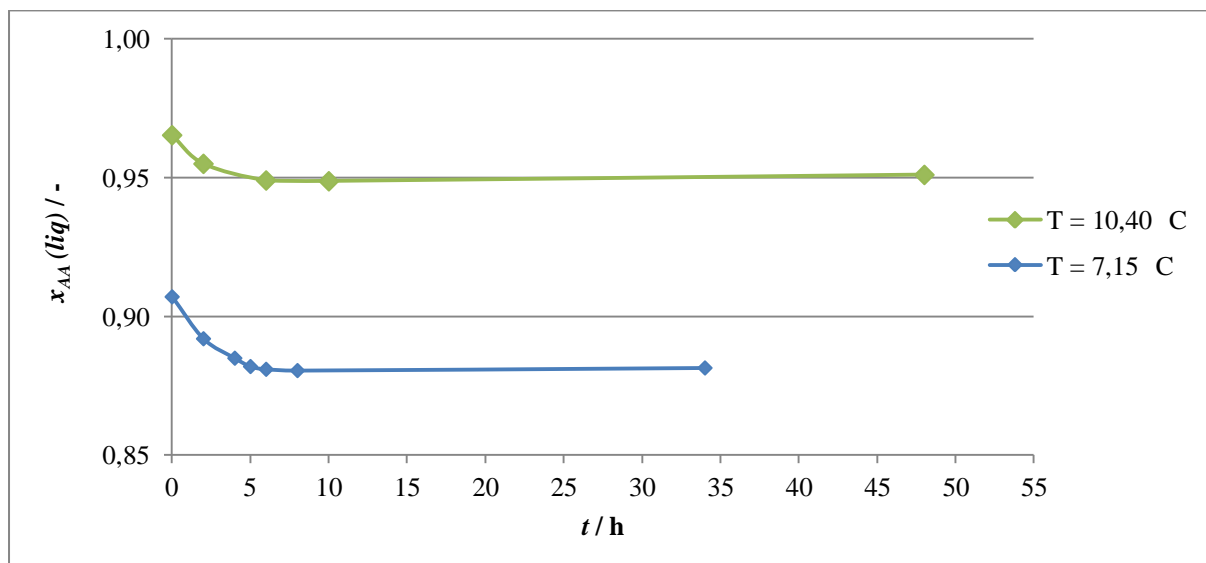


Figure 2-8 : Evolution au cours du temps de la proportion molaire en AA dans la phase liquide en équilibre avec la phase cristalline (AA pur) -  $t/h$  le temps de mise à l'équilibre et  $x_{AA}(liq)$  - la fraction molaire en AA en phase liquide

Expérimentalement, le milieu liquide est analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La colonne utilisée est du type FFAP-HP avec les caractéristiques suivantes :

- longueur  $L = 50$  m,
- section  $\phi = 0,32$  mm,
- épaisseur de film  $e = 50$   $\mu\text{m}$ .

L'analyse est effectuée à l'isotherme de  $230^{\circ}\text{C}$ . Dans ces conditions d'utilisation, les temps de rétention de l'AA et de l'AP sont respectivement de 4,60 min et 4,37 min, avec un volume injecté de 1  $\mu\text{L}$  et un split-ratio de 10. L'acide acrylique glacial utilisé est fourni par ARKEMA (pureté  $> 99,8\%$ ) et l'acide propionique est acheté chez Acros (pureté  $> 99\%$ ) dont les puretés ont été confirmées par CPG.

Au bout de 6 h, la phase liquide est prélevée et les deux acides sont dosés par chromatographie en phase gazeuse, dont les résultats ont une incertitude absolue est de  $\pm 0,0001$ .

Le tableau 2-2 regroupe l'ensemble des résultats obtenus par la méthode analytique.

$T_l / \text{K}$	$x_{AA} / -$	$T_l / \text{K}$	$x_{AA} / -$
284,45	0,9638	280,25	0,8815
284,50	0,9623	280,25	0,8781
283,55	0,9510	278,30	0,8412
283,55	0,9502	278,25	0,8428
283,50	0,9456	273,45	0,7543
283,50	0,9449	273,35	0,7507
282,65	0,9266	270,95	0,7161
282,60	0,9277	270,85	0,7126
280,90	0,9033	266,55	0,6458
280,85	0,9023	261,15	0,5467
280,65	0,8931	258,85	0,5225
280,35	0,8753	255,70	0,4329
280,30	0,8805		

Table 2-2 : Méthode analytique avec  $x_{AA} / -$  la proportion molaire en AA de la phase liquide et  $T_l / \text{K}$  la température du liquidus

### 2.1.3.2 Détermination par la méthode synthétique

Nous avons utilisé une autre méthode d'établissement du diagramme de phases : la méthode synthétique détaillée dans la partie 2.1.2 (Lohmann et al. 1998 ; Fiege et al. 1996 ; Jakob et al. 1995) Rappelons qu'elle consiste à mesurer la température de disparition de la phase solide par réchauffement très lent ( $+ 0.2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ) d'un échantillon de composition connue ayant subi initialement une trempe. La reproductibilité des résultats a été vérifiée sur cinq mesures d'un mélange 90/10 (vol.) AA + AP. La température du liquidus est déterminée avec un écart-type de  $\pm 0.07 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les échantillons sont préparés avec du matériel de classe A.

Notons que la température de disparition de toute phase solide en suspension est détectée visuellement avec une incertitude évaluée à  $\pm 0.02 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette bonne précision est due à la faible vitesse de réchauffement du milieu.

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour la méthode analytique, représenté en figure 2-7. La durée moyenne nécessaire à la détermination d'un point de la courbe du liquidus est de 8h.

Contrairement à la méthode analytique, la détermination des points du liquidus ne nécessite ici pas de dosage de la phase liquide. Le tableau 2-3 présente les points de la courbe du liquidus obtenus par la méthode synthétique.

$T_l / \text{K}$	$x_{AA} / -$	$T_l / \text{K}$	$x_{AA} / -$
285,90	1,0000	254,25	0,3943
283,50	0,9450	252,15	0,3400
282,00	0,9071	250,50	0,3026
282,00	0,9071	249,05	0,2658
281,95	0,9071	248,65	0,2565
281,85	0,9071	249,05	0,2450
281,90	0,9071	249,35	0,2345
258,85	0,5204	250,05	0,2134
258,25	0,5107	250,55	0,1783
257,50	0,5000	251,05	0,1479
257,45	0,4956	251,70	0,0979
257,05	0,4806	252,00	0,0515
255,75	0,4403	252,55	0,0000
255,10	0,4200		

Table 2-3 : Méthode synthétique avec  $x_{AA} / -$  la proportion molaire en AA de la phase liquide et  $T_l / \text{K}$  la température du liquidus

### 2.1.3.3 Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes

La figure 2-9 représente le diagramme de phases construit à partir des points expérimentaux obtenus selon les deux méthodes décrites précédemment :

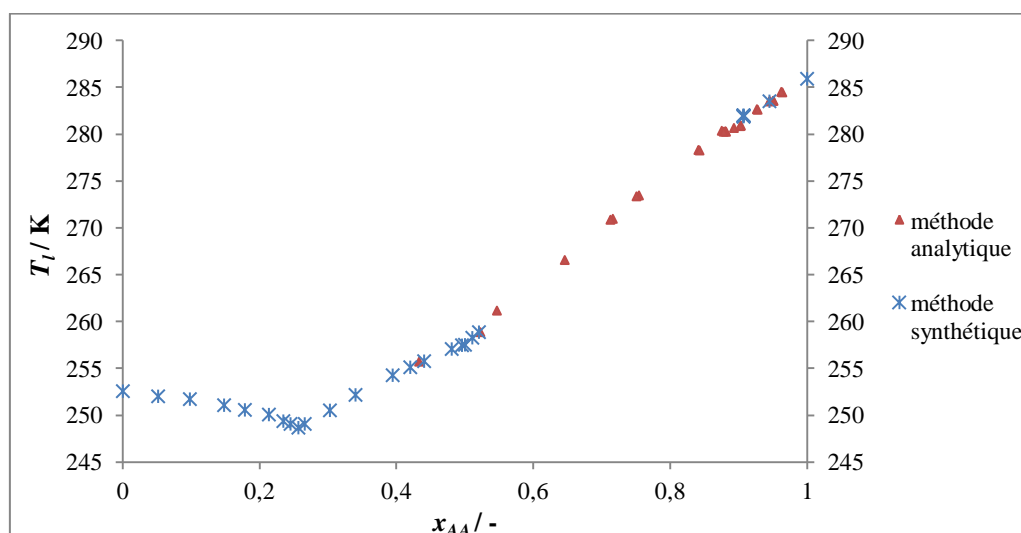


Figure 2-9 : Comparaison des résultats obtenus selon la méthode analytique et synthétique – Représentation de la température du liquidus  $T_l / \text{K}$  en fonction de la proportion molaire en AA  $x_{AA} / -$

Comme le montre la figure 2-9, la méthode analytique et la méthode synthétique conduisent aux mêmes résultats. En termes de précision et de durée d'expérimentation, ces deux techniques sont similaires. La principale différence réside dans la nécessité de pouvoir doser la phase liquide dans le cas de la méthode analytique.

#### 2.1.3.4 Construction du diagramme de phases

Par extrapolation des points du liquidus, nous obtenons la courbe du liquidus représentée à la figure 2-10.

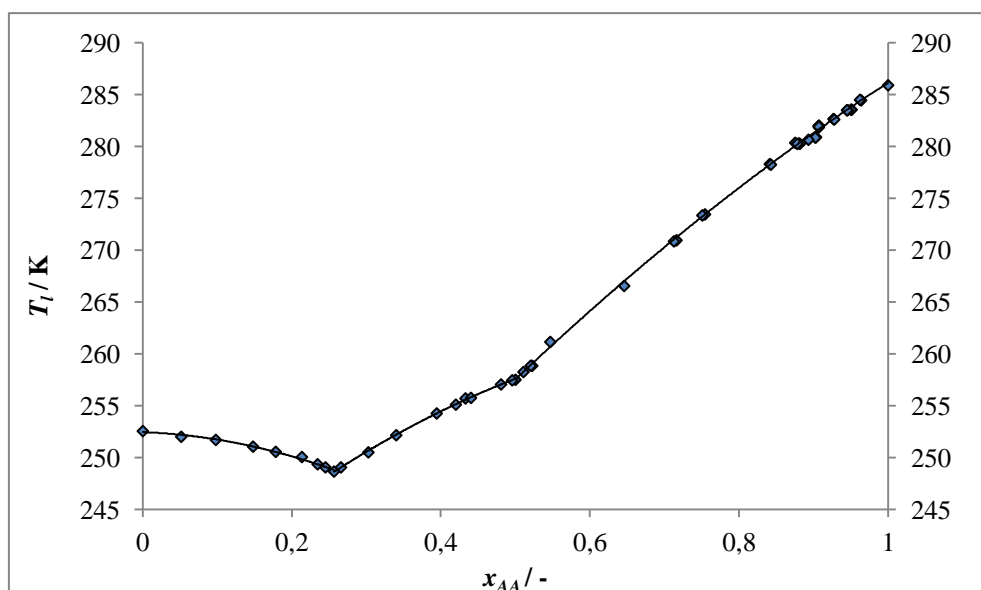


Figure 2-10 : Représentation de la courbe du liquidus obtenue par extrapolation des points obtenus selon les méthodes analytique et synthétique - la température du liquidus  $T_l / K$  en fonction de la proportion molaire en AA  $x_{AA} / -$

Les points expérimentaux suivent les régressions polynomiales suivantes :

$$T_l = -21,63x_{AA}^2 + 89,69x_{AA} + 218,07 \quad \text{pour} \quad 0,5000 < x_{AA} < 1,0000 \quad \text{Eq. 2-7}$$

$$T_l = -38,12x_{AA}^2 + 65,72x_{AA} + 234,24 \quad \text{pour} \quad 0,2565 < x_{AA} < 0,50000 \quad \text{Eq. 2-8}$$

$$T_l = -44,73x_{AA}^2 - 2,72x_{AA} + 252,43 \quad \text{pour} \quad 0,0000 < x_{AA} < 0,2565 \quad \text{Eq. 2-9}$$

Les coefficients de détermination sont respectivement : 0,999 ; 0,999 ; 0,992

Par extrapolation, le binaire AA + AP semble présenter un point péritectique à 0,5000 (mol) d'AA. Pour vérifier ce comportement péritectique, des mélanges synthétiques dont la composition est comprise entre 0,3697 et 0,4207 (mol) d'AA sont placés dans le dispositif décrit figure 2-7 sans agitation, à une température comprise entre -18,8 °C et -22,5 °C. La phase solide se forme alors sur les parois. Au bout de trois jours, elle est prélevée, partiellement fondue pour laver la surface cristalline de la phase liquide résiduelle et enfin, analysée par chromatographie en phase gazeuse.

Le tableau 2-4 présente les résultats analytiques de la phase solide formée :

$T / \text{K}$	$x_{t=0}^{AA} / -$	$x_{solide}^{AA} / -$
254,35	0,4207	0,5216
254,35	0,3697	0,5215
252,15	0,4207	0,5213
252,15	0,3953	0,5209
250,65	0,3953	0,5210
250,65	0,3697	0,5221

Tableau 2-4 : Analyses chimiques de la phase solide  $x_{solide}^{AA} / -$  se formant à partir de systèmes binaires AA + AP à compositions initiales  $x_{t=0}^{AA} / -$  fixées, placés à température  $T / \text{K}$ .

Il se forme donc bien un composé péritectique dont la teneur moyenne en AA est de  $0,5214 \pm 0,0004$  (mol). Le diagramme de phases liquide-solide AA + AP est représenté à la figure 2-11.

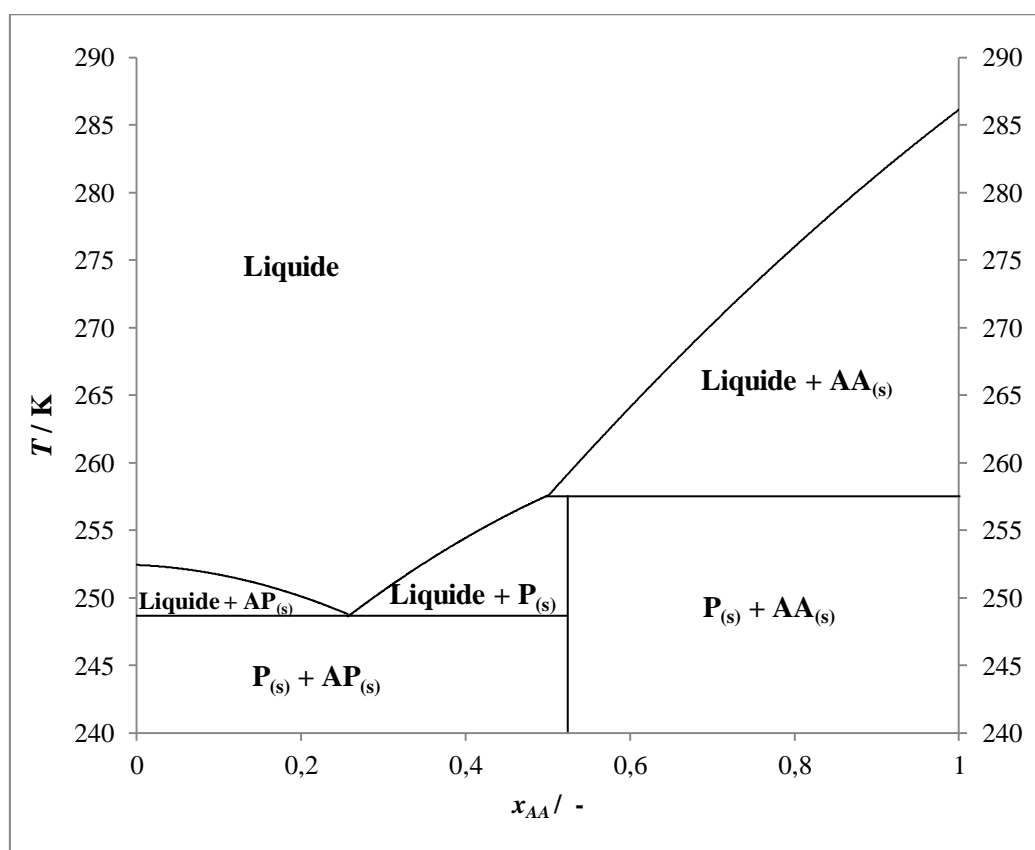


Figure 2-11 : Diagramme de phases liquide-solide (Température  $T / \text{K}$  – Proportion molaire  $x_{AA} / -$ ) du binaire AA + AP obtenu

Ainsi, dans la partie du diagramme de phases comprise entre 0,5000 et 1,0000 (mol) d'AA, la phase cristalline qui se forme contient uniquement de l'AA, alors que l'AP reste en phase liquide. Cette



configuration fait de la cristallisation en milieu fondu une technique prometteuse pour séparer l'AA de l'AP. Le point péritectique constitue la limite thermodynamique de cette purification.

## 2.1.4 Comparaison avec les résultats de Lohmann et al. (1998)

### 2.1.4.1 Comparaison des points de fusion des corps purs

Les points de fusion des corps purs sont comparés dans le tableau 2-5.

$T_{fus} / \text{K}$				
	Résultats	Lohmann et al. (1998)	Lebedev et al. (1999)	Haynes (2011)
AP	$252,55 \pm 0,02$	$253,17 \pm 0,015$	-	252,65
AA	$285,90 \pm 0,02$	$285,87 \pm 0,015$	$286,71 \pm 0,01$	285,65

Tableau 2-5 : Comparaison des points de fusion  $T_{fus} / \text{K}$  des corps purs (AA et AP) avec la précision de la détermination

La valeur du point de fusion que nous obtenons pour l'AP est très proche de la valeur référencée dans le Handbook of Haynes (2011). Quant à l'AA, les résultats de Lohmann et al. (1998) et les nôtres, correspondent à la valeur déterminée par Haynes (2011) bien que le point de fusion établi par Lebedev et al. (1999) soit légèrement supérieur.

### 2.1.4.2 Comparaison des courbes du liquidus

La figure 2-12 permet de comparer les résultats expérimentaux obtenus ici avec les points issus de la littérature, dont l'incertitude est donnée à  $\pm 0,015 \text{ K}$  :

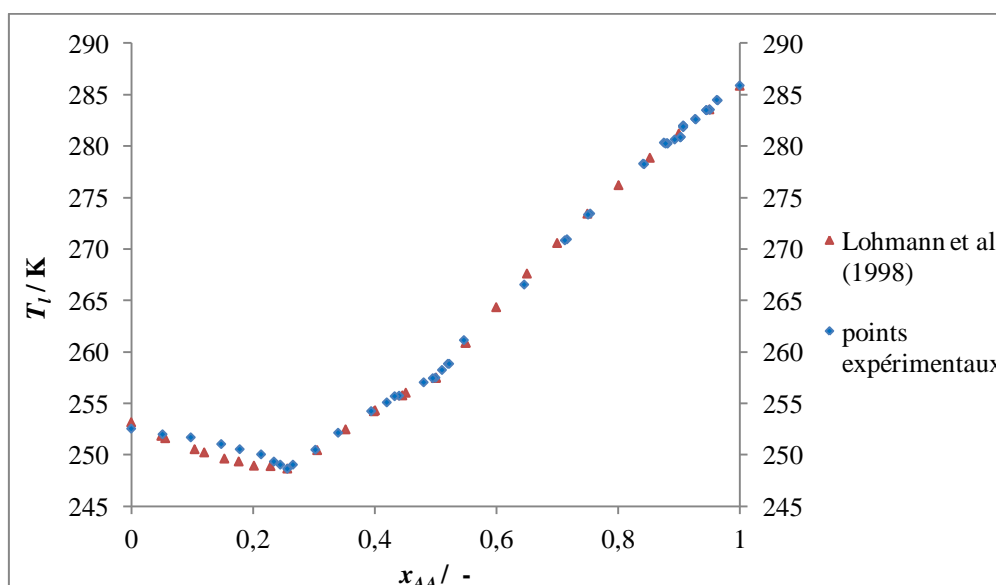


Figure 2-12 : Comparaison des résultats obtenus avec ceux issus de la littérature (Lohmann et al. 1998) des points de la courbe du liquidus (Température  $T_l / \text{K}$  – Proportion molaire  $x_{AA} / -$ )

Les points de la courbe du liquidus obtenus sont en parfaite correspondance avec ceux proposés par Lohmann et al. (1998) de 0,2565 à 1,0000 (mol) d'AA. En revanche, entre 0 et 0,2565 (mol), les courbures sont inversées. Dans cette partie du diagramme, la courbe du liquidus issue des travaux de Lohmann et al. (1998) peut être modélisée par le polynôme suivant, avec un coefficient de détermination de 0,999 :

$$T_l = 52,28x_{AA}^2 - 31,08x_{AA} + 253,20 \quad \text{pour} \quad 0,0000 < x_{AA} < 0,2565 \quad \text{Eq. 2-10}$$

La courbure est directement liée au signe de la dérivée seconde de la fonction  $T_l = f(x_{AA})$ . En effet, une courbe concave donne une dérivée seconde négative alors qu'une courbe convexe donne une dérivée seconde positive. Les travaux de Lohmann et al. (1998) donnent :

$$\frac{d^2T_l}{dx_{AA}^2} = 104,56 > 0 \quad \text{pour} \quad 0,0000 < x_{AA} < 0,2565 \quad \text{Eq. 2-11}$$

Nos résultats conduisent à l'équation suivante :

$$\frac{d^2T_l}{dx_{AA}^2} = -89,46 < 0 \quad \text{pour} \quad 0,0000 < x_{AA} < 0,2565 \quad \text{Eq. 2-12}$$

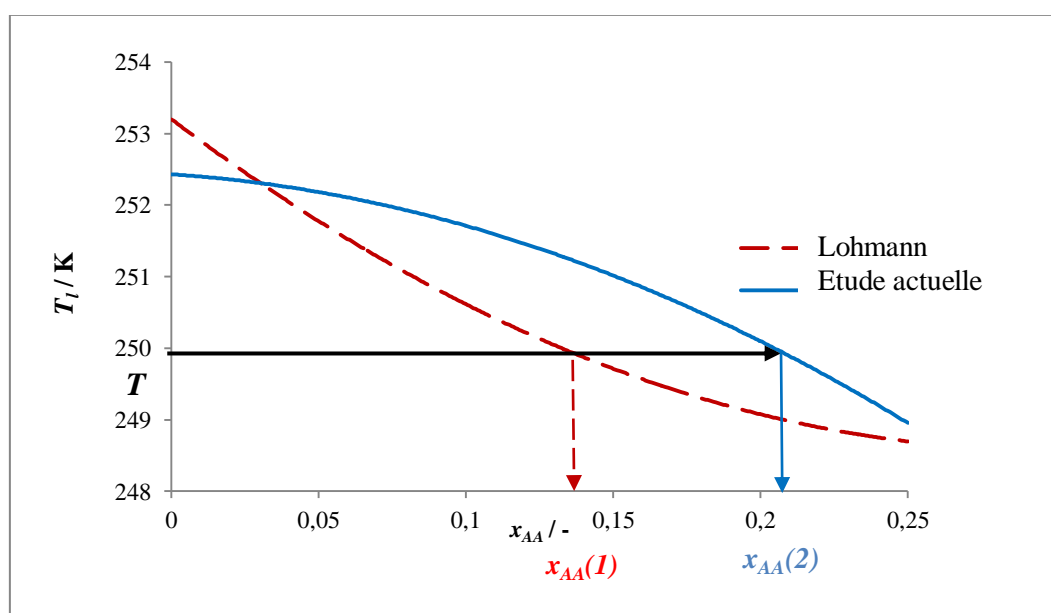


Figure 2-13 : Courbes du liquidus entre 0 et 0,2565 (mol) d'AA, du binaire AA + AP obtenues selon les équations 2-9 et 2-10 donnant la valeur de l'AA contenu dans la phase liquide pour un système à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  (Température du liquidus  $T_l / \text{K}$  – Proportion molaire  $x_{AA} / -$ ).

Pour un système à l'équilibre thermodynamique placé à la température  $T$ , la composition de la phase liquide est  $x_{AA}(1)$  pour Lohmann et al. (1998) et  $x_{AA}(2)$  selon notre étude. D'après les courbes du liquidus représentées figure 2-13, on a :

$$x_{AA}(1) < x_{AA}(2) \tag{Eq. 2-13}$$

Le titre molaire d'AA mesuré par Lohmann et al. est inférieur aux valeurs mesurées dans l'étude présente, pour  $x_{AA} < 0,2565$ . Rappelons le bilan massique par rapport au composé B, d'un mélange hypothétique A + B, donnée par l'équation 2-2 :

$$\omega_{t=0}^B m_{t=0} = \omega_{liq}^B (m_{t=0} - m_{solide}) + \omega_{solide}^B m_{solide} \tag{Eq. 2-2}$$

En remplaçant les fractions massiques par les fractions molaires en AA, et sachant que la phase solide formée dans ce domaine du diagramme de phases ne contient que de l'AP pur, on a alors :

$$\begin{aligned} \omega_{t=0}^{AA} m_{t=0} &= \omega_{liq}^{AA} (m_{t=0} - m_{sol}) \Rightarrow \omega_{t=0}^{AA} = \omega_{liq}^{AA} - \Gamma_C \omega_{liq}^{AA} \\ \Rightarrow \Gamma_C &= \frac{\omega_{liq}^{AA} - \omega_{t=0}^{AA}}{\omega_{liq}^{AA}} \Leftrightarrow \Gamma_C = 1 - \frac{\omega_{t=0}^{AA}}{\omega_{liq}^{AA}} \end{aligned} \tag{Eq. 2-14}$$

La figure 2-14 est la représentation de l'évolution du taux de cristallisation  $\Gamma_C$  en fonction de la proportion molaire d'AA dans la phase liquide, pour un milieu contenant initialement 10,0 % d'AA :

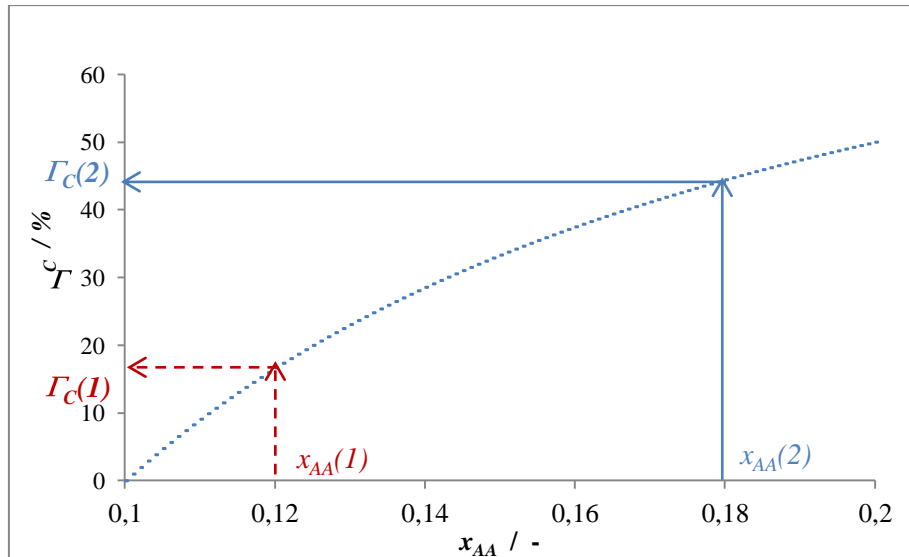


Figure 2-14 : Taux de cristallisation ( $\Gamma_C$  / %) en fonction de la proportion molaire d'AA  $x_{AA}/-$  dans la phase liquide

Ainsi, à une même température, le taux de cristallisation est inférieur pour Lohmann et al. (1998) que lors de notre étude. Or il est possible de déterminer l'activité de l'AP d'après Gmehling et al. (1978), selon l'équation 2-15.

$$\ln a_{AP}^{liq} = -\frac{\Delta H_{fus}^{AP}}{RT_l} \left( 1 - \frac{T_l}{T_{fus}^{AP}} \right) \quad \text{Eq. 2-15}$$

Avec :

$a_{AP}^{liq}$  : l'activité de l'AP dans la phase liquide (-)

$T_{fus}^{AP}$  : la température de fusion de l'AP pur (K)

$\Delta H_{fus}^{AP}$  : l'enthalpie de fusion de l'AP pur soit **10 700 J.mol<sup>-1</sup>**

$T_l$  : la température du liquidus (K)

$R$  : la constante des gaz parfaits soit **8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>**

La température du liquidus  $T_l$  est directement reliée à la proportion en AP ( $x_{AP}$  / -) du milieu selon les relations suivantes :

$$T_l = 52,28(-x_{AP})^2 - 31,08(-x_{AP}) + 253,20 \quad \text{selon Lohmann et al. (1998)} \quad \text{Eq. 2-16}$$

$$T_l = -44,73(-x_{AP})^2 - 2,72(-x_{AP}) + 252,43 \quad \text{selon notre étude} \quad \text{Eq. 2-17}$$

En remplaçant les expressions de  $T_l$  (Eq. 2-16 et 2-17) dans l'expression de l'activité de l'AP (Eq. 2-15) on a alors :

$$a_{AP}^{liq} = \exp \left( -\frac{\Delta_{fus}H_{AP}}{RT} \left( 1 - \frac{52,28(-x_{AP})^2 - 31,08(-x_{AP}) + 253,20}{T_{fus,AP}} \right) \right) \quad \text{Eq. 2-18}$$

$$a_{AP}^{liq} = \exp \left( -\frac{\Delta_{fus}H_{AP}}{RT} \left( 1 - \frac{-44,73(-x_{AP})^2 - 2,72(-x_{AP}) + 252,43}{T_{fus,AP}} \right) \right) \quad \text{Eq. 2-19}$$

Où la première expression (Eq. 2-18) résulte de la courbe du liquidus de Lohmann et al. (1998) et la seconde expression (Eq. 2-19) est issue des résultats de l'étude actuelle.

Il est donc possible de représenter l'activité de l'AP en fonction de la proportion en AP du milieu comme le montre la figure 2-15.

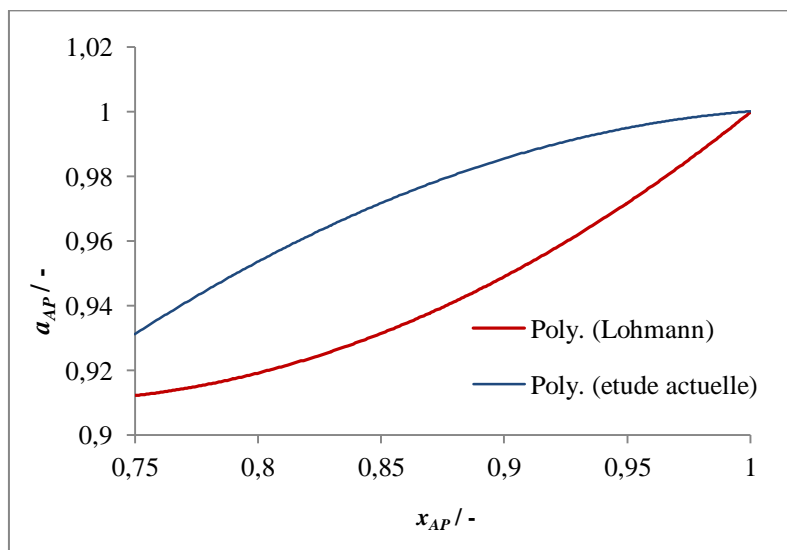


Figure 2-15 : Représentation graphique de l'évolution de l'activité de l'AP dans la phase liquide  $a_{AP} / -$  en fonction de la proportion molaire d'AP  $x_{AP} / -$

Lorsqu'un composé est pur dans sa phase, son activité est égale à un. Ainsi, pour un milieu ne contenant que de l'AP, son activité prend la valeur de un, comme le montre la figure 2-15. L'activité d'un composé est reliée aux affinités ou aux répulsions qui existent entre le composé et son environnement. Plus l'activité est élevée, plus un produit tend former une phase différente (démixion, cristallisation, évaporation). En effet, entre deux composés avec des volatilités données, celui dont l'activité est supérieure est le plus volatil. Ainsi, d'après la figure 2-15, l'activité de l'AP est plus importante dans notre étude que dans celle de Lohmann et al. (1998). Dans notre cas, l'AP a donc moins d'affinités avec le milieu contenant un binaire AA + AP que pour Lohmann et al. (1998), ainsi, l'AP aura tendance à se cristalliser davantage dans notre étude que dans celle de Lohmann et al. (1998). Cela est cohérent avec le précédent paragraphe où la masse cristalline est plus élevée dans notre étude que dans celle de Lohmann et al. (1998).

Des mesures des interactions existantes entre l'AA et l'AP devraient être effectuées pour pouvoir conclure quant aux divergences existantes entre les résultats de Lohmann et al. (1998) et les nôtres.

### 2.1.5 Conclusions

Le diagramme de phases liquide-solide AA + AP est désormais déterminé avec précision, selon deux techniques expérimentales différentes, qui donnent des résultats rigoureusement identiques. Il a été aussi prouvé que l'acide acrylique cristallise avec une pureté théorique de 100 % pour des compositions de la phase liquide qui varient entre 50,0 et 100,0 %(mol) d'AA. Ces données thermodynamiques sont la connaissance de base nécessaire à la mise en œuvre optimale du procédé de purification de l'acide acrylique par cristallisation en milieu fondu. Très clairement, ce diagramme est favorable à la purification de l'acide acrylique. De plus, le comportement eutectique et péritectique du binaire AA/AP a été mis en évidence.

Ainsi, ces résultats permettent d'entrevoir sereinement la purification de l'acide acrylique par cristallisation en milieu fondu.

## 2.2 Premiers essais de purification par cristallisation sur paroi froide en mode statique

### 2.2.1 Principe et dispositifs expérimentaux

La cristallisation en mode statique consiste à refroidir un mélange fondu à purifier et à faire cristalliser le produit noble sur les parois de refroidissement. La phase liquide est stagnante et les transferts de matière et de chaleur ont lieu par convection naturelle. La figure 2-16 décrit le principe de la cristallisation sur surface froide en mode statique.

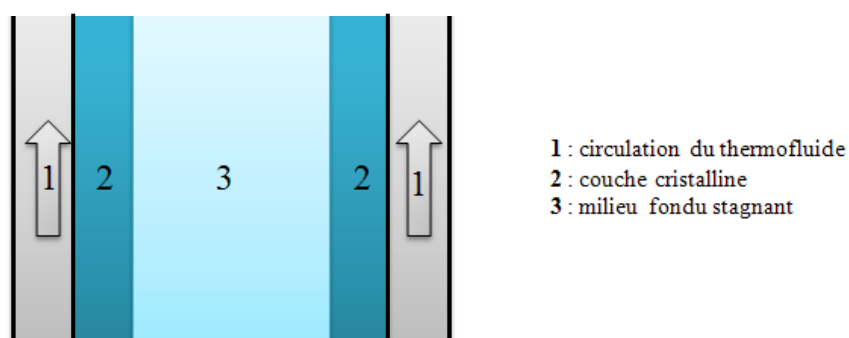


Figure 2-16 : Description de la cristallisation en couche sur paroi froide en mode statique

Les premiers essais de purification ont lieu dans des cristallisoirs tube-calandre constitués d'un cristallisoir cylindrique double-enveloppe. Le milieu à purifier est introduit dans le tube cylindrique interne et la double enveloppe externe permet de refroidir et de faire cristalliser le produit noble. Le principe d'une étape de purification est le même que celui décrit dans la partie 1.2. La figure 2-17 représente deux vues différentes des cristallisoirs tube-calandre utilisés.

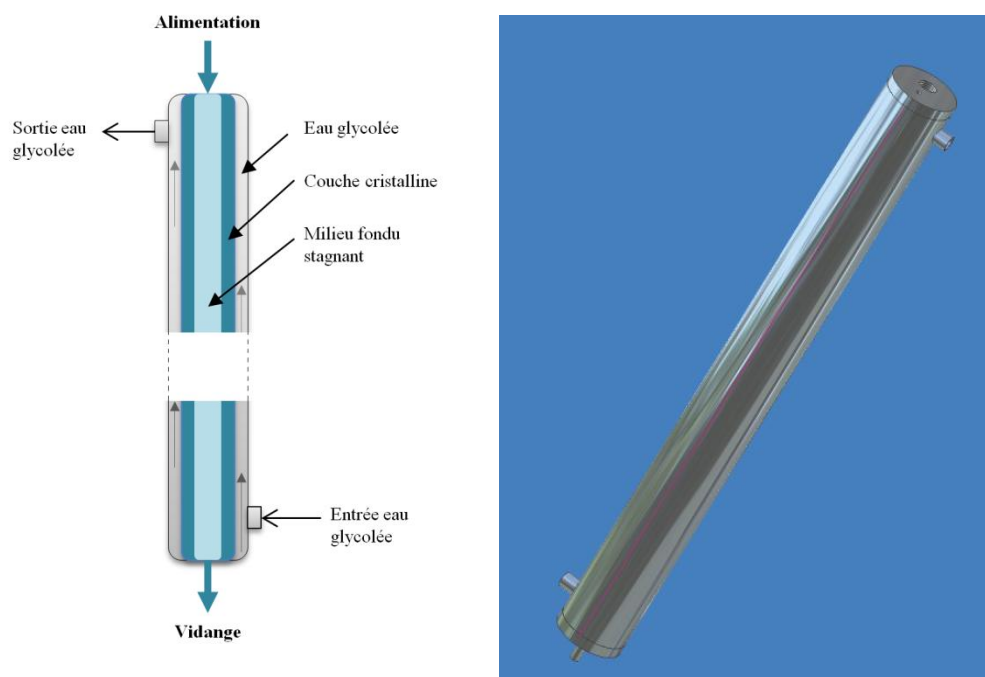


Figure 2-17 : Différentes vues des cristalliseurs tube-calandre  
 Gauche : Vue 3D du cristalliseur en acier inox 316 L correspondant  
 Droite : Coupe d'un cristalliseur cylindrique double enveloppe utilisé et principe de fonctionnement

Deux types de cristalliseurs dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2-6, ont été fabriqués et testés.

Nature du matériau	Verre	Acier Inox 316 L	
$L / \text{mm}$	400	400	400
$\phi_{int} / \text{mm}$	24,0	23,7	24,8
$V / \text{mL}$	181,0	176,5	193,5
$S/V / \text{mm}^{-1}$	0,167	0,169	0,161

Tableau 2-6 : Caractéristiques des cristalliseurs tube-calandre fabriqués : nature du matériau, longueur ( $L / \text{mm}$ ), diamètre interne ( $\phi_{int} / \text{mm}$ ), volume ( $V / \text{mL}$ ) et ratio surface/volume ( $S/V / \text{mm}^{-1}$ )

Les plans techniques du cristalliseur en acier figurent dans l'annexe 2.2. Le cristalliseur en verre présente l'avantage de pouvoir observer l'évolution de la cristallisation, la morphologie des cristaux, d'évaluer la proportion de masse solide, etc. En revanche, la nucléation primaire hétérogène est plus difficile sur une paroi en verre. En effet, les surfaces en verre sont particulièrement « lisses » et elles ne sont pas favorables à la naissance des cristaux. Ainsi, la surfusion est relativement importante sur ce type de surface.

L'utilisation d'acier inox pour cristalliser l'AA permet d'améliorer le transfert de chaleur entre le thermofluide et le mélange à purifier. De plus, à l'échelle atomique, l'acier présente de nombreux

accidents de surface, favorisant la nucléation primaire hétérogène et donc, limitant le phénomène de surfusion. L'AA est un composé particulièrement corrosif, ainsi, l'acier utilisé est de l'inox 316 L.

La figure 2-18 représente l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés.

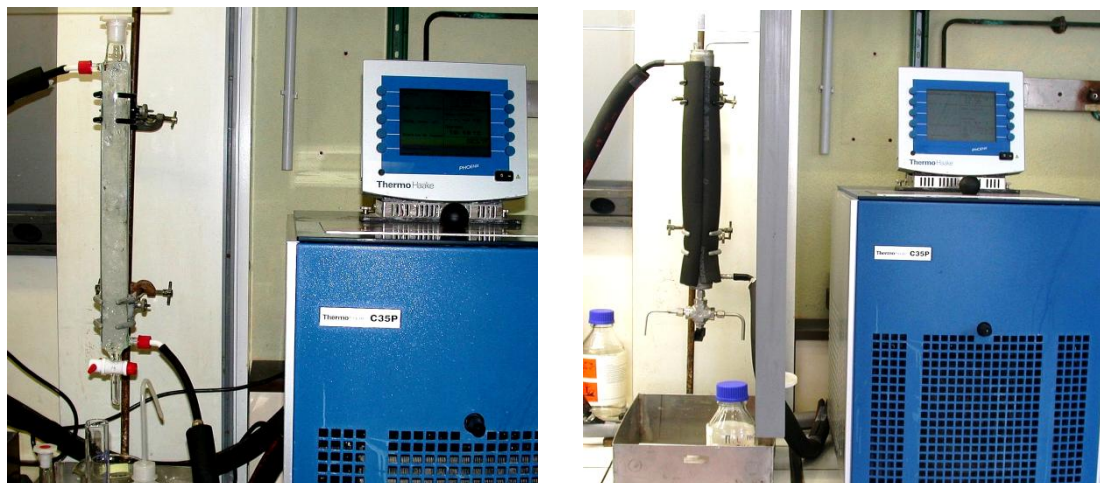


Figure 2-18 : Dispositifs expérimentaux : cristailliseurs connectés à un thermocryostat  
Gauche : Cristallisation en tube calandre en acier inox 316L  
Droite : Cristallisation en tube calandre en verre

## 2.2.2 Expérimentations

### 2.2.2.1 Profils de température appliqués

Les différentes étapes d'un cycle de purification sont contrôlées par la température du milieu. La cristallisation, le ressuage et enfin la fusion des cristaux purifiés sont maîtrisés par des rampes de température, comme le montre la figure 2-19.

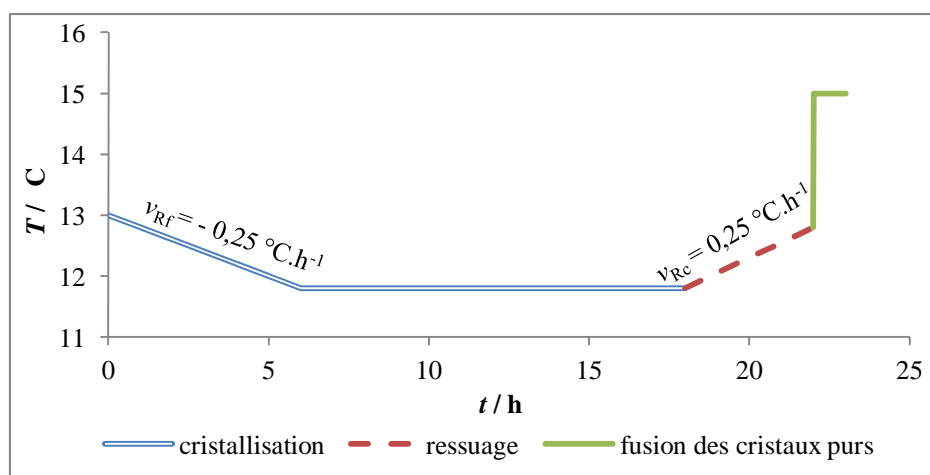


Figure 2-19 : Exemple d'un profil de température utilisé lors d'un cycle de purification : variation de la température  $T / ^\circ\text{C}$  au cours du temps  $t / \text{h}$  avec une vitesse de refroidissement  $v_{RF}$  prise à  $-0,25 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  et une vitesse de ressuage  $v_{sw}$  de  $+0,25 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$



### 2.2.2.2 Conditions expérimentales

La purification de mélanges binaires synthétiques AA/AP contenant entre 5 750 et 9 650 ppm (mol) d'AP a été réalisée dans des conditions de refroidissement et de ressuges variables. En effet, différentes vitesses et durées ont été testées pour les étapes de cristallisation et de ressuge comme le montre le tableau 2-7.

	Etape de cristallisation	Etape de ressuge
$t / h$	18 à 48	1,5 à 10
$\nu / ^\circ C.h^{-1}$	-0,03 à -1,50	0,10 à 1,00

Tableau 2-7 : Durées  $t / h$  et des vitesses de variation des températures  $\nu / ^\circ C.h^{-1}$  des différentes étapes

### 2.2.3 Résultats

L'ensemble des résultats obtenus dans le cristallisateur tube-calandre en verre et en acier figurent respectivement à l'annexe 1.1 et 1.2.

#### 2.2.3.1 Etude de l'étape de cristallisation

##### a. *Observations de la croissance cristalline*

Un mélange binaire AA + AP contenant 9080 ppm (mol) d'AP est introduit dans le cristallisateur tube-calandre en verre, puis il est refroidi de 12,8 °C à 12,0°C. A l'issue de l'étape de refroidissement, le système est entièrement à l'état liquide et la nucléation est alors amorcée en introduisant une baguette en verre dans le cristallisateur, de façon à racler la surface froide. Les premiers cristaux se forment alors immédiatement, comme le montre la figure 2-20.

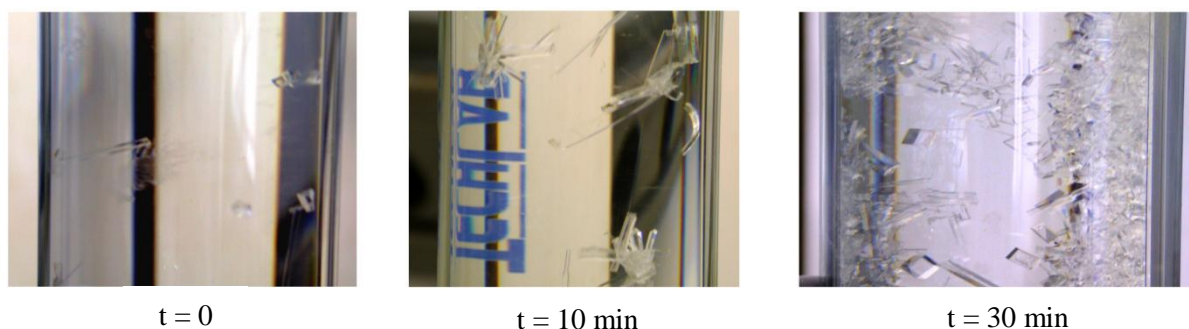


Figure 2-20 : Observation de la formation des cristaux d'un mélange AA + AP (9 080 ppm mol d'AP) à 12,0 °C  
Gauche : observation de l'apparition des premiers cristaux dès le raclage de la paroi  
Milieu et droite : croissance des cristaux formés

Thermodynamiquement, un mélange contenant 9 080 ppm (mol) d'AP cristallise à partir de 12,6 °C d'après l'équation de modélisation de la température du liquidus (Eq 2-7). Le fait qu'il n'y ait pas de cristaux visibles formés à 12,0 °C confirme le phénomène de surfusion existant lors d'une cristallisation sur une paroi en verre.

Les cristaux d'AA ont une morphologie cubique, exempte de cavités macroscopiques, comme l'illustre la photographie 2-21.

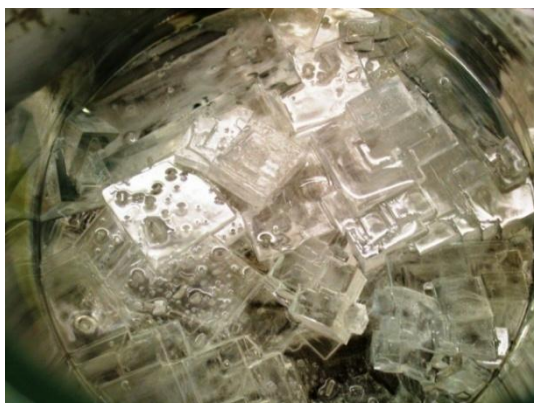


Figure 2-21 : Photographie des cristaux d'AA produits à partir d'AA glacial par refroidissement lent dans un bûcher double enveloppe thermostaté à 10,0 °C en milieu statique

Pour comprendre l'impact de la présence d'AP sur la cristallisation de l'AA, il est nécessaire de détailler la structure chimique des différentes faces des cristaux d'AA. En effet, l'AP est une impureté polaire créant des liaisons hydrogène avec l'AA et pouvant interagir avec certaines faces de cristallisation comme le montre la figure 2-22.

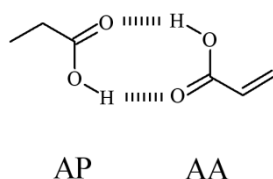


Figure 2-22 : Représentation des liaisons hydrogène existantes entre l'AA et l'AP

En présence d'impuretés polaires telles que l'eau (Beilles et al. 2002 ; Hengstermann et al. 2009), les cristaux d'acide acrylique forment des cavités. En effet, les impuretés peuvent s'adsorber sur l'une des faces du cristal, modifier sa croissance et entraîner des modifications de structure.

Les différentes faces de cristallisation  $\{110\}$ ,  $\{121\}$  et  $\{002\}$  de l'AA ont un rôle important dans la morphologie des cristaux. Elles sont représentées dans la figure 2-23.

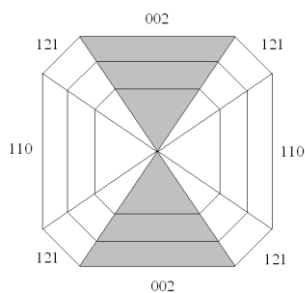


Fig 2-23 : vue 2D d'un cristal d'acide acrylique et description des faces de cristallisation

- la face  $\{121\}$  : cette face apolaire n'interagit pas favorablement avec les impuretés polaires, car elle est majoritairement composée des groupements éthyléniques de l'AA. De plus, la vitesse de croissance de cette face est la plus importante des trois faces décrites et donc, elle disparaît rapidement (Hengstermann et al. 2009).

- la face  $\{110\}$  : les groupements hydroxyles, ou les groupements éthyléniques, sont orientés perpendiculairement à la surface. Afin de mesurer l'impact de la présence d'impuretés polaires sur la croissance des cristaux d'AA, Beilles et al. (2002) ont calculé l'énergie de fixation entre une molécule d'eau et cette face. Celle-ci est de 41,05 kJ/mol.

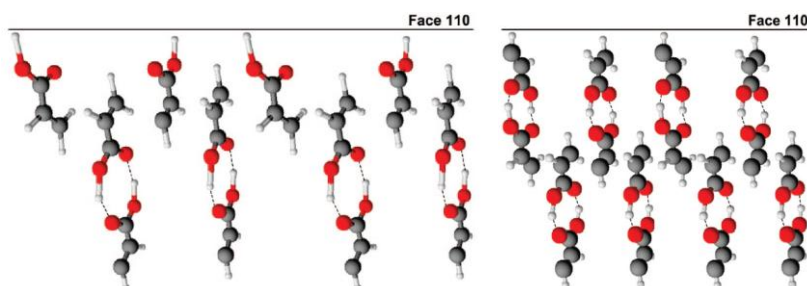


Fig 2- 24 : Représentations de la face  $\{110\}$  (Hengstermann et al. 2009)

- la face  $\{002\}$  : cette face est constituée de feuillets de dimères d'AA, et elle contient des zones polaires et apolaires comme le montre la figure 2-25.

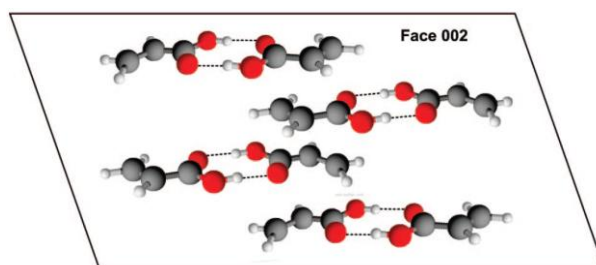


Fig 2-25 : Représentation de la face  $\{002\}$  (Hengstermann et al. 2009)

L'énergie de liaison d'une molécule d'eau sur cette face est de 14,65 kJ/mol (Beilles et al. 2002). Bien que cette énergie soit inférieure à celle de fixation sur la face  $\{110\}$ , la structure plane de la face  $\{002\}$  rend l'adsorption de molécules polaires particulièrement favorable. En effet, il est observé (Hengstermann et al. 2009) que les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et la surface, entraînent un blocage 9 fois plus important de la face  $\{002\}$  que de la face  $\{110\}$ . Ainsi, la vitesse de croissances de la face  $\{002\}$  est particulièrement diminuée en présence d'eau, conduisant à la formation de cavités, comme le montre la figure 2-26.

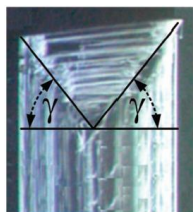


Figure 2-26 : Cristal d'AA formé en présence d'eau  
Formation d'une cavité définie par l'angle  $\gamma$  (Hengstermann et al. 2009)

Comme l'eau, l'AP est une molécule polaire. Ainsi, la cristallisation d'AA en présence d'AP conduit à la formation de cavités que nous avons observées et dont la taille varie en fonction des conditions de refroidissement et de la quantité d'AP présente dans le milieu. La figure 2-27 est une photographie d'un cristal d'AA obtenu, dont la structure comporte une large cavité.

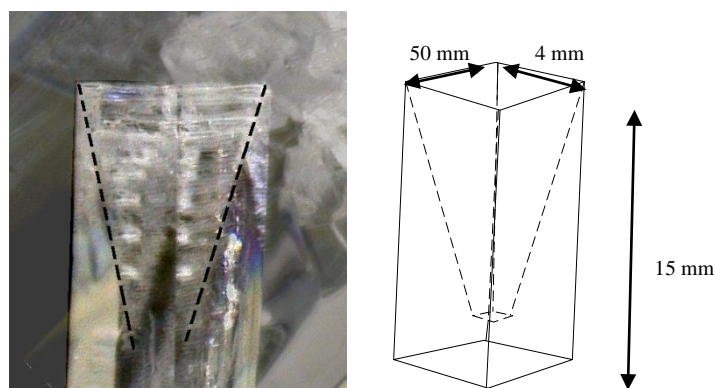


Figure 2-27 : cristal d'AA (taille : 15 x 5 x 4 mm) obtenu par cristallisation en mode statique, issu d'un mélange AA + AP, présentant une cavité macroscopique

Nous avons constaté un comportement similaire à celui décrit par Hengstermann et al. (2009) et Beilles et al. (2002). Ainsi, l'AP a la même influence sur la morphologie des cristaux d'AA que l'eau. Ces cavités que présentent les cristaux d'AA retiennent le liquide impur, ce qui diminue la pureté du produit final. Ainsi, leur formation doit être maîtrisée, en optimisant les paramètres opératoires du procédé.

*b. Evolution au cours du temps de la quantité d'AP dans la phase liquide*

L'évolution de la quantité d'AP présente dans la phase liquide a été suivie sur une durée de cristallisation de 24 h dans un tube calandre en verre. Un binaire contenant 6 020 ppm (mol) d'AP est placé à 12,50 °C et quelques petits cristaux d'AA purs ont été introduits dans la colonne. Chaque prélèvement de phase liquide perturbe le système, ainsi, le nombre d'échantillons a dû être limité. Il existe probablement un gradient de température et donc la quantité d'AP en phase liquide n'est pas strictement la même tout le long de la colonne. Les prélèvements ont donc tous été effectués dans le haut du tube de cristallisation. Les résultats présentés dans le tableau 2-8 donnent l'évolution de la composition du milieu fondu dans la partie haute de la colonne au cours du temps.

$t_c / h$	4	5,5	24
$x_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	7 200	7 800	9 800

Tableau 2-8 : Evolution de la fraction molaire d'AP  $x_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$  dans la phase liquide au cours du temps avec  $t_c / h$  la durée de cristallisation

D'après l'équation de modélisation (Eq. 2-7) de la température du liquidus en fonction la composition du milieu, la phase liquide contient à 12,50 °C, 10 280 ppm (mol) soit 1,03 % (mol) d'AP. Le graphique (fig. 2-28) représente la variation de la composition de la phase liquide au cours du temps.

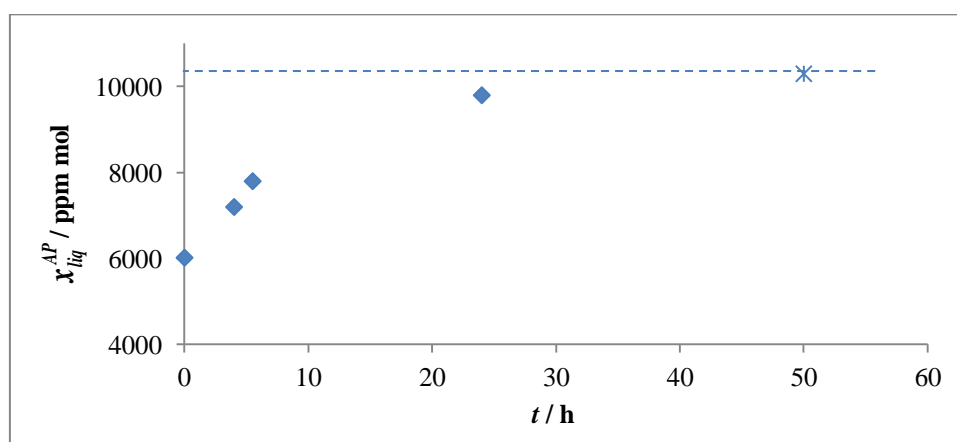


Figure 2-28 : Représentation de l'évolution de la fraction molaire d'AP  $x_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$  dans la phase liquide au cours d'une étape de cristallisation en tube calandre en verre. L'asymptote en pointillés et l'étoile représentent la valeur à l'équilibre thermodynamique qui n'a pas été mesurée au cours de cette expérimentation (24 h).

Rappelons que dans un système sous agitation (*partie 2.1.3.1*), six heures sont suffisantes pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Or pour un mélange cristallisant en mode statique, l'équilibre thermodynamique n'est approché qu'au bout de 24 h. Ceci confirme que la cristallisation sur paroi froide en mode statique est un procédé de purification bien plus lent qu'en mode dynamique.

c. Influence de la vitesse de refroidissement sur l'efficacité de séparation

La vitesse de refroidissement de la surface de cristallisation est un paramètre clé dans le cycle de purification. En effet, alors qu'une vitesse de refroidissement élevée permet de former rapidement des cristaux et donc d'augmenter la productivité de l'étape de cristallisation, elle conduit aussi à la formation d'une phase solide relativement impure.

En effet, la cristallisation est un processus naturellement lent d'incorporation de dimères d'AA au sein de la maille cristalline. Une cristallisation lente permet de minimiser la formation d'inclusions de phase liquide, de former des cristaux présentant le moins de défauts et contenant le moins d'impuretés.

De plus, la rétention surfacique sera d'autant plus faible que la surface cristalline est petite. Il faut donc éviter la formation d'aiguilles et favoriser la formation de cristaux de grande taille. Pour cela, il faut optimiser la vitesse de refroidissement pendant l'étape de cristallisation.

Le tableau 2-9 regroupe l'ensemble des résultats obtenus à différentes vitesses de cristallisation :

$v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	$eff / -$	$\eta / \%$	Matériau
- 0,03	0,67	39,4	Verre
- 0,06	0,60	64,2	
- 0,20	0,63	64,6	
- 0,50	0,32	75,5	
- 0,90	0,59	50,7	
- 1,50	0,53	65,3	
-0,20	0,54	66,3	Acier Inox
-0,68	0,61	57,7	
-0,70	0,61	51,6	
-0,70	0,60	54,0	

Tableau 2-9 : Efficacité  $eff / -$  en fonction de la vitesse de refroidissement  $v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  et du rendement  $\eta / \%$

Les variations de l'efficacité en fonction du rendement sont représentées dans le graphique 2-29.

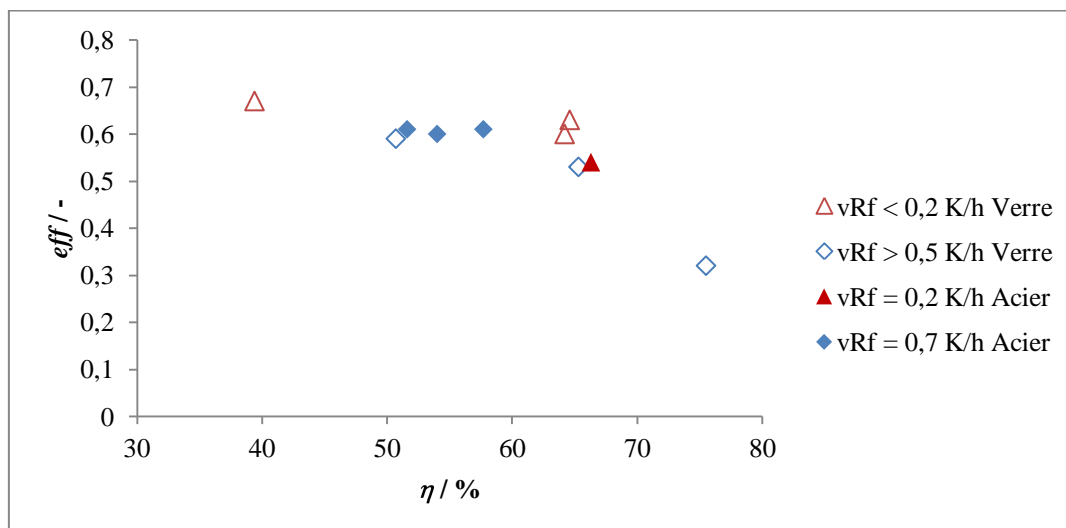


Figure 2-29 : Efficacité  $eff / -$  en fonction du rendement  $\eta / \%$  avec  $v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  la vitesse de refroidissement

Il est observé que l'efficacité de séparation diminue lorsque le rendement augmente. Au cours de la cristallisation, la phase liquide s'enrichit en AP, ainsi la couche cristalline qui se forme contient de

plus en plus d'impuretés. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre une haute efficacité de séparation et un bon rendement.

Il est aussi constaté que les meilleurs couples {efficacité ; rendement} sont obtenus avec des vitesses de refroidissement inférieures à  $0,2 \text{ } ^\circ\text{C.h}^{-1}$ . Ainsi, plus la vitesse de cristallisation augmente, plus l'efficacité de séparation diminue. Notons que les points {0,54 ; 66,3 %}-acier et {0,32 ; 75,5 %}-verre correspondant à deux expériences menées à faible vitesse de refroidissement ( $0,2 \text{ } ^\circ\text{C.h}^{-1}$ ) ont conduit à une proportion de cristaux de 82,2% et de 86,0%, ce qui a entraîné un blocage de l'évacuation de la phase liquide impure. (cf. 2.2.3.5 Limitations du dispositif)

Pour des vitesses de refroidissement similaires, la purification sur paroi en inox donne de meilleurs résultats. En effet, la figure 2-29 montre que pour des rendements compris entre 51,6 et 57,7%, l'efficacité de séparation est en moyenne de 0,60, ce qui est supérieur aux résultats obtenus lors de la purification sur une paroi en verre.

### 2.2.3.2 Etude de l'étape de ressuage

#### a. Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et le rendement

Le ressuage permet de renouveler le film liquide à la surface des cristaux et de faire migrer les poches d'inclusion vers l'extérieur. Il permet donc d'augmenter l'efficacité de séparation, mais il implique aussi de « sacrifier » une partie de la phase solide purifiée. Il est donc nécessaire de trouver le taux de ressuage offrant un compromis satisfaisant.

L'influence du ressuage a été étudiée en faisant varier la proportion de cristaux fondus  $\Gamma_{sw}$  lors de cette étape pour deux profils de refroidissement différents, comme le montre le tableau 2-10.

$ v_{Rf}  / \text{ } ^\circ\text{C.h}^{-1}$	$\Gamma_{sw} / \%$	$\Gamma_C / \%$	<i>eff</i> / -	$\eta / \%$	Support
0,70	17,3	62,2	<b>0,61</b>	51,6	Acier Inox
	11,1	60,5	<b>0,60</b>	54,0	
> 0,90	23,6	66,2	<b>0,59</b>	50,7	Verre
	8,0	70,7	<b>0,53</b>	65,3	

Tableau 2-10 : Efficacité *eff* / - en fonction du taux de ressuage  $\Gamma_{sw} / \%$ , pour deux profils de refroidissement  $v_{Rf} / \text{ } ^\circ\text{C.h}^{-1}$  à taux de cristallisation  $\Gamma_C / \%$  similaires

L'efficacité variant avec le taux de cristallisation, les valeurs retenues pour les comparaisons sont celles obtenues avec des taux de cristallisation similaires. Le graphique 2-30 représente les variations de l'efficacité et du rendement en fonction du taux de ressuage.

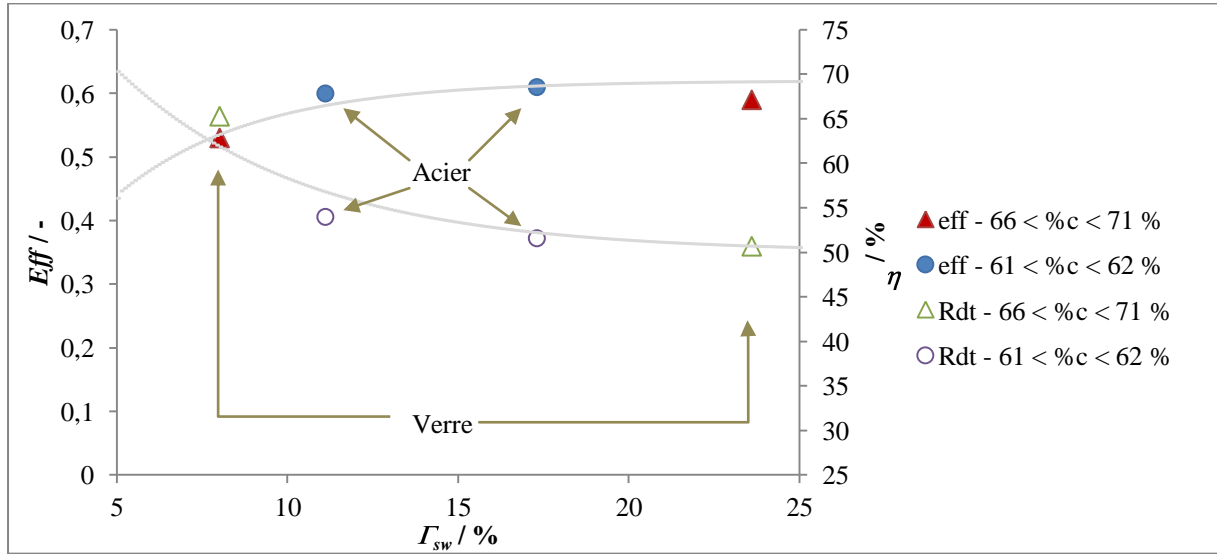


Figure 2-30 : Efficacité  $eff/-$  et du rendement  $\eta / \%$  en fonction de la proportion de cristaux fondus  $\Gamma_{sw} / \%$  lors de l'étape de ressuage

Les résultats obtenus montrent qu'un taux de ressuage de 10 % de la masse cristalline est suffisant pour obtenir une pureté satisfaisante des cristaux. Comme attendu, le rendement diminue rapidement avec la proportion de cristaux fondus lors du ressuage. Ainsi, un taux de ressuage de 10 % de la masse solide semble être un bon compromis {efficacité ; rendement}.

b. Vitesse de ressuage et comparaison surface en verre / surface en acier.

La vitesse de production de liquide issu du ressuage varie en fonction de la vitesse de réchauffement des parois de cristallisation comme le montre le graphique 2-31. Notons que pour comparer les différentes vitesses de réchauffement, il est nécessaire de se placer à des taux de cristallisation similaires.

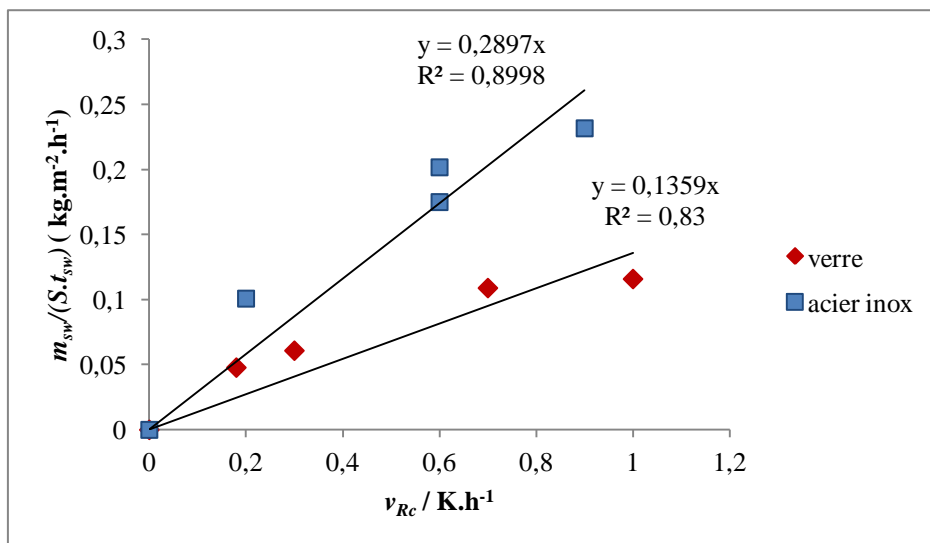


Figure 2-31 : Etude du ressuage et comparaison verre / acier inox - masse de cristaux fondus par unité de surface et de temps  $m_{sw} / S.t_{sw} / \text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  en fonction de la vitesse de réchauffement de la surface de cristallisation  $v_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$



La vitesse de production de la masse issue du ressuage augmente donc de façon quasi-linéaire avec la vitesse de réchauffement des parois de cristallisation. La pente de la droite correspondant à la surface en acier, soit  $0,289 \text{ kg. m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , est deux fois supérieure à celle de la paroi en verre, soit  $0,135 \text{ kg. m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Comme attendu, les cristaux fondent plus rapidement dans le cas d'un tube calandre en acier où le coefficient de transfert de chaleur est plus de vingt fois supérieur à celui du verre.

### 2.2.3.3 Limitations du dispositif

#### a. Limitation du rendement maximal

La purification dans un tube-calandre ne permet pas d'atteindre des rendements supérieurs à 65-70 % pour une efficacité correcte. En effet, lorsque le taux de cristallisation atteint un certain seuil, les cristaux en croissance sur les parois opposées peuvent se rejoindre et empêcher ainsi l'évacuation d'une partie de la phase liquide impure. L'efficacité *eff* chute alors car il n'y a pratiquement pas de séparation AA / AP. La figure 2-32 illustre le cas où une partie de la phase liquide résiduelle reste emprisonnée dans le cristalliseur.

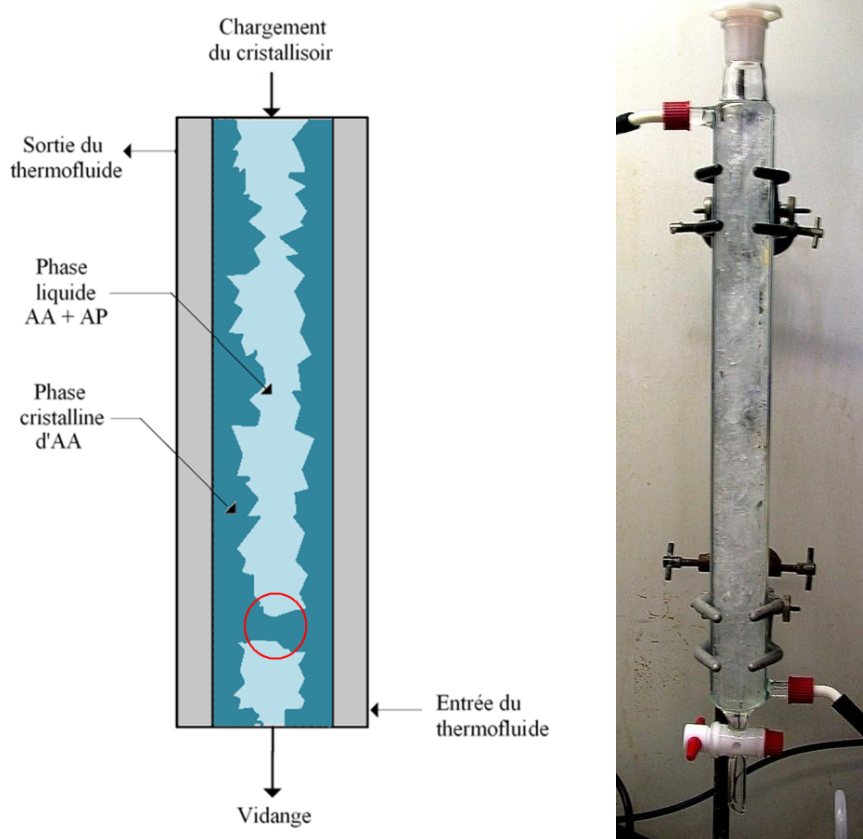


Figure 2-32 : Description du phénomène de blocage de l'évacuation d'une partie de la phase liquide résiduelle dû à une très forte proportion de cristaux. Cristallisation du binaire AA + AP à 9 700 ppm (mol) en AP

Ce phénomène a été observé lors de purifications en tube calandre en verre et en acier inox.

Les résultats des deux expériences présentées dans le tableau 2-11 traduisent les faibles efficacités obtenues :

$ v_{Rf}  / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	$eff / -$	$\eta / \%$	Support
0,20	82,2	19,6	0,54	66,3	Acier Inox
0,27	86,0	12,5	0,32	75,5	Verre

Tableau 2-11 : Efficacité  $eff / -$  obtenue lors du blocage de l'évacuation d'une partie de la phase liquide résiduelle en fonction du taux de ressuage  $\Gamma_{sw} / \%$ , pour de faibles vitesses de refroidissement  $v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  à haute proportion de cristaux  $\Gamma_C / \%$

b. Durées de cycle de purification

Les durées de l'étape de cristallisation sur paroi froide en mode statique varient en fonction du taux de cristallisation souhaité, de la vitesse de refroidissement et de la nature de la surface de cristallisation. Dans l'ensemble, les étapes de cristallisation durent entre 18 et 30 h.

Bien que le ressuage soit plus rapide que l'étape de cristallisation, entre 2,5 et 6 h sont nécessaires pour permettre d'atteindre un taux de ressuage compris entre 5,4 et 23,6 %. La durée de l'étape de ressuage varie en fonction de la température initiale, du taux de cristallisation, de la vitesse de réchauffement et de la nature de la surface de cristallisation. En effet, pour une même durée de ressuage, le dispositif en acier permet de faire fondre une proportion plus élevée de cristaux que le tube calandre en verre.

Les durées des cycles de purification en mode statique varient donc globalement entre 20 et 30 h, les durées les plus élevées correspondant aux meilleurs couples {rendement ; efficacité}.

## 2.3 Conclusions

L'équilibre liquide-solide du binaire AA + AP est déterminé par deux méthodes différentes conduisant aux mêmes résultats: la méthode synthétique et la méthode analytique. Le diagramme de phases présente un point eutectique à 25,65 % (mol) d'AA et un point péritectique à 50,00 % (mol), qui constitue la limite thermodynamique de séparation d'un mélange AA + AP riche en AA.

Le diagramme de phases établi présente un large domaine dans lequel l'AA cristallise de façon pure alors que l'AP reste dans la phase liquide, rendant particulièrement favorable la séparation de l'AA et l'AP par cristallisation en milieu fondu.

En effet, les premiers essais de purification ont montré que l'AA et l'AP peuvent être séparés. Il a été aussi constaté que la présence d'AP lors de la cristallisation de l'AA entraîne la formation de cavités retenant la phase liquide impure, diminuant ainsi l'efficacité de l'étape de purification. La morphologie cristalline doit donc être maîtrisée et la formation de ces cavités doit être évitée.

De plus, l'efficacité de séparation diminuant avec le rendement, il est nécessaire de trouver un compromis satisfaisant.

Par ailleurs, il a été montré que les meilleurs couples {efficacité ; rendement} sont obtenus à faible vitesse de refroidissement du milieu et donc, à faible vitesse de cristallisation. L'efficacité de séparation maximale de l'AP obtenue est de 0,67.

D'autre part, l'étude du ressuage a montré que l'efficacité de séparation augmente avec le taux de ressuage, mais que le rendement diminue. Ainsi, la fusion de 10 % de la masse cristallisée lors de cette étape semble offrir un compromis intéressant.

Il a été aussi montré que la cristallisation sur des parois en verre entraîne une surfusion et donc une diminution de l'efficacité de séparation. Les aspérités de surface présentes sur l'acier inox contribuent à limiter la surfusion et donc à obtenir des meilleurs résultats que sur une surface en verre. Le coefficient de transfert thermique de l'acier inox étant supérieur à celui du verre, l'étape de ressuage est plus rapide lorsque la purification a lieu dans un cristalliseur tube-calandre en acier.

Notons enfin que ces dispositifs ne permettent pas de mesurer correctement l'efficacité de séparation pour des hauts rendements. Par ailleurs, la cristallisation en milieu statique induit des durées de purification particulièrement élevées, supérieures à 24 h.

La cristallisation en milieu dynamique permettrait donc d'améliorer les transferts de matière et de chaleur, et donc de réduire les temps de cycles de purification.



## **Chapitre 3**

### **Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique**

<b>1.1</b>	<b>Production de l'acide acrylique d'origine végétale</b>	<b>4</b>
1.1.1	Données générales	4
1.1.2	De la production actuelle de l'acide acrylique à la voie végétale	4
1.1.3	Différences physico-chimiques entre l'acide acrylique et l'acide propionique	8
1.1.4	Conclusions	10
<b>1.2</b>	<b>La cristallisation à partir des milieux fondus</b>	<b>10</b>
1.2.1	Présentation générale	10
1.2.2	Avantages de la cristallisation à partir des milieux fondus	13
1.2.3	Principe de fonctionnement de la cristallisation sur surface froide	15
1.2.4	Paramètres utilisés	17
1.2.4.1	Taux de cristallisation	18
1.2.4.2	Taux de ressuage	18
1.2.4.3	Rendement	18
1.2.4.4	Efficacités et coefficient de distribution	19
<b>1.3</b>	<b>Procédés récents de cristallisation de l'acide acrylique</b>	<b>19</b>
1.3.1	Brevets de Nippon Shokubai (2002)	19
1.3.2	Brevets de BASF (1998)	21
1.3.3	Brevets d'Evonik (2011)	22
1.3.4	Brevets de Sulzer (1996)	24
1.3.5	Brevets d'Arkema (2011)	25
1.3.6	Brevets et publications sur la cristallisation en continu de l'acide acrylique	27
1.3.7	Conclusions	28
<b>2.1</b>	<b>Détermination du diagramme de phases liquide-solide</b>	<b>31</b>
2.1.1	Données générales	31
2.1.2	Informations disponibles dans la littérature	33
2.1.3	Détermination expérimentale de la courbe du liquidus du diagramme de phases liquide-solide du binaire Acide Acrylique + Acide Propionique	36
2.1.3.1	Détermination par la méthode analytique	36
2.1.3.2	Détermination par la méthode synthétique	39
2.1.3.3	Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes	40
2.1.3.4	Construction du diagramme de phases	41
2.1.4	Comparaison avec les résultats de Lohmann et al. (1998)	43
2.1.4.1	Comparaison des points de fusion des corps purs	43

2.1.4.2	Comparaison des courbes du liquidus .....	43
2.1.5	Conclusions .....	47
<b>2.2</b>	<b>Premiers essais de purification par cristallisation sur paroi froide en mode statique.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Principe et dispositifs expérimentaux .....	48
2.2.2	Expérimentations .....	50
2.2.2.1	Profils de température appliqués .....	50
2.2.2.2	Conditions expérimentales .....	51
2.2.3	Résultats .....	51
2.2.3.1	Etude de l'étape de cristallisation .....	51
a.	Observations de la croissance cristalline .....	51
b.	Evolution au cours du temps de la quantité d'AP dans la phase liquide .....	54
c.	Influence de la vitesse de refroidissement sur l'efficacité de séparation .....	55
2.2.3.2	Etude de l'étape de ressuage .....	57
a.	Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et le rendement .....	57
b.	Vitesse de ressuage et comparaison surface en verre / surface en acier .....	58
2.2.3.3	Limitations du dispositif .....	59
a.	Limitation du rendement maximal .....	59
b.	Durées de cycle de purification.....	60
<b>2.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>60</b>
3.1.1	Principes et conception du cristalliseur.....	64
3.1.2	Protocole et conditions opératoires .....	66
3.1.3	Résultats expérimentaux.....	67
3.1.3.1	Analyses chimiques des différentes fractions produites .....	67
3.1.3.2	Impact de la recirculation du milieu fondu sur la température .....	67
3.1.3.3	Couples {efficacité ; rendement} obtenus .....	68
3.1.3.4	Difficultés rencontrées .....	69
3.1.4	Conclusions .....	69
<b>3.2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en film tombant.....</b>	<b>70</b>
3.2.1	Principes et conception du cristalliseur en film tombant .....	70
3.2.1.1	Conception du dispositif expérimental .....	70
3.2.1.2	Conception du distributeur et du tube de cristallisation.....	70
3.2.1.3	Ensemble de l'appareillage expérimental .....	73
3.2.2	Protocole et conditions opératoires .....	75
3.2.2.1	Formation de la couche d'amorçage.....	75
3.2.2.2	Etape de cristallisation et de ressuage.....	75

3.2.2.3	Profil de température d'un cycle de purification .....	76
3.2.3	Résultats expérimentaux.....	76
3.2.3.1	Reproductibilité des résultats .....	76
3.2.3.2	Etude de la couche cristalline .....	77
a.	Etude de la couche d'amorçage .....	77
b.	Morphologie de la couche cristalline .....	78
c.	Incorporation des impuretés dans la couche cristalline .....	79
3.2.3.3	Evaluation de l'efficacité du dispositif .....	81
a.	Etude de l'étape de cristallisation – impact sur l'efficacité .....	81
b.	Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et sur le rendement .....	84
3.2.3.4	Vitesses de cristallisation et de ressuage.....	86
a.	Etape de cristallisation.....	87
b.	Etape de ressuage .....	87
3.2.3.5	Impact de la fraction massique en l'acide propionique .....	88
a.	Influence sur la température de cristallisation .....	88
b.	Influence sur l'efficacité .....	89
3.2.4	Modélisation de la masse cristallisée .....	89
3.2.4.1	Premier modèle établi .....	89
3.2.4.2	Second modèle et variation du coefficient d'échange thermique.....	94
3.2.5	Conclusions .....	97
<b>3.3</b>	<b>Comparaison entre le mode statique et le mode dynamique .....</b>	<b>97</b>
3.3.1	Comparaison des couples { efficacité ; rendement } .....	97
3.3.2	Capacité de production de liquide issu du ressuage.....	98
<b>3.4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>100</b>
<b>4.1</b>	<b>Cristallisation sur surfaces milli/micro-structurées .....</b>	<b>102</b>
4.1.1	Objectifs, fabrication et dimensions caractéristiques.....	102
4.1.1.1	Objectifs et présentation des surfaces milli/micro-structurées.....	102
4.1.1.2	Dimensions caractéristiques et gain de surface par hauteur de tube .....	103
a.	Surface lisse .....	103
b.	Surface à ailettes .....	104
c.	Surface avec rainures hélicoïdales .....	107
4.1.1.3	Conception du dispositif de cristallisation .....	110
4.1.2	Purification par cristallisation en film tombant sur surface milli/micro-structurée	112
4.1.2.1	Protocole expérimental .....	112
4.1.2.2	Résultats .....	113
a.	Evolution de la cristallisation.....	113

b.	Couples {efficacité ; rendement} obtenus et comparaison avec la surface lisse	114
c.	Impact de la vitesse de refroidissement du tube de cristallisation sur l'efficacité de séparation .....	116
d.	Cinétiques de cristallisation .....	117
e.	Cinétiques de ressuage .....	118
4.1.2.3	Comparaison des différents dispositifs .....	120
4.1.3	Conclusion et perspectives .....	122
<b>4.2</b>	<b>Purification d'un bio-AA brut synthétique.....</b>	<b>123</b>
4.2.1	Caractéristiques du bio-AA brut synthétique .....	123
4.2.1.1	Composition chimique .....	123
4.2.1.2	Diagramme de phases des mélanges binaires AA + impuretés.....	124
4.2.2	Purification par cristallisation en film tombant .....	127
4.2.2.1	Protocole expérimental .....	127
4.2.2.2	Méthodes analytiques.....	128
4.2.2.3	Résultats .....	128
a.	Observations visuelles .....	128
b.	Couples {efficacité ; rendement} obtenus.....	129
c.	Impact du degré d'impureté du mélange à purifier .....	132
4.2.2.4	Conclusion.....	132
4.2.3	Comparaison avec le binaire AA + AP .....	132
<b>4.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>133</b>
<b>5.1</b>	<b>Modélisation du transfert de chaleur dans la cristallisation en film tombant .....</b>	<b>135</b>
5.1.1	Contexte de l'étude et description des conditions opératoires .....	135
5.1.2	Modèles mathématiques utilisés .....	136
5.1.3	Transfert de chaleur dans le tube de cristallisation .....	138
5.1.4	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube lisse.....	140
5.1.4.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	140
5.1.4.2	Gradient de température dans le système.....	141
5.1.4.3	Conclusions .....	144
5.1.5	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube à ailettes .....	145
5.1.5.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	145
5.1.5.2	Gradient de température dans le système.....	147
5.1.5.3	Conclusions .....	148
5.1.6	Comparaison entre tube lisse et tube à ailettes .....	148



<b>5.2</b>	<b>Schéma optimal de purification à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristalliseurs fermés avec recyclages .....</b>	<b>150</b>
5.2.1	Programmation sous Fortran – Ecriture du programme purification .....	150
5.2.1.1	Considérations générales.....	150
5.2.1.2	Description des différents éléments du programme .....	151
a.	Tableau C(8;60) de données .....	151
b.	Sous-programme cristalliseur .....	151
c.	Sous-programme iteration .....	152
d.	Sous-programme elimination.....	153
e.	Sous-programme verification.....	154
5.2.1.3	Fonctionnement du programme.....	155
5.2.2	Résultats de la modélisation .....	156
5.2.2.1	Exemple d'une simulation de la purification d'un acide acrylique brut .....	156
5.2.2.2	Impact du taux de cristallisation et de l'efficacité.....	158
a.	Impact de l'efficacité de séparation .....	158
b.	Impact du taux de cristallisation .....	158
c.	Impact du rendement et de l'efficacité sur le nombre d'étapes .....	160
5.2.2.3	Variation du nombre d'étapes de cristallisation en fonction du ressuage.....	162
5.2.3	Conclusions .....	164
<b>5.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>164</b>
<b>1</b>	<b>Résultats obtenus par cristallisation sur paroi froide en mode statique dans un cristalliseur tube-calandre .....</b>	<b>172</b>
1.2	Cristallisation en mode statique sur une paroi en acier .....	173
<b>2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique .....</b>	<b>174</b>
2.1	Dessin technique du cristalliseur monotube.....	174
2.2	Résultats obtenus en mode dynamique en cristalliseur monotube en acier .....	175
2.3	Dessin technique du distributeur – cristallisation en film tombant.....	176
2.4	Dessin technique du couvercle + distributeur – cristallisation en film tombant ....	177
2.5	Résultats obtenus en film tombant sur surface lisse .....	178
<b>3</b>	<b>Cristallisation sur surface micro- et milli-structurées et purification de mélange complexes .....</b>	<b>183</b>
3.1	Dessin technique du dispositif modifié - flexible et modulaire.....	183
3.2	Dessin technique du dispositif à ailettes .....	184
3.3	Résultats obtenus par cristallisation sur surfaces micro/milli-structurées .....	185

3.4	Résultats obtenus lors de la purification de mélanges complexes - cristallisation sur surfaces milli-structurées .....	187
3.5	Points de la courbe de liquidus des équilibres liquide-solide issus de la littérature	189
3.5.1.1	Binaire acide acrylique (AA) + eau .....	189
3.5.1.2	Binaire acide acrylique (AA) + acide acétique (AcOH).....	189
3.5.1.3	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide acétique (AcOH).....	190
3.5.1.4	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide propionique (AP) .....	191
<b>4</b>	<b>Modélisation de l'ensemble du procédé de purification .....</b>	<b>192</b>
4.1	Code du programme purification .....	192
4.2	Exemple de simulation obtenue par le programme purification.....	196



## CHAPITRE 3

### CRISTALLISATION SUR PAROI FROIDE EN MODE DYNAMIQUE

La cristallisation sur paroi froide en mode statique a montré que la séparation entre l'AP et l'AA était possible. Cependant, les durées de cristallisation sont particulièrement importantes (de 20 à 50 h) et il est donc nécessaire d'intensifier le procédé de purification, tout en conservant son efficacité. Dans la cristallisation en mode dynamique, le mélange à purifier est refroidi et les cristaux se forment sur les parois froides alors que la phase liquide est mise en mouvement. Cette convection forcée du milieu fondu permet d'améliorer les transferts de chaleur et de matière.

Plusieurs types de cristallisation en mode dynamique existent dont la cristallisation en tube plein et la cristallisation en film tombant.

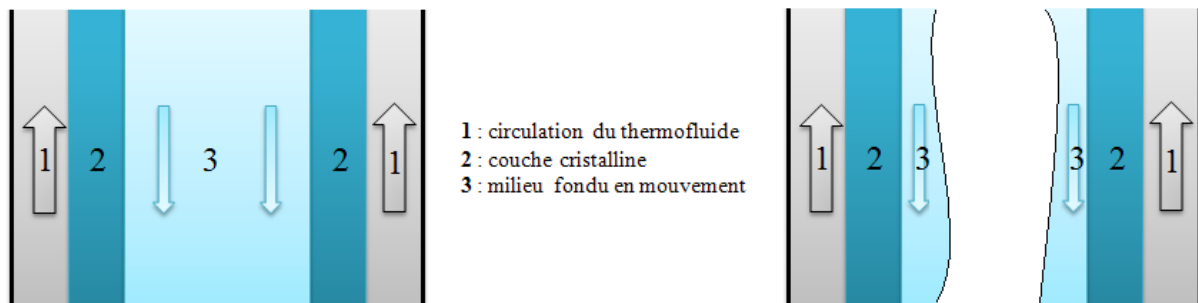


Figure 3-1 : Description de la cristallisation en couche sur paroi froide en mode dynamique : en tube plein (gauche) et en film tombant (droite)

La mise en œuvre de la cristallisation en tube plein étant relativement plus aisée, son étude sera abordée en premier.

### **3.1 Cristallisation sur paroi froide en tube plein**

#### **3.1.1 Principes et conception du cristalliseur**

Un cristalliseur tube calandre en acier inox 316 L est utilisé pour purifier des mélanges synthétiques AA + AP, dont la structure est représentée à la figure 3-2. Les plans techniques du cristalliseur figurent dans l'annexe 2.1.

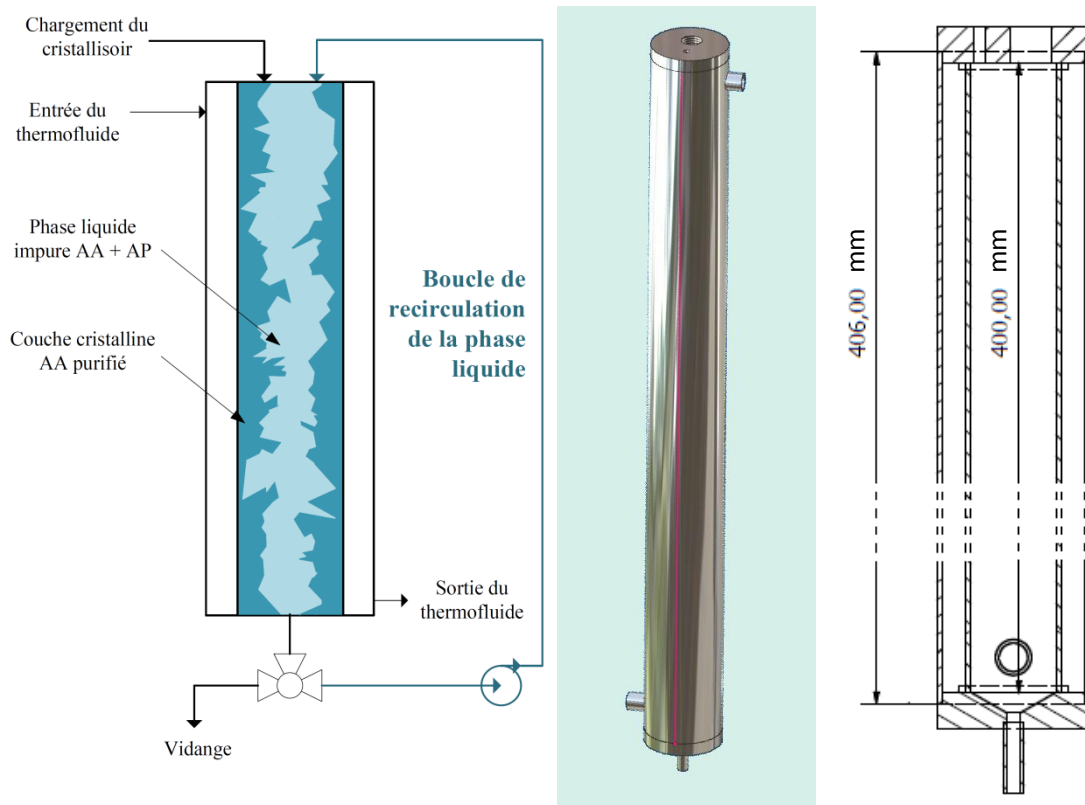


Figure 3-2 : Dispositif monotube en acier inox 316 L pour cristallisation sur paroi froide en tube plein avec recirculation du milieu fondu : schéma de fonctionnement (gauche), vue 3D (milieu), coupe 2D (droite)

Comme le montre la figure 3-2 à gauche, le fluide caloporteur entre dans la partie haute du tube de cristallisation et non dans la partie basse afin d'éviter une formation excessive de cristaux à la sortie du dispositif, rendant impossible la recirculation de phase liquide.

L'ensemble du dispositif a été réalisé de façon à minimiser les volumes morts, notamment dans la boucle de recirculation. Le tableau 3-1 regroupe les caractéristiques de deux tubes calandres utilisés :

Nature du matériau	Acier Inox 316 L	
$L / \text{mm}$	400	400
$\phi_{int} / \text{mm}$	23,7	24,8
$V / \text{mL}$	176,5	193,5
$S/V / \text{mm}^{-1}$	0,169	0,161
$V_{Br} / \text{mL}$	4,5	4,5

Tableau 3-1 : Caractéristiques des cristalliseurs tubes-calandres fabriqués : la nature du matériau,  $L / \text{mm}$  la longueur,  $\phi_{int} / \text{mm}$  le diamètre interne,  $V / \text{mL}$  le volume net,  $S/V / \text{mm}^{-1}$  le ratio surface/volume,  $V_{Br} / \text{mL}$  le volume de la boucle de recirculation

La température du système est contrôlée par la circulation d'un thermofluide dans la double enveloppe et le milieu fondu est mis en circulation par une pompe péristaltique. L'ensemble du dispositif et la boucle de recirculation de la phase liquide sont calorifugés afin de limiter les pertes thermiques.

Rappelons que les nombreux défauts présents à la surface de l'acier favorisent la nucléation primaire hétérogène, ce qui limite les problèmes liés à la surfusion. En effet la surfusion entraîne une croissance trop rapide des cristaux et augmente les risques d'inclusion de liquide impur. Le dispositif expérimental est représenté dans la figure 3-3.

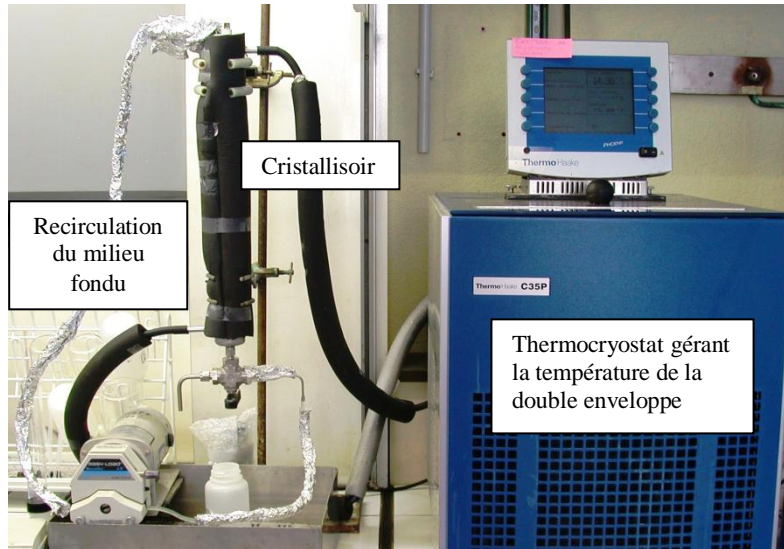


Figure 3-3 : Dispositif de cristallisation sur paroi froide en tube plein avec circulation de phase liquide

### 3.1.2 Protocole et conditions opératoires

Plusieurs mélanges binaires synthétiques contenant entre 5 980 et 6 270 ppm (masse) d'AP sont purifiés dans le dispositif. Les profils de température appliqués sont similaires à ceux décrits lors de la cristallisation en mode statique (*cf. partie 2.2.2.1 Profils de température appliqués*) comme le montre la figure 3-4.

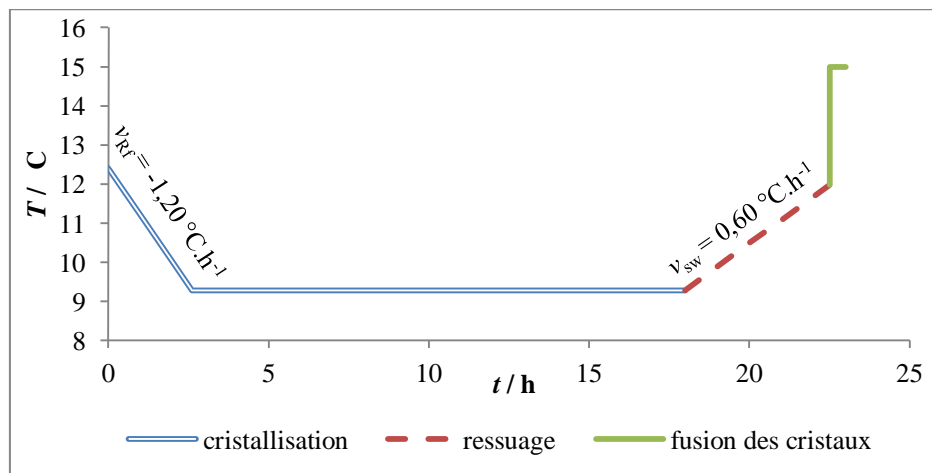


Figure 3-4 : Exemple d'un profil de température utilisé lors d'un cycle de purification : variation de la température  $T / ^\circ\text{C}$  au cours du temps  $t / \text{h}$  avec une vitesse de refroidissement  $v_{Rf}$  fixée à  $-1,20 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  et une vitesse de ressuage  $v_{sw}$  de  $+0,60 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$

Lors de l'étape de cristallisation, la vitesse de refroidissement du tube est fixée à une valeur comprise entre  $-1,0$  et  $-1,2 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  jusqu'à atteindre un plateau de température. Le débit de recirculation de la

phase liquide est compris entre 4,5 et de 10,3 mL/min de manière à obtenir entre 1,5 et 3 renouvellements du milieu fondu par heure. A l'issue de l'étape de cristallisation, la circulation du milieu fondu est arrêtée et la phase liquide impure est évacuée.

Puis lors du ressuage, le dispositif est réchauffé à une vitesse de  $0,60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  pendant 2,5 h. La durée totale d'un cycle de cristallisation est donc fixée dans l'exemple ci-dessus à 20,5 h.

### 3.1.3 Résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats obtenus figurent à l'annexe 2.2.

#### 3.1.3.1 Analyses chimiques des différentes fractions produites

De la même façon que lors des essais de purification conduits en mode statique, le milieu initial, la phase liquide résiduelle et celle issue du ressuage ainsi que l'AA purifié, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) selon la méthode décrite dans la partie 2.1.3.1. (détermination par la méthode analytique).

#### 3.1.3.2 Impact de la recirculation du milieu fondu sur la température

Lors de la cristallisation en mode statique, les températures finales de l'étape de cristallisation permettant d'atteindre un taux de cristallisation d'environ 50 % étaient proches de  $12,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Le débit de recirculation du milieu fondu dans le dispositif impacte directement la température à laquelle le milieu doit être thermostaté pour permettre la formation d'une couche cristalline et éviter un taux de cristallisation trop élevé qui entraînerait une obstruction de la vidange de la phase liquide. La figure 3-5 représente la température finale à laquelle doit être le système pour permettre la cristallisation de 50 % de l'AA, la recirculation de la phase liquide et la vidange de la phase liquide résiduelle.

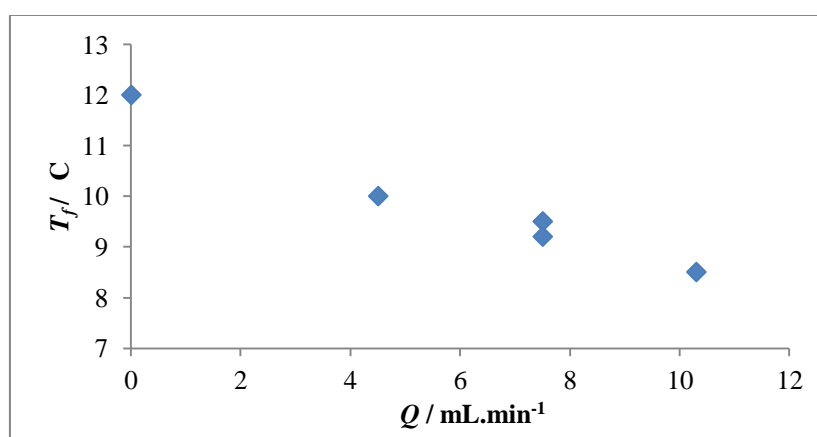


Figure 3-5 : Impact du débit de recirculation  $Q / \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  du milieu fondu sur la température finale  $T_f / ^{\circ}\text{C}$  de cristallisation, pour de mêmes températures initiales et à vitesses de refroidissement constantes –  $Q = 0$  correspond au mode statique

Ces résultats montrent que le milieu en cours de cristallisation dépend fortement de la température et que l'isolation de la boucle de recirculation n'est pas suffisante. En fonction du débit de recirculation,

le milieu fondu reste entre 30 sec et 1 min dans la boucle externe non thermostatée. Ainsi, la phase liquide y séjourne une durée suffisante pour voir sa température augmenter et se rapprocher de la température du milieu extérieur, soit entre 18 et 22 °C. La recirculation de phase liquide réchauffe donc le milieu en cours de cristallisation, ce qui contraint à réduire davantage la température. Afin de conserver des durées de cycle de cristallisation proches de 20h, la vitesse de refroidissement des parois doit être plus élevée que dans le cas de la cristallisation en mode statique.

### 3.1.3.3 Couples {efficacité ; rendement} obtenus

Le tableau 3-2 contient les couples {efficacité ; rendement} obtenus par cristallisation en tube plein en mode dynamique et en mode statique :

Mode de cristallisation	$t / h$	$v_{Rf} / ^\circ C.h^{-1}$	$Q / mL.min^{-1}$	$eff / -$	$\eta / \%$
Dynamique	20,5	- 1,20	10,3	0,54	50,2
		- 1,20	7,5	0,57	51,6
		- 1,20	7,5	0,56	53,7
		- 1,20	4,5	0,55	49,1
Statique	30	-0,20	0	0,54	66,3
	51	-0,68		0,61	57,7
	20	-0,70		0,61	51,6
	20	-0,70		0,60	54,0

Tableau 3-2 : Evolution de l'efficacité  $eff / -$  et du rendement  $\eta / \%$  en fonction de la vitesse de refroidissement  $v_{Rf} / ^\circ C.h^{-1}$  et de la durée d'un cycle de purification  $t / h$

Les résultats montrent que la valeur du débit de recirculation n'impacte ni l'efficacité, ni le rendement.

La figure 3-6 représente l'efficacité en fonction du rendement pour le mode statique et dynamique :

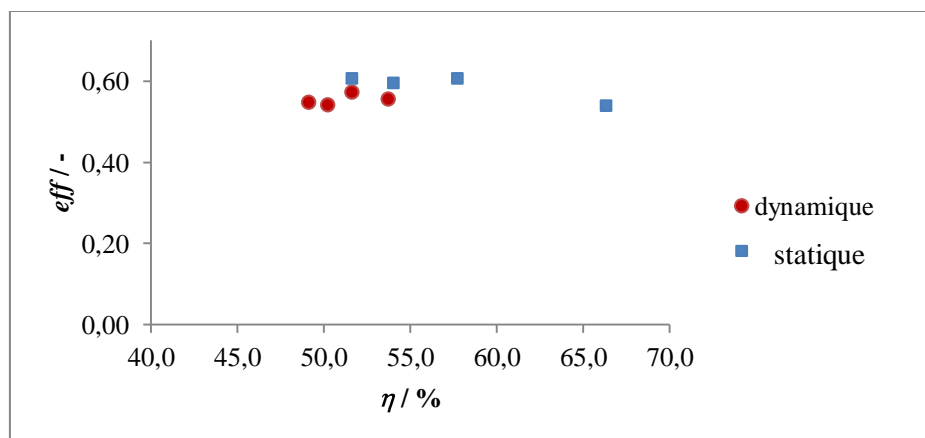


Figure 3-6 : Evolution de l'efficacité  $eff / -$  en fonction du rendement  $\eta / \%$  et comparaison du mode statique ■ et du mode dynamique ●



La figure 3-6 montre que les couples {efficacité ; rendement} obtenus en mode dynamique sont légèrement inférieurs aux résultats produits par cristallisation en mode statique. La vitesse de refroidissement plus élevée dans le cas de la cristallisation en mode dynamique impacte probablement l'efficacité de séparation.

#### 3.1.3.4 Difficultés rencontrées

Plus de la moitié des essais de cristallisation ont échoué, en raison du choix de la température finale de cristallisation à appliquer. Cette dernière est directement liée à la composition du milieu et au débit de recirculation du milieu fondu. Une température trop basse entraîne un bouchage de l'évacuation de la phase liquide résiduelle alors qu'une température trop élevée ne permet pas de faire cristalliser l'AA.

En effet, les résultats présentés dans le tableau 3-3 sont observés pour un débit de recirculation de 10,3 mL.min<sup>-1</sup>, pour un binaire AA / AP contenant 6 160 ppm (masse) d'AP, après 18 h de refroidissement.

$T_f / ^\circ\text{C}$	<i>Effet observé</i>
10,5	Pas de cristallisation
9,5	Pas de cristallisation
8,5	Cristallisation et recirculation du milieu fondu
7,5	Bouchage de l'évacuation

Tableau 3-3 : Difficultés opératoires rencontrées lors de la détermination de la température finale  $T_f / ^\circ\text{C}$  à atteindre pour un mélange initial à 6 160 ppm (masse) et un débit de recirculation de 10,3 mL.min<sup>-1</sup>

La fenêtre de température dans laquelle les essais peuvent être menés est donc restreinte : entre 7,5 et 9,5 °C. De plus, des taux de cristallisation supérieurs à 58 % n'ont pu être testés, en raison de problèmes de bouchage.

#### 3.1.4 Conclusions

Les résultats de la séparation AA / AP obtenus par cristallisation en tube plein en mode dynamique montrent que l'efficacité est légèrement inférieure à celle obtenue lors de la cristallisation sur paroi en acier en mode statique. Cependant, les durées de cycle de purification ont été diminuées.

La température finale de l'étape de cristallisation à laquelle le milieu à purifier doit être placé, est fortement dépendante du débit de recirculation, rendant le contrôle de ce procédé difficile. Par ailleurs, il n'est pas possible de cristalliser plus de 60 % du mélange binaire sans que le dispositif ne se bouche.

Des problèmes liés au bouchage dans le cristalliseur, la difficulté de contrôle de ce procédé et les probables cavités présentes dans la couche cristalline peuvent être évités en utilisant la cristallisation sur paroi froide en film tombant.

## 3.2 Cristallisation sur paroi froide en film tombant

### 3.2.1 Principes et conception du cristalliseur en film tombant

#### 3.2.1.1 Conception du dispositif expérimental

Un dispositif permettant de réaliser les essais de purification en film tombant a été conçu. Cet appareillage, inspiré des travaux de (Guardani et al. 2002) est composé d'un réservoir double enveloppe contenant un tube froid autour duquel l'AA cristallise. Ici, le réservoir est en verre afin de permettre d'observer visuellement de la surface de cristallisation. Un fluide caloporteur circule dans la double enveloppe afin de contrôler la température du milieu fondu. En effet, celle-ci est stockée dans la partie basse du dispositif comme l'illustre la figure 3-7.

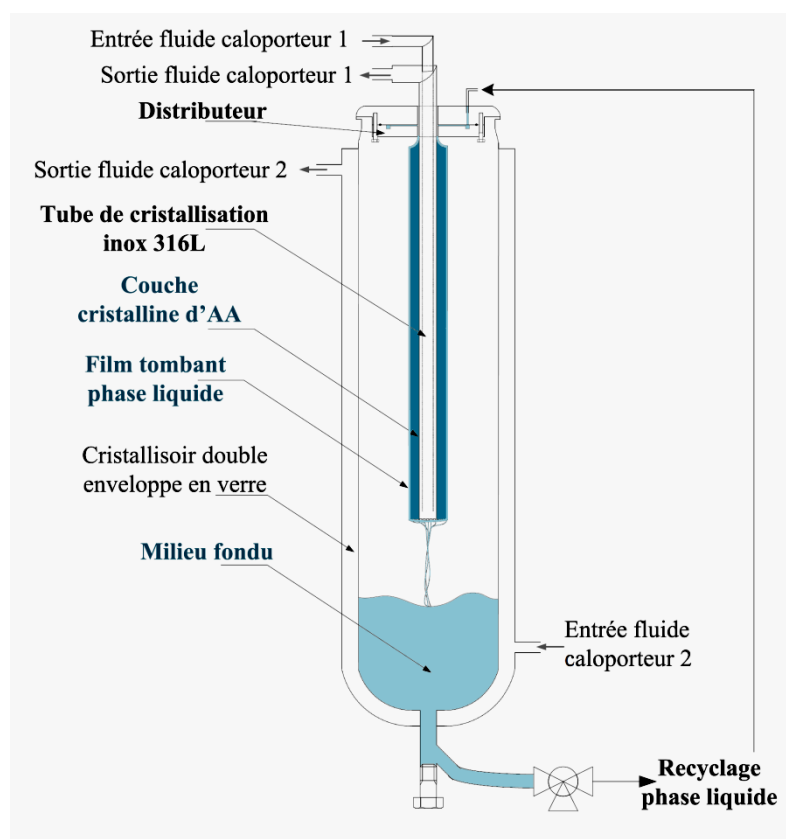


Figure 3-7. Schéma du dispositif de cristallisation en film tombant

#### 3.2.1.2 Conception du distributeur et du tube de cristallisation

Le mélange à purifier (AA+AP) est pompé puis introduit dans le haut du dispositif par un distributeur dont la structure est illustrée à la figure 3-8. Afin de limiter les transferts de chaleur avec le tube froid de cristallisation pouvant entraîner la formation de cristaux dans les canaux du distributeur, celui-ci est en Téflon® et non en acier inox. De plus, ce polymère organique est inerte chimiquement vis-à-vis des acides utilisés.

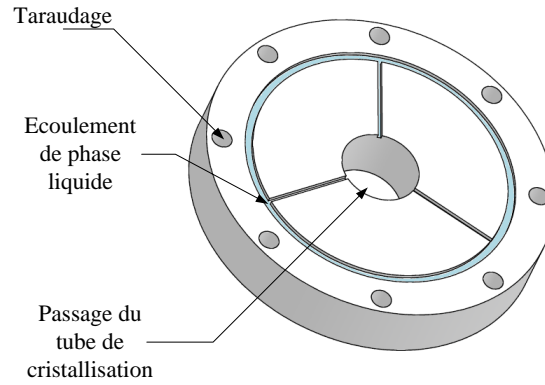


Figure 3-8 : Structure du distributeur en Téflon® permettant l'écoulement de la phase liquide sur le tube de cristallisation

Le nombre des canaux du distributeur est calculé de façon à permettre à la phase liquide d'avoir une vitesse suffisante afin d'être projetée correctement sur le tube de cristallisation. En ne considérant que la force de gravitation, le bilan des forces sur une particule de fluide d'AA est donné dans l'équation 3-1.

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{P} = -m\vec{g} \quad \text{Eq. 3-1}$$

Avec :

$\sum \vec{F}_{ext}$  : la résultante des forces extérieures, en (N)

$m$  : la masse de la particule de fluide en (kg)

$\vec{g}$  : l'accélération de la pesanteur en ( $\text{m.s}^{-2}$ )

Or :

$$\sum \vec{F}_{ext} = m\vec{a} \Rightarrow \vec{a} = -\vec{g} \quad \text{Eq. 3-2}$$

Avec :

$\vec{a}$  : l'accélération de la particule, en ( $\text{m.s}^{-2}$ )

En projetant l'équation 3-2 sur des axes ( $r',z$ ) en coordonnées cylindriques, on a :

$$\begin{cases} \dot{r}' = 0 \\ \ddot{z} = -g \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \dot{r}' = v_0 \\ \dot{z} = -gt \end{cases} \quad \text{Eq. 3-3}$$

Avec :

$v_0$  : la vitesse de la particule à la sortie d'un canal en ( $\text{m.s}^{-1}$ )

Or la vitesse  $v_0$  dépend du nombre de canaux présents dans le distributeur. En effet, la vitesse s'écrit selon l'équation 3-4.

$$v_0 = \frac{Q_V}{S} = \frac{Q_V}{n_c S_c} \quad \text{Eq. 3-4}$$

Avec :

$Q_V$  : le débit volumique en ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$S$  : la section de passage en ( $\text{m}^2$ )

$n_c$  : le nombre de canaux, sans unité

$S_c$  : la section d'un canal, soit  $1.10^{-6} \text{m}^2$

Le système (Eq. 3-3) peut donc s'écrire :

$$\begin{cases} \dot{r} = \frac{Q_V}{n_c S_c} \\ \dot{z} = -gt \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} r = \frac{Q_V}{n_c S_c} t \\ z = -\frac{g}{2} t^2 \end{cases} \quad \text{Eq. 3-5}$$

La figure 3-9 représente les jets d'AA à la sortie d'un canal, en fonction du nombre total de canaux, pour un débit de 100 mL/min.

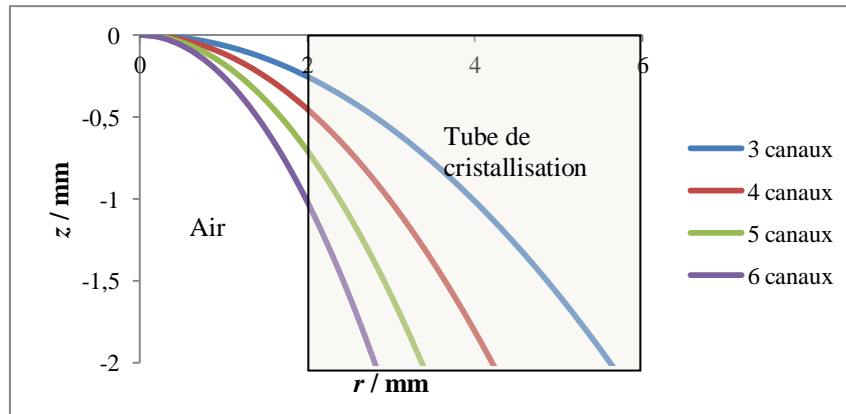


Figure 3-9 : Représentation du jet d'AA à purifier à la sortie d'un canal du distributeur, en fonction du nombre de canaux total ;  $-z / \text{mm}$  la hauteur en sortie d'un canal ;  $r / \text{mm}$  la distance à la sortie du canal

La tension superficielle de l'AA sur le Téflon® et les phénomènes de mouillage peuvent entraîner du ruissellement de l'AA sur le distributeur, au lieu d'une projection du milieu à purifier sur le tube de cristallisation. La figure 3-8 montre que trois canaux permettent de produire un jet d'AA optimal car le risque d'écoulement sur le Téflon® est limité. La structure du distributeur est représentée à la figure 3-8. Les dimensions caractéristiques du distributeur sont détaillées dans les dessins techniques à l'annexe 2.3 et 2.4.

Le distributeur permet de faire ruisseler le milieu liquide sur la paroi extérieure du tube de cristallisation : un tube réfrigéré de 300 mm de longueur, composé de deux cylindres coaxiaux en acier inox 316L dans lesquels circule un fluide caloporteur. Leurs diamètres sont respectivement de 16 mm et 12 mm, avec une épaisseur de tube de 1 mm. Le thermofluide entre par le tube interne puis s'écoule dans le volume compris entre le cylindre interne et externe, comme le montre la figure 3-10. Les dessins techniques du tube de cristallisation figurent dans l'annexe 2.3 et 2.4. La surface de cristallisation est de 15 280 mm<sup>2</sup>.

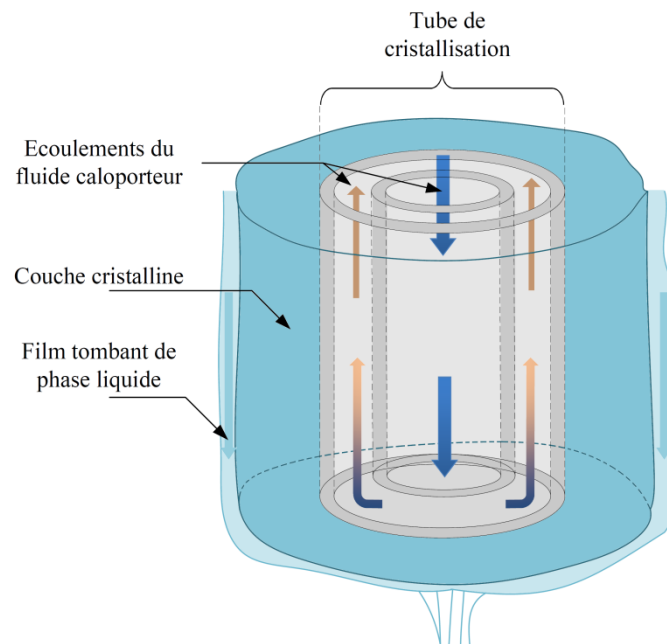


Figure 3-10 : Représentation de la couche cristalline en croissance autour du tube de cristallisation avec écoulement du thermofluide

Cette configuration des tubes permet d'assurer une température homogène le long du tube. De plus, l'utilisation d'une surface de cristallisation en acier tend à améliorer le transfert de chaleur et à limiter la surfusion, responsable d'une croissance cristalline trop rapide et de la diminution de l'efficacité de la purification. Le milieu fondu n'ayant pas cristallisé est recueilli dans la partie basse du dispositif.

Il a été montré que la morphologie des cristaux d'acide acrylique est fortement influencée par la présence d'impuretés polaires telles que l'eau ou l'acide propionique (partie 2.2.3.1.a *Observation de la couche cristalline*). En effet, des cavités se forment lors de la croissance des cristaux, retenant ainsi le milieu fondu impur, et diminuant alors l'efficacité du procédé. La cristallisation en film tombant a donc pour objectif de permettre une meilleure organisation macroscopique de la couche cristalline et d'éviter la formation de ces cavités.

### 3.2.1.3 Ensemble de l'appareillage expérimental

Deux cryostats sont nécessaires : le premier (Julabo,  $\Delta T = \pm 0,05$  °C) fixe la température du tube de cristallisation et le second (Julabo,  $\Delta T = \pm 0,1$  °C) thermostatise le réservoir contenant le milieu fondu. Une vanne trois voies est connectée à la sortie du réservoir. Celle-ci permet d'effectuer les opérations :

de chargement du dispositif, d'évacuation des phases liquides et de recirculation du milieu fondu, comme l'illustre la figure 3-11.

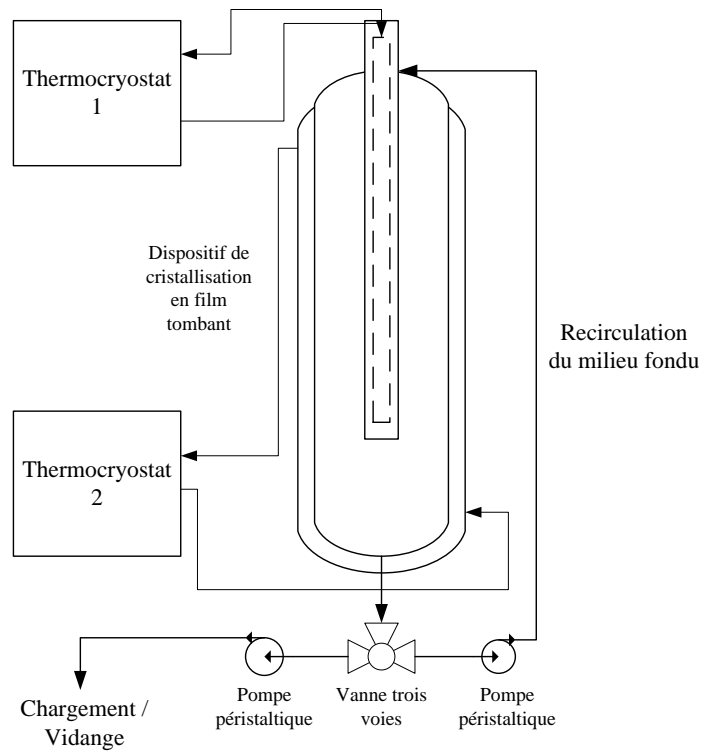


Figure 3-11 : Schéma de principe de l'ensemble de l'appareillage expérimental

Les fluides étant particulièrement corrosifs et les débits étant inférieurs à 100 mL/min, les pompes utilisées sont des pompes péristaltiques. En effet, elles permettent d'éviter tout contact entre la phase liquide et le corps de la pompe. Notons que l'ensemble du dispositif est calorifugé afin de limiter les pertes thermiques. La figure 3-12 présente une photographie de l'ensemble du dispositif expérimental mis en œuvre pour les essais de cristallisation en film tombant.

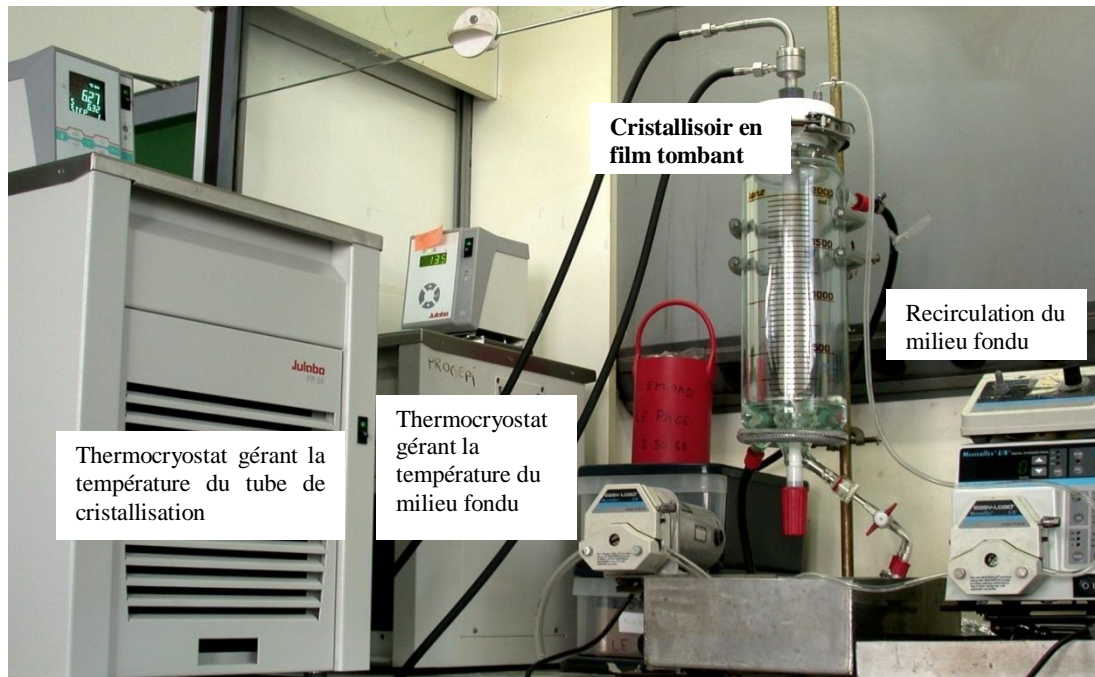


Figure 3-12 : Photographie du dispositif de cristallisation en film tombant en l'absence de calorifugeage

Contrairement au cristalliseur en tube plein avec recirculation de milieu fondu, illustrés sur la figure 3-3, il n'y a ici aucun risque de bouchage. Ainsi, il est possible de cristalliser une grande proportion du mélange initial et d'évaluer l'efficacité de séparation du procédé pour des rendements importants.

### 3.2.2 Protocole et conditions opératoires

Les expériences sont menées sur des mélanges synthétiques binaires AA + AP d'environ 300 g contenant entre 2000 ppm (masse) et 10 % (masse) d'AP. Le débit de recirculation du milieu liquide varie entre 50 mL/min et 100 mL/min.

#### 3.2.2.1 Formation de la couche d'amorçage

Pour éviter toute surfusion, chaque expérience débute par la formation d'une pellicule solide, produite en refroidissant la surface de cristallisation 6 °C en dessous de la température d'apparition des premiers cristaux, la température du liquidus. Lorsque le tube de cristallisation atteint cette température, la circulation débute, puis lorsque la quantité de solide produit est suffisante, la recirculation du milieu fondu est interrompue.

#### 3.2.2.2 Etape de cristallisation et de ressuage

Le tube de cristallisation est ensuite réchauffé jusqu'à 0,5 °C en dessous de la température de liquidus. Cette température d'équilibre liquide-solide est modélisée par l'équation 2-7 (cf. *partie 2.1.3.4 Construction du diagramme de phases*).

$$T_l = -21,63x_{AA}^2 + 89,69x_{AA} + 218,07 \quad \text{pour } 0,5000 < x_{AA} < 1,000 \quad \text{Eq. 2-7}$$

avec  $x_{AA}$  /- la fraction molaire en acide acrylique et  $T_l$  / **K** la température du liquidus.

Pendant toute la phase de cristallisation, le tube de cristallisation est refroidi à une vitesse constante, comprise entre  $-0,32 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  et  $-10,00 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Notons que le thermofluide 2 de la double enveloppe du réservoir maintient le milieu fondu à  $1 \text{ } ^\circ\text{C}$  au dessus de la température de l'équilibre liquide-solide du milieu fondu, afin d'éviter toute cristallisation dans le réacteur en verre. L'étape de cristallisation est terminée lorsqu'il ne reste qu'une proportion définie de milieu fondu. A l'issue de cette étape, la recirculation du milieu fondu est interrompue et la phase liquide résiduelle est évacuée du réservoir.

L'étape de ressuage débute par le réchauffement rapide du tube de cristallisation jusqu'à quelques degrés en dessous de la température de liquidus. Puis la surface de cristallisation est chauffée à une vitesse comprise entre  $1$  et  $5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  jusqu'à environ  $13,5^\circ\text{C}$ . La phase liquide issue du ressuage est alors évacuée puis la couche cristalline d'AA purifié est totalement fondue.

### 3.2.2.3 Profil de température d'un cycle de purification

La figure 3-13 représente un profil de température appliqué, ainsi que les différentes étapes d'un cycle de purification pour un binaire contenant  $6\ 000$  ppm (masse) d'AP, dont la température du liquidus est de  $12,7 \text{ } ^\circ\text{C}$  :

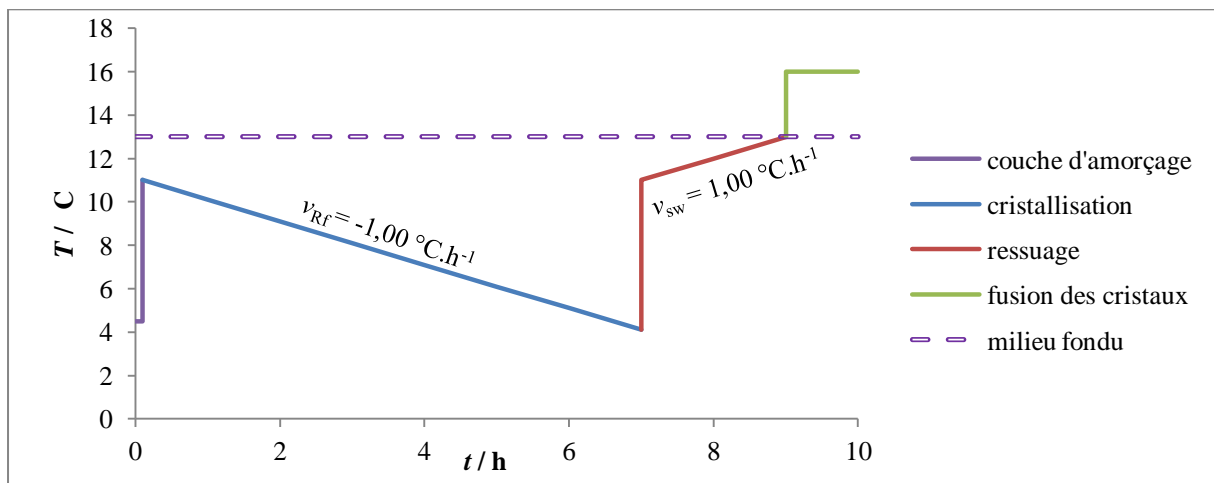


Figure 3-13 : Evolution de la température  $T / ^\circ\text{C}$  du tube de cristallisation (trait plein) et de la double enveloppe thermostatant le milieu fondu (trait en pointillés) en fonction du temps  $t / \text{h}$  lors d'un cycle de purification

## 3.2.3 Résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats expérimentaux figurent à l'annexe 2.5.

### 3.2.3.1 Reproductibilité des résultats

Afin d'évaluer la robustesse du procédé et la reproductibilité des résultats, plusieurs essais sont répétés un nombre donné de fois, dans les conditions opératoires présentées dans le tableau 3-4 :



$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm (masse)}$	$v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$
	198,25	5 880	
12,20	-	-	-2,50
	302,20	6 220	

Tableau 3- 4 : Conditions opératoires appliquées avec  $T_{t=0} / ^\circ\text{C}$  la température en début de cristallisation ;  $m_{t=0} / \text{g}$  la masse du mélange à purifier ;  $\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm (masse)}$  la teneur en AP du binaire à purifier ;  $v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  la vitesse de refroidissement

Le tableau 3-5 présente les résultats obtenus avec leurs écarts moyens.

$t_C / \text{h}$	Nombre d'essais	$\bar{\eta} / \%$	$\overline{eff} / -$
3,5	4	$54,1 \pm 0,3$	$0,54 \pm 0,01$
4,0	2	$58,9 \pm 1,6$	$0,52 \pm 0,01$
6,0	2	$80,0 \pm 0,1$	$0,29 \pm 0,00$

Tableau 3-5 : Résultats obtenus lors des différents essais avec leurs écarts moyens  $t_C / \text{h}$  la durée de cristallisation ;  $m_{t=0} / \text{g}$  la masse du mélange à purifier ;  $\bar{\eta} / \%$  le rendement moyen ;  $\overline{eff} / -$  l'efficacité moyenne

Dans des conditions strictement identiques, le dispositif en film tombant permet d'obtenir des taux de cristallisation, des rendements et des efficacités particulièrement proches et donc, de produire des essais reproductibles.

### 3.2.3.2 Etude de la couche cristalline

#### a. Etude de la couche d'amorçage

Il a été vérifié que cette première couche solide est une phase amorphe contenant autant d'AP que le milieu à purifier. En effet, ce film amorphe d'AA+AP est formé rapidement à une température bien plus basse que celle de l'équilibre thermodynamique. Il n'y a donc pas de séparation entre l'AA et l'AP lors de la formation de cette pellicule solide. De plus, la masse de cette couche d'amorçage est d'environ 5 g. Un essai expérimental a été réalisé sans la formation de la couche d'amorçage afin d'évaluer l'impact.

Le tableau 3-6 présente les résultats de deux expériences menées dans les conditions suivantes :

- refroidissement du tube de cristallisation à partir  $11,50 ^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $-2,50 ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- purification du même mélange binaire AA + AP contenant 6 010 ppm (masse) d'AP, dont la température d'apparition des premiers cristaux est  $12,70 ^\circ\text{C}$ , production de cristaux avec un rendement final proche de 55 %.

Amorçage	$t_c$ / h	$T$ / °C	$\omega_{crist}^{AP}$ / ppm (masse)	$eff$ / -	Observations
Non	1,0	9,00	-	-	Absence de cristaux
	3,0	4,00	3 485	0,42	-
Oui	3,0	4,00	3 170	0,47	-

Tableau 3-6 : Comparaison d'essais de purification avec et sans couche d'amorçage -  $t_c$  / h la durée de cristallisation ;  $T$  / °C la température du tube de cristallisation ;  $\omega_{crist}^{AP}$  / ppm (masse) la fraction massique en AP dans la couche cristalline ;  $eff$  / - l'efficacité du procédé

Les résultats présentés dans le tableau 3-6 montrent que la surfusion est importante. En effet, il n'y a pas de formation spontanée de cristaux à 9,00 °C malgré une température du liquidus à 12,70 °C. Comme attendu, la couche cristalline produite sans amorçage est plus impure que celle produite avec amorçage. A l'échelle du laboratoire, il est donc nécessaire de former une première pellicule solide, qui permet d'éviter toute surfusion.

#### b. Morphologie de la couche cristalline

L'un des enjeux du dispositif est d'obtenir une couche cristalline exempte de cavités macroscopiques qui pourraient retenir le milieu fondu impur. Avec l'utilisation d'un réacteur en verre, l'observation visuelle de la phase solide est possible. Il a été montré que la présence d'impuretés polaires telles que l'eau et l'AP (Nordhoff et al. 2002 ; Le Page et al. 2010) induisent la formation de cavités macroscopiques, comme le montre la figure 3-14 (droite). L'excellent contrôle de la température, le fort débit de recirculation et la structure du distributeur permettent de produire une couche cristalline exempte de cavités de la taille du centimètre, contrairement à la cristallisation en mode statique, comme le montre la figure 3-14 (gauche).

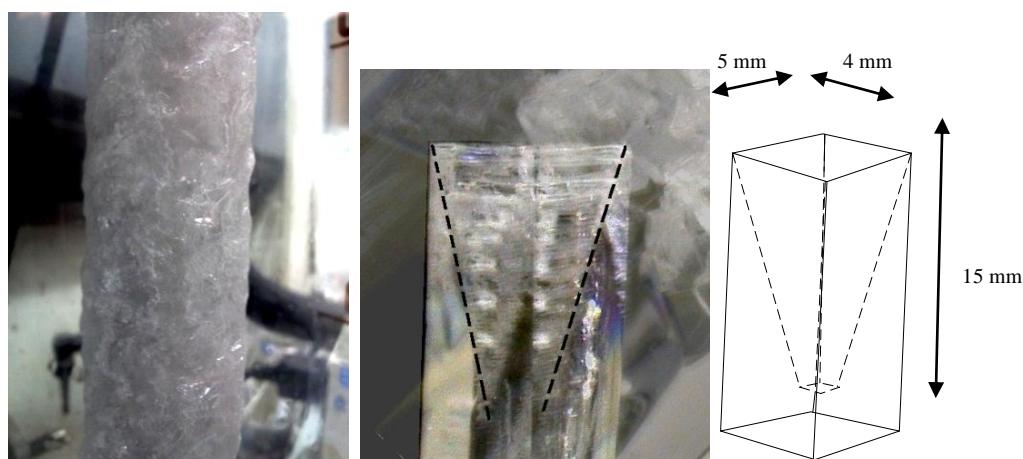


Figure 3-14 : **Gauche** : couche cristalline d'AA obtenue en film tombant (diamètre : 30 mm)  
**Droite** : cristal d'AA obtenu par cristallisation en tube plein, en mode statique, présentant une cavité macroscopique (taille : 15 x 5 x 4 mm)

La figure 3-15 montre l'ensemble de la couche cristalline, relativement homogène sur la longueur, obtenue à l'issue de l'étape de cristallisation.

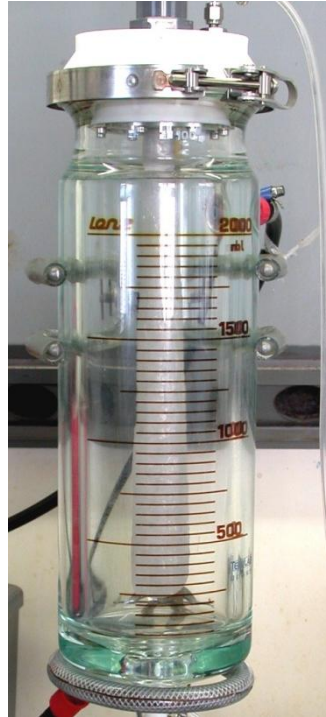


Figure 3-15 : Couche cristalline obtenue à partir d'un mélange AA + AP (6 000 ppm masse) pour un rendement de 70 %

c. Incorporation des impuretés dans la couche cristalline

Afin de comprendre le mécanisme d'incorporation des impuretés dans la phase solide lors de l'étape de cristallisation, l'analyse chimique de la couche cristalline est effectuée à différents taux de cristallisation et sans ressuage. Toutes les manipulations sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires, avec une vitesse de refroidissement de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ , et en purifiant le même mélange initial contenant 6 000 ppm (masse) d'AP. La valeur de la masse cristallisée obtenue permet de calculer une épaisseur moyenne de la couche cristalline  $e$ . Le tableau 3-7 regroupe les résultats issus des différents essais.

$t_C / \text{h}$	$m_{\text{solide}} / \text{g}$	$\omega_{\text{crist}}^{\text{AP}} / \text{ppm (masse)}$	$e / \text{mm}$
0	5,4	6 000	0,3
1,0	58,0	3 080	2,7
1,5	71,6	2 870	3,2
2,0	97,5	2 715	4,1
3,0	145,8	3 160	5,7
4,5	222,7	4 030	7,9

Tableau 3-7 : Teneur en AP  $\omega_{\text{crist}}^{\text{AP}} / \text{ppm (masse)}$  dans une couche cristalline de masse  $m_{\text{solide}} / \text{g}$  et d'épaisseur moyenne  $e / \text{mm}$  obtenue au bout d'un temps  $t_C / \text{h}$  de cristallisation. Les résultats sont donnés pour un même mélange initial et les mêmes conditions opératoires

En faisant l'hypothèse que les couches formées sont les mêmes d'une expérience à l'autre, nous pouvons déterminer la quantité d'AP présente dans chaque épaisseur.

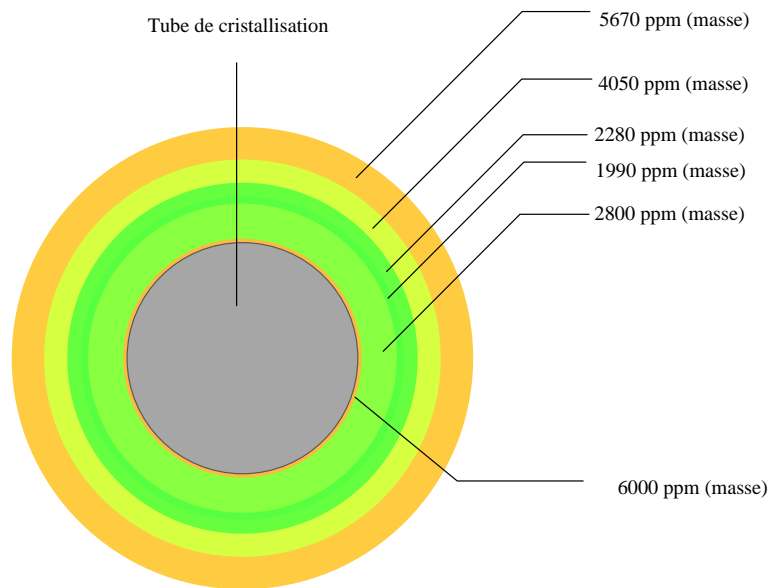


Figure 3-16 : Représentation de la teneur en AP présente dans chaque épaisseur de couche cristalline

La figure 3-17 représente l'évolution de la teneur en AP dans la phase cristalline et dans la phase liquide en fonction du temps.

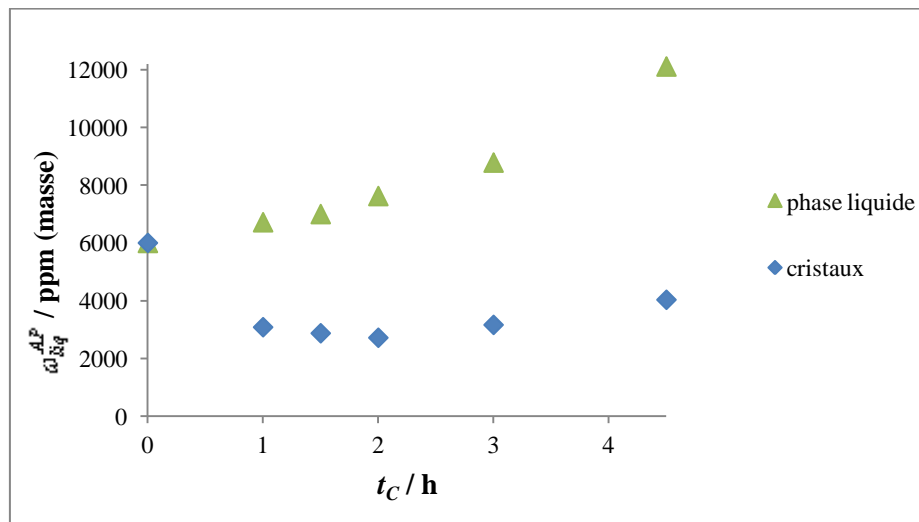


Figure 3-17 : Evolution de la teneur en AP  $\omega_{liq}^{AP}$  / ppm (masse) dans la phase liquide et dans les cristaux au cours de la cristallisation  $t_C$  / h

La figure 3-17 montre que :

- la phase liquide s'enrichit en AP, ce qui est cohérent car la couche cristalline est majoritairement composée d'AA,

- l'incorporation d'AP dans la couche cristalline décroît jusqu'à atteindre un minimum au bout de 2 h de cristallisation, puis augmente,
- l'efficacité instantanée est nulle au début de la cristallisation, lors de la formation de la couche d'amorçage. La séparation AA/AP augmente alors jusqu'à un maximum de 0,72 puis décroît et tend vers 0,50.

Les deux phénomènes majeurs impactant l'incorporation des impuretés sont :

- la surfusion ou l'écart entre l'état du système à la température  $T$  et l'équilibre thermodynamique à la température du liquidus  $T_l$ ,
- la teneur en AP du milieu fondu, qui augmente au cours de la cristallisation.

La zone la plus impure de la couche cristalline se situe à proximité de la paroi froide, là où la surfusion est la plus élevée (Scholz et al, 1993), ce qui correspond aux mesures effectuées. Puis la teneur en AP diminue dans la couche cristalline pour augmenter par la suite, en raison de la proportion en AP dans le milieu fondu qui augmente au fur et à mesure de la cristallisation.

### 3.2.3.3 Evaluation de l'efficacité du dispositif

#### a. Etude de l'étape de cristallisation – impact sur l'efficacité

Deux paramètres majeurs influencent l'étape de cristallisation : la vitesse de refroidissement et le taux de cristallisation. Ces deux facteurs sont ici étudiés afin de déterminer les conditions opératoires optimales de l'étape de cristallisation.

- Variation de l'efficacité en fonction du taux de cristallisation

Le rendement  $\eta$  de l'étape de purification est directement lié au taux de cristallisation  $\Gamma_C$  dont les expressions sont rappelées ci-dessous :

$$\Gamma_C = \frac{m_{solide}}{m_{t=0}} = \frac{m_{sw} + m_{crist}}{m_{t=0}} \quad \text{Eq. 1-1}$$

$$\eta = \frac{m_{crist} \omega_{crist}^{AA}}{m_{t=0} \omega_{t=0}^{AA}} \quad \text{Eq. 1-3}$$

Le taux de cristallisation  $\Gamma_C$  correspond la masse solide produite à l'issue de l'étape de cristallisation. Ce taux est donc indépendant du ressuage et de l'efficacité de séparation du procédé. Le rendement est calculé à partir de la quantité d'AA récupérée dans les cristaux et de la quantité d'AA engagée initialement. Le rendement est dépendant du taux de ressuage et de l'efficacité de séparation.

En l'absence de ressuage, les équations 1-1 et 1-3 deviennent alors :

$$\Gamma_C = \frac{m_{crist}}{m_{t=0}} \quad \text{Eq. 3-6}$$

$$\eta = \Gamma_C \frac{\omega_{crist}^{AA}}{\omega_{t=0}^{AA}} \quad \text{Eq. 3-7}$$

Le rendement et le taux de cristallisation sont donc deux paramètres différents, bien que dépendant l'un de l'autre.

L'efficacité de séparation  $eff$  varie avec le taux de cristallisation. En effet, plus la masse cristallisée augmente, plus la phase liquide est impure et donc, plus les cristaux produits à partir de ce milieu fondu sont impurs. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre un taux de cristallisation élevé (et donc, un rendement élevé), et une haute pureté des cristaux produits. Afin d'étudier l'influence de la masse cristallisée sur l'efficacité du procédé, des essais de purification ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- à une vitesse de refroidissement de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- sans ressuage,
- à partir de mélanges binaires AA + AP contenant environ 6 000 ppm (masse) d'AP.

Le tableau 3-8 présente les résultats obtenus :

$\Gamma_c / \%$	$eff / -$	$\Gamma_c / \%$	$eff / -$
33,0	0,55	57,1	0,53
49,3	0,47	60,2	0,52
49,9	0,63	64,3	0,50
50,1	0,62	67,5	0,41
53,5	0,57	75	0,33
53,7	0,54	76,3	0,33
53,9	0,55	79,8	0,29
54,4	0,52	80,0	0,29

Tableau 3-8 : Efficacités  $eff / -$  obtenues à différents taux de cristallisation  $\Gamma_c / \%$

La figure 3-18 représente l'évolution de l'efficacité en fonction du taux de cristallisation.

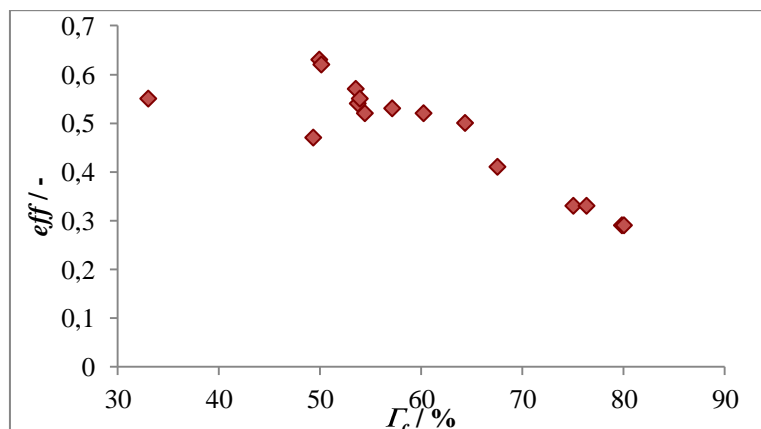


Figure 3-18 : Efficacité  $eff / -$  en fonction du taux de cristallisation  $\Gamma_c / \%$  pour une vitesse de refroidissement de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$

L'efficacité atteint la valeur maximale de 0,63 pour un taux de cristallisation de 49,9 %. Le rendement est directement lié au taux de cristallisation. Cependant, comme de nombreuses opérations de purification, plus le rendement augmente, plus l'efficacité du procédé diminue. En effet, elle atteint 0,29 pour un taux de cristallisation de 80,0 %. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre un haut rendement de cristallisation et une haute efficacité de séparation.

- Variation de l'efficacité en fonction de la vitesse de refroidissement

L'un des inconvénients majeurs de la purification par cristallisation en milieu fondu est la durée importante de la phase de cristallisation. L'un des enjeux de ce nouveau dispositif est de réduire les temps de cristallisation en augmentant la vitesse de refroidissement.

En effet, plus un système est refroidi rapidement et :

- plus le système s'écarte rapidement de l'équilibre thermodynamique (cf. Eq. 2-6), donc plus la sursaturation augmente
- plus la vitesse de cristallisation augmente,
- moins l'efficacité de séparation est élevée.

Des conditions offrant un bon compromis entre une haute efficacité de séparation et une faible durée de cristallisation doivent donc être déterminées. Le tableau 3-9 rassemble les résultats obtenus à différentes vitesses de refroidissement, pour des rendements compris entre 58,5 et 61,6 %.

$v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	$eff / -$	$v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	$eff / -$
-1	0,57	-4	0,42
-1	0,48	-5	0,44
-2,5	0,48	-8	0,44
-2,5	0,52	-10	0,45
-2,5	0,53	-10	0,42

Tableau 3-9 : Tableau des efficacités  $eff / -$  obtenues à différentes vitesses de refroidissement  $v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ , pour des rendements compris entre 58,5 et 61,6 %.

La figure 3-19 représente l'efficacité en fonction de la vitesse de refroidissement.

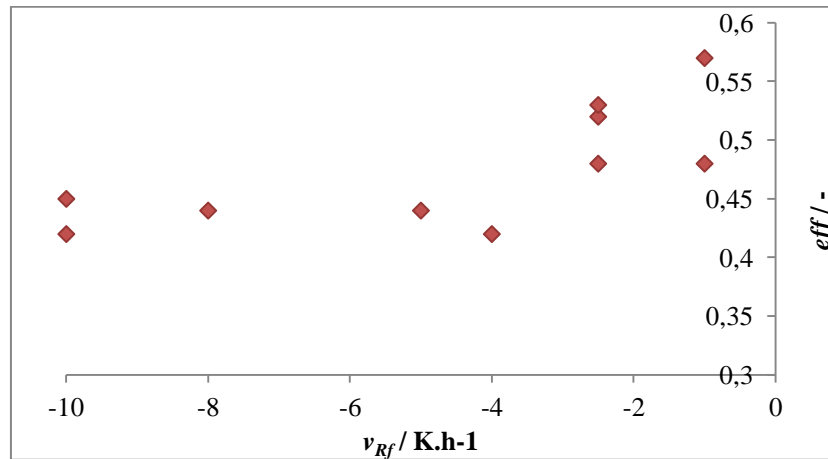


Figure 3-19 : Efficacité  $eff / -$  en fonction de la vitesse de refroidissement  $v_{Rf} / \text{°C.h}^{-1}$  du tube de cristallisation pour des rendements compris entre 58,5 et 61,6 %

Comme attendu, les efficacités les plus élevées sont obtenues aux vitesses de refroidissement les plus faibles. De  $-1,0 \text{ °C.h}^{-1}$  jusqu'à  $-2,5 \text{ °C.h}^{-1}$ , il est possible de purifier l'AA avec une efficacité supérieure à 0,50. En revanche, au-delà de  $-2,5 \text{ °C.h}^{-1}$ , l'efficacité maximale obtenue diminue et pour des vitesses supérieures à  $-5,0 \text{ °C.h}^{-1}$ , les efficacités obtenues sont inférieures à 0,44.

Une vitesse de refroidissement du tube de cristallisation de  $-2,5 \text{ °C.h}^{-1}$  apparaît donc comme la vitesse optimale permettant de diminuer la durée de l'étape de cristallisation tout en conservant une haute efficacité de séparation.

*b. Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et sur le rendement*

L'étape de ressuage permet de diminuer :

- la rétention surfacique d'impuretés en renouvelant le film impur à la surface des cristaux par une phase plus pure,
- la rétention volumique en faisant migrer des inclusions de liquide, riches en impuretés, vers la surface cristalline (Kim, 2001 ; Myasnikov S. K., 2003).

Afin d'évaluer l'impact du ressuage sur l'efficacité du procédé, plusieurs essais ont été réalisés dans les mêmes conditions, avec ou sans ressuage. Le tableau 3-10 présente des résultats montrant l'influence du ressuage.



$\bar{\eta} / \%$	$\eta / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	$t_{sw} / \text{h}$	$eff / -$	gain
	49,5	<b>0</b>	0	0,47	-
51,5	51,9	<b>3,3</b>	1,6	0,52	<b>+ 10 %</b>
	53,1	<b>2,1</b>	1,5	0,56	<b>+ 19 %</b>
68,2	67,7	<b>0</b>	0	0,41	-
	68,6	<b>1,9</b>	0,5	0,44	<b>+ 7 %</b>
79,4	79,9	<b>0</b>	0	0,29	-
	78,9	<b>2,5</b>	2	0,41	<b>+ 41 %</b>

Tableau 3-10 : Impact du ressuage de durée  $t_{sw} / \text{h}$  sur l'efficacité  $eff / -$  à différents rendements moyens  $\bar{\eta} / \%$  et taux de ressuage  $\Gamma_{sw} / \%$

La figure 3-20 représente l'apport du ressuage sur l'augmentation de l'efficacité, à différents taux de cristallisation. Pour faciliter la lecture du graphique, un rendement moyen  $\bar{\eta} / \%$  est utilisé pour chaque groupe d'expériences.

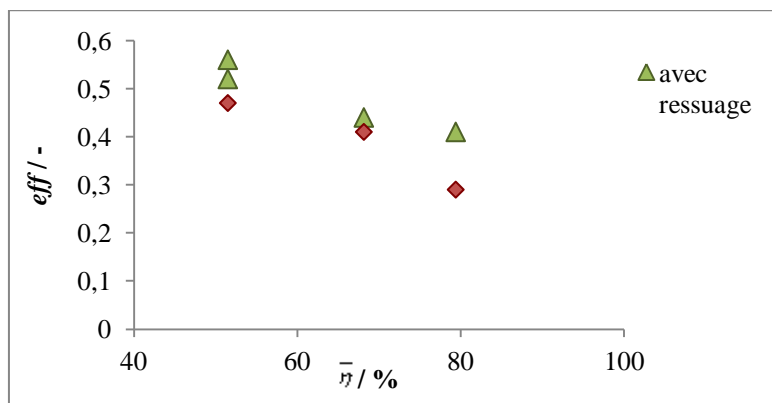


Figure 3-20 : Impact du ressuage sur l'efficacité du procédé  $eff / -$  pour différents rendements moyens  $\bar{\eta} / \%$  – le taux de ressuage est compris entre 1,9 % et 3,2 % de la masse cristalline

Le ressuage permet donc bien de purifier la couche cristalline. De plus, la faible proportion de phase cristalline fondue lors de cette étape, entre 1,9 et 3,3% (masse), permet d'augmenter l'efficacité de 7 à 41 %.

Pour un taux de cristallisation donné, plus le taux de ressuage augmente, plus la phase cristalline se purifie et donc, plus l'efficacité augmente. En effet, avant l'étape de ressuage, la teneur en AP présente dans la phase solide  $\omega_{solide}^{AP}$  est donnée par l'équation 3-8.

$$\omega_{t=0}^{AP} m_{t=0} = \omega_{liq}^{AP} m_{liq} + \omega_{solide}^{AP} m_{solide} = \omega_{liq}^{AP} m_{liq} + \omega_{solide}^{AP} (m_{t=0} - m_{liq})$$

$$\Leftrightarrow \omega_{solide}^{AP} = \frac{\omega_{t=0}^{AP} m_{t=0} - \omega_{liq}^{AP} m_{liq}}{m_{t=0} - m_{liq}}$$

Eq. 3-8

Donc l'efficacité  $eff'$  qui serait alors obtenue s'écrit :

$$eff' = 1 - \frac{\omega_{solide}^{AP}}{\omega_{t=0}^{AP}} = 1 - \frac{\omega_{t=0}^{AP} m_{t=0} - \omega_{liq}^{AP} m_{liq}}{\omega_{t=0}^{AP} (m_{t=0} - m_{liq})} \quad \text{Eq. 3-9}$$

Il est alors possible de calculer le gain en efficacité  $G_{eff}$  apporté par l'opération de ressuage selon équation 3-10.

$$G_{eff} = \frac{eff - eff'}{eff'} = \frac{eff}{eff'} - 1 = \frac{eff}{\left(1 - \frac{\omega_{t=0}^{AP} m_{t=0} - \omega_{liq}^{AP} m_{liq}}{\omega_{t=0}^{AP} (m_{t=0} - m_{liq})}\right)} - 1 \quad \text{Eq. 3-10}$$

Cependant, plus le taux de ressuage augmente, plus la masse cristalline sacrifiée augmente et plus le rendement diminue, bien que l'efficacité augmente. Il est donc à nouveau nécessaire de trouver un compromis entre un haut rendement et un gain élevé en efficacité.

La figure 3-21 représente le gain en efficacité  $G_{eff}$ , en fonction du taux de ressuage, lors d'essais de purification de binaires contenant environ 6 000 ppm (masse) d'AP, avec une vitesse de refroidissement de  $-2,5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ .

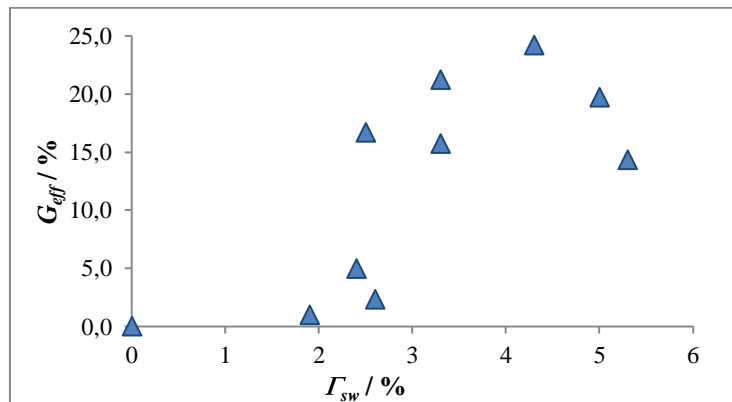


Figure 3-21 : Evolution du gain en efficacité  $G_{eff} / \%$  en fonction du taux de ressuage  $\Gamma_{sw} / \%$  - purification de binaires contenant 6000 ppm (masse) d'AP

Le gain en efficacité est inférieur à 5 % lorsque le taux de ressuage varie de 0 à 2,4 %. A partir de 2,5 %, le gain en efficacité peut atteindre jusqu'à 25 % pour les résultats présentés ici. Il semble donc qu'un taux de ressuage de 3 % (masse) offre un compromis intéressant entre le gain d'efficacité et la limitation de la perte de masse cristalline

#### 3.2.3.4 Vitesses de cristallisation et de ressuage

Afin d'optimiser les durées de cristallisation, les cinétiques des étapes de cristallisation et de ressuage sont ici étudiées.

a. Etape de cristallisation

La masse cristallisée au cours du temps est représentée dans la figure 3-22, à différentes vitesses de refroidissement.

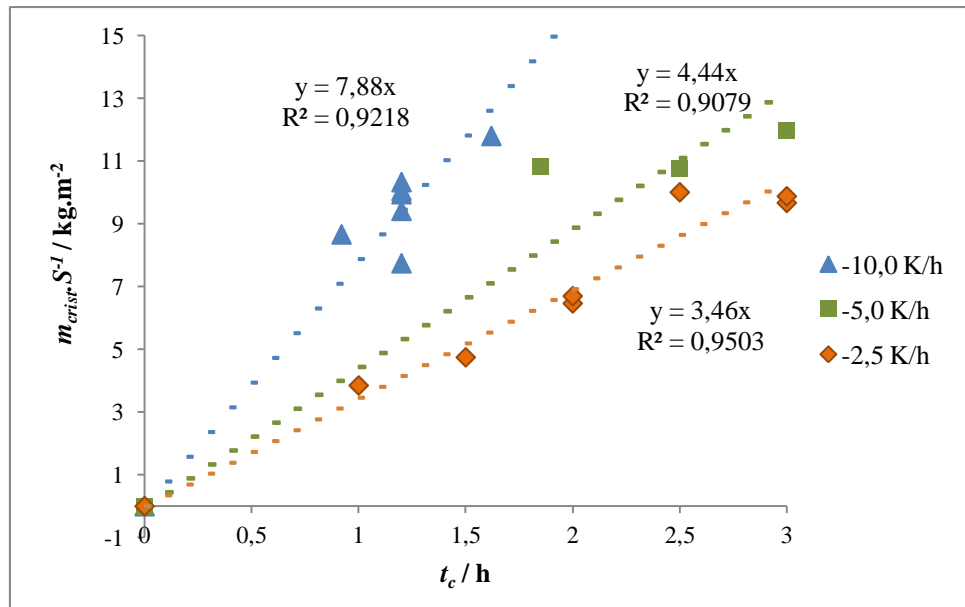


Figure 3-22 : Evolution de la masse cristallisée par unité de surface  $m_{crist} \cdot S^{-1} / \text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$  en fonction de la durée de cristallisation  $t_c / \text{h}$  à différentes vitesses de refroidissement :  $\bullet$  -2,5 °C.h<sup>-1</sup> ;  $\blacksquare$  -5,0 °C.h<sup>-1</sup> ;  $\blacktriangle$  -10 °C.h<sup>-1</sup>

La masse semble varier linéairement au cours du temps et la pente de la droite de régression linéaire correspond à la vitesse de cristallisation. Comme attendu, plus le tube de cristallisation est refroidi rapidement, plus la vitesse de cristallisation est élevée. Lorsque la vitesse de refroidissement est quatre fois plus élevée, soit entre -2,5 et -10 °C.h<sup>-1</sup>, la vitesse de cristallisation est multipliée par 2,3.

Ainsi, pour la vitesse optimale choisie précédemment, soit -2,5 °C.h<sup>-1</sup>, la vitesse de cristallisation est de 3,46 kg.m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, soit 52,2 g.h<sup>-1</sup> dans le dispositif actuel. Pour atteindre un taux de cristallisation proche de 65 % à partir de 300 g d'un binaire à purifier, l'étape de cristallisation doit donc durer environ quatre heures.

b. Etape de ressuage

L'influence de la vitesse de réchauffement du tube de cristallisation est évaluée sur la production de liquide issu du ressuage comme le montre la figure 3-23.

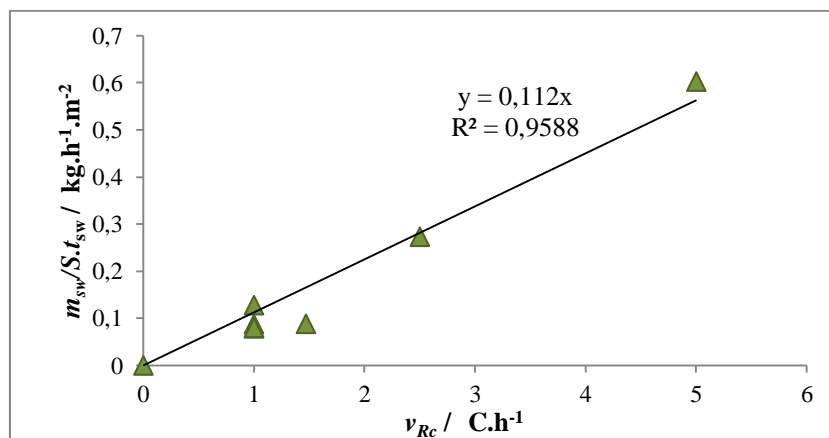


Figure 3-23 : Evolution de la masse de cristaux fondus par unité de surface et de temps  $m_{sw}/S \cdot t_{sw} / \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  en fonction de la vitesse de réchauffement de la surface de cristallisation  $v_{Rc} / \text{°C} \cdot \text{h}^{-1}$

La vitesse de production de liquide issu du ressuage augmente de façon linéaire avec la vitesse de réchauffement du tube de cristallisation. Pour  $+ 5 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ , la vitesse de production de liquide issu du ressuage est de  $0,56 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Pour illustrer l'ensemble des résultats, si la masse initiale à purifier est proche de 300 g, alors pour un taux de cristallisation d'environ 65 %, un ressuage à  $5 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$  durant 40 minutes permet d'atteindre un taux de ressuage de 3 % (masse). Ainsi, un cycle de cristallisation complet, sans l'étape de fusion des cristaux, dure alors 4h40 et affiche un rendement proche de 63 % et une efficacité d'environ 0,50.

### 3.2.3.5 Impact de la fraction massique en l'acide propionique

Dans le procédé global de purification du bio-AA brut, la teneur en AP peut atteindre 6 % lors du retraitement des fractions impures. Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact de la fraction massique en l'AP sur le procédé de purification, en ciblant les paramètres suivants : la température de cristallisation, de ressuage, l'efficacité et le rendement.

#### a. Influence sur la température de cristallisation

La teneur en AP impacte directement la température de liquidus  $T_l / \text{°C}$ , comme l'illustre l'expression déterminée dans la partie 2.1.3.4.

$$T_l = -21,63x_{AA}^2 + 89,69x_{AA} + 218,07 \quad \text{pour } 0,5000 < x_{AA} < 1,000 \quad \text{Eq. 2-7}$$

Le tableau 3-11 montre l'influence de la teneur en AP sur la température du liquidus. La quantité en AA est exprimée en fraction molaire pour faciliter le calcul de la température de liquidus.

$T_l / ^\circ\text{C}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm (masse)}$	$x_{t=0}^{AP} / \text{ppm (mol)}$	$x_{t=0}^{AA} / (\text{mol})$
12,71	6 000	5 840	0,994
12,52	10 000	9 730	0,990
11,61	30 000	29 200	0,971
10,19	60 000	58 460	0,942

Tableau 3-11 : Impact de la teneur en AP  $\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm (masse)}$  et  $x_{t=0}^{AP} / \text{ppm (mol)}$  sur la température de liquidus  $T_l / ^\circ\text{C}$  – avec  $x_{t=0}^{AA} / (\text{mol})$  la fraction molaire en AA

Ainsi, lors des essais réalisés sur des binaires contenant entre 1,0 et 6,0 %, l'ensemble du profil de température d'un cycle de purification est diminué ainsi que la température du réservoir.

### b. Influence sur l'efficacité

La figure 3-24 représente l'efficacité en fonction du taux de cristallisation, pour des binaires dont la fraction massique en AP varie.

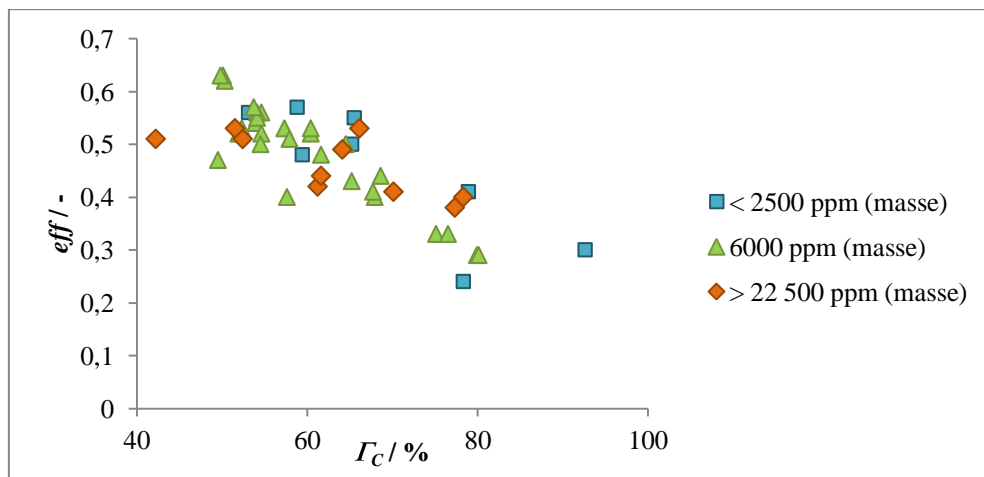


Figure 3-24 : Variation de l'efficacité  $eff / -$  en fonction du taux de cristallisation  $\Gamma_C / \%$  lors de la purification de binaires dont la proportion en AP varie de 0 à 7,0 % (masse)

La figure 3-24 montre qu'il n'y a pas d'impact de la teneur en AP sur les valeurs des couples {efficacité ; rendement}. Ainsi, les résultats obtenus pour une quelconque teneur en AP (inférieurs à 7 % en masse) sont transposables à la purification de binaires AA + AP.

## 3.2.4 Modélisation de la masse cristallisée

### 3.2.4.1 Premier modèle établi

La modélisation suivante de la masse cristallisée au cours du temps est fondée sur des bilans sur les flux thermiques. En effet, le flux thermique  $\dot{Q}$  est défini par l'équation 3-11.

$$\dot{Q} = qS \quad \text{Eq. 3-11}$$

Avec :

$q$  : le transfert de chaleur par unité de surface en ( $\mathbf{J.s^{-1}.m^{-2}}$ )

$S$  : la surface d'échange en ( $\mathbf{m^2}$ )

Or on a :

$$q = H_{crist} (T_{crist} - T_{liq}) \quad \text{Eq. 3-12}$$

Avec :

$T_{liq}$  : la température de la phase liquide en ( $^{\circ}\mathbf{C}$ )

$T_{crist}$  : la température de la phase cristalline en ( $^{\circ}\mathbf{C}$ )

$H_{crist}$  : la résistance thermique par unité de surface de la couche cristalline en négligeant la résistance de la paroi en acier et en faisant l'hypothèse d'une couche uniforme le long du tube de cristallisation, en ( $\mathbf{J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}}$ ). Ce terme est défini selon l'équation 3-13.

$$H_{crist} = \frac{\lambda_{crist}}{e} \quad \text{Eq. 3-13}$$

Avec :

$\lambda_{crist}$  : la conductivité thermique de l'AA, en ( $\mathbf{J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}}$ )

$e$  : l'épaisseur de la couche cristalline en ( $\mathbf{m}$ )

D'où :

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_{crist}}{e} (T_{crist} - T_{liq}) S \quad \text{Eq. 3-14}$$

Mais on a aussi

$$\dot{Q} = \frac{dm_{crist}}{dt} \Delta H_{fus}^{AA} \quad \text{Eq. 3-15}$$

Avec :

$m_{crist}$  : la masse cristallisée d'AA, en ( $\mathbf{kg}$ )

$t$  : le temps de cristallisation en ( $\mathbf{s}$ )

$\Delta H_{fus}^{AA}$  : l'enthalpie de fusion de l'AA en ( $\mathbf{J.kg^{-1}}$ )

D'où :

$$\frac{dm_{crist}}{dt} \Delta H_{fus}^{AA} = \frac{\lambda_{crist}}{e} (T_{crist} - T_{liq}) S \quad \text{Eq. 3-16}$$

Or la masse d'AA cristallisée s'écrit :

$$m_{crist} = \rho_{crist} V_{crist} \quad \text{Eq. 3-17}$$

Avec :

$\rho_{crist}$  : la masse volumique d'AA cristallisé, en ( $\mathbf{kg.m^{-3}}$ )

$V_{crist}$  : le volume de la couche cristalline en ( $\mathbf{m^3}$ )

Or :

$$V_{crist} = V_{tot} - V_{tube} = \pi L \left[ \left( \frac{d_T}{2} + e \right)^2 - \left( \frac{d_T}{2} \right)^2 \right] = \pi L \left[ d_T e + e^2 \right] \quad \text{Eq. 3-18}$$

Avec :

$V_{tot}$  : le volume occupé par le tube de cristallisation et le volume de la couche cristalline en ( $\mathbf{m^3}$ )

$V_{tube}$  : le volume occupé par le tube de cristallisation en ( $\mathbf{m^3}$ )

$d_T$  : le diamètre externe du tube de cristallisation en ( $\mathbf{m}$ )

$L$  : la longueur du tube de cristallisation en ( $\mathbf{m}$ )

Ainsi, la masse cristallisée d'AA s'écrit :

$$m_{crist} = \rho_{crist} \pi L e (d_T + e) \quad \text{Eq. 3-19}$$

En dérivant cette expression par rapport au temps, on a alors :

$$\frac{dm_{crist}}{dt} = \rho_{crist} \pi L \frac{d[e(d_T + e)]}{dt} = \rho_{crist} \pi L (e + d_T) \frac{de}{dt} \quad \text{Eq. 3-20}$$

Or la surface d'échange s'écrit :

$$S = \pi L (e + d_T) \quad \text{Eq. 3-21}$$

D'où :

$$\frac{dm_{crist}}{dt} = \rho_{crist} S \frac{de}{dt} \quad \text{Eq. 3-22}$$

En remplaçant l'expression de la dérivée de la masse par rapport au temps dans l'équation 3-16, on a :

$$\rho_{crist} S \frac{de}{dt} \Delta H_{fus}^{AA} = \frac{\lambda_{crist}}{e} \left( \theta_{crist} - T_{liq} \right) S \Leftrightarrow \rho_{crist} \frac{de}{dt} \Delta H_{fus}^{AA} = \frac{\lambda_{crist}}{e} \left( \theta_{crist} - T_{liq} \right) \quad \text{Eq. 3-23}$$

Donc :

$$ede = \frac{\lambda_{crist}}{\rho_{crist} \Delta H_{fus}^{AA}} \left( \theta_{crist} - T_{liq} \right) dt \quad \text{Eq. 3-24}$$

La température de la couche cristalline évolue avec le temps. En émettant l'hypothèse que la couche cristalline est à la même température que le fluide caloporteur, on a donc :

$$T_{crist} = T_{crist}^{t=0} + v_{Rf} t \quad \text{Eq. 3-25}$$

Avec :

$v_{Rf}$  : la vitesse de refroidissement du thermofluide en ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ )

$T_{crist}^{t=0}$  : la température initiale du tube de cristallisation en ( $^{\circ}\text{C}$ )

Ainsi, l'équation 3-24 s'écrit :

$$ede = \frac{\lambda_{crist}}{\rho_{crist} \Delta H_{fus}^{AA}} \left( \theta_{crist}^{t=0} - T_{liq} + v_{Rf} t \right) dt \quad \text{Eq. 3-26}$$

En intégrant l'équation 3-26, on obtient :

$$\begin{aligned} \int ede &= \frac{\lambda_{crist}}{\rho_{crist} \Delta H_{fus}^{AA}} \int \left( \theta_{crist}^{t=0} - T_{liq} + v_{Rf} t \right) dt \\ \Leftrightarrow \frac{e^2}{2} &= \frac{\lambda_{crist}}{\rho_{crist} \Delta H_{fus}^{AA}} \left[ \left( \theta_{crist}^{t=0} - T_{liq} \right) t + \frac{v_{Rf}}{2} t^2 \right] \\ \Leftrightarrow e &= \sqrt{\frac{2\lambda_{crist}}{\rho_{crist} \Delta H_{fus}^{AA}} \left[ \left( \theta_{crist}^{t=0} - T_{liq} \right) t + \frac{v_{Rf}}{2} t^2 \right]} \quad \text{Eq. 3-27} \end{aligned}$$

L'équation 3-27 donne donc l'évolution de l'épaisseur de la couche cristalline en fonction du temps.

L'équation 3-19 exprime la masse cristallisée en fonction de l'épaisseur. On a donc :

$$m_{crist} = \rho_{crist} \pi L \sqrt{\frac{2\lambda_{crist}}{\rho_{crist} \Delta H_{fus}^{AA}} \left[ \left( \theta_{crist}^{t=0} - T_{liq} \right) t + \frac{v_{Rf}}{2} t^2 \right]} \left( \sqrt{\frac{2\lambda_{crist}}{\rho_{crist} \Delta H_{fus}^{AA}} \left[ \left( \theta_{crist}^{t=0} - T_{liq} \right) t + \frac{v_{Rf}}{2} t^2 \right]} + d_T \right) \quad \text{Eq. 3-28}$$



Les données utilisées pour modéliser la masse cristalline en fonction du temps figurent dans le tableau 3-12.

$\rho_{crist} / \text{kg.m}^{-3}$	$L / \text{m}$	$\Delta H_{fus}^{AA} / \text{J.kg}^{-1}$	$d_T / \text{m}$
1 316	0,30	172 920	0,016

Tableau 3-12 : Valeurs des paramètres utilisés avec  $\rho_{crist} / \text{kg.m}^{-3}$  la masse volumique de l'AA cristallisé ;  $L / \text{m}$  la longueur du tube de cristallisation ;  $\Delta H_{fus}^{AA} / \text{J.kg}^{-1}$  l'enthalpie de fusion de l'AA pur ;  $d_T / \text{m}$  le diamètre externe du tube de cristallisation

Le coefficient d'échange thermique  $\lambda_{crist}$  est déterminé par corrélation des résultats expérimentaux en utilisant le Solveur d'Excel. Ce paramètre est défini tel que le coefficient de détermination  $R^2$  soit maximisé. Ce coefficient est calculé à partir des masses expérimentales  $m^{exp}$ , de la moyenne des masses expérimentales  $\bar{m}$  et des masses calculées par le modèle,  $m^{calc}$ , selon l'équation 3-29.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (m_i^{exp} - m_i^{calc})^2}{\sum_i (m_i^{exp} - \bar{m})^2} \quad \text{Eq. 3-29}$$

Pour l'ensemble des masses expérimentales et avec un coefficient de détermination de 0,80, la valeur moyenne du coefficient d'échange thermique  $\lambda_{crist}$  est la suivante :

$$\overline{\lambda_{crist}} = 0,081 \text{ J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Cette valeur correspond bien à celle d'un matériau relativement isolant. En effet, une couche cristalline de nature organique conduit peu la chaleur. La figure 3-25 permet de comparer les masses expérimentales et les masses calculées avec le coefficient d'échange thermique déterminé.

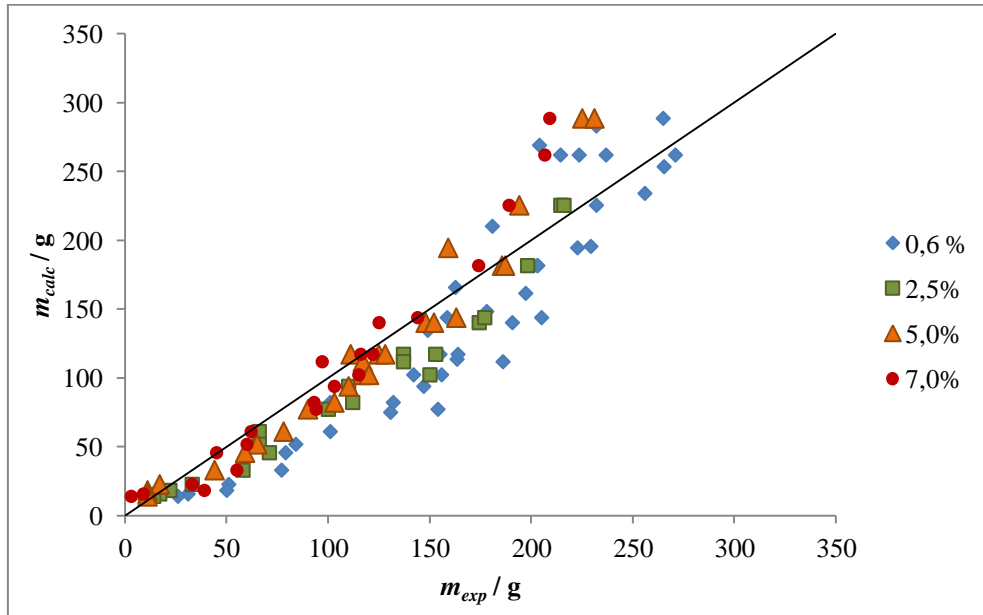


Figure 3-25 : Représentation graphique des masses expérimentales  $m_{exp} / g$  par rapport aux masses calculées par le modèle,  $m_{calc} / g$ . Les différentes séries de points correspondent à des proportions différentes en AP.

Toutefois, il est observé que pour les masses supérieures à 250 g, le modèle ne représente plus la réalité, cela est certainement dû au fait que la température de la couche cristalline n'est plus identique à celle du fluide caloporteur. De plus, les résultats obtenus ne sont pas les mêmes en fonction de la quantité d'AP présente dans le milieu à purifier.

#### 3.2.4.2 Second modèle et variation du coefficient d'échange thermique

Le modèle précédent n'intègre pas la masse d'AP incorporée à la phase cristalline. En effet, la masse calculée correspond à la masse d'AA que contient la phase cristalline, soit  $m_{crist}^{AA}$ . Le bilan des masses s'écrit :

$$m_{crist} = m_{crist}^{AA} + m_{crist}^{AP} \quad \text{Eq. 3-30}$$

Or :

$$m_{crist}^{AP} = \omega_{crist}^{AP} m_{crist} = \omega_{crist}^{AP} (m_{crist}^{AA} + m_{crist}^{AP}) \Rightarrow m_{crist}^{AP} = \frac{m_{crist} \omega_{crist}^{AP}}{1 - \omega_{crist}^{AP}} \quad \text{Eq. 3-31}$$

D'où :

$$m_{crist} = m_{crist}^{AA} \left( \frac{\omega_{crist}^{AP}}{1 - \omega_{crist}^{AP}} + 1 \right) \quad \text{Eq. 3-32}$$

En faisant l'hypothèse d'une efficacité de 0,5, on a alors :

$$1 - \frac{\omega_{crist}^{AP}}{\omega_{t=0}^{AP}} = 0,5 \Leftrightarrow \omega_{crist}^{AP} = \frac{\omega_{t=0}^{AP}}{2} \Rightarrow m_{crist} = m_{crist}^{AA} \left( \frac{\omega_{t=0}^{AP}}{2 - \omega_{t=0}^{AP}} + 1 \right) \quad \text{Eq. 3-33}$$

En tenant compte de la masse de la couche d'amorçage, soit environ 5 g, la masse totale cristallisée s'écrit alors :

$$m_{\text{crist}} = \left( \frac{\omega_{t=0}^{AP}}{2 - \omega_{t=0}^{AP}} + 1 \right) \rho_{\text{crist}} \pi L \sqrt{\frac{2\lambda_{\text{crist}}}{\rho_{\text{crist}} \Delta H_{\text{fus}}^{AA}} \left[ \left( \theta_{\text{crist}}^{t=0} - T_{\text{liq}} \right) \sqrt{t} + \frac{v_{Rf}}{2} t^2 \right]} \left( \sqrt{\frac{2\lambda_{\text{crist}}}{\rho_{\text{crist}} \Delta H_{\text{fus}}^{AA}} \left[ \left( \theta_{\text{crist}}^{t=0} - T_{\text{liq}} \right) \sqrt{t} + \frac{v_{Rf}}{2} t^2 \right]} + d_T \right) + 5 \cdot 10^{-3} \quad \text{Eq. 3-34}$$

Le coefficient d'échange thermique  $\lambda_{\text{crist}}$  est lié à la nature du matériau. Ainsi, sa valeur est fonction du taux d'AP présent dans la couche cristalline. Il est donc nécessaire de déterminer le coefficient de transfert thermique pour chaque composition de la phase cristalline. Le tableau 3-13 contient les valeurs du coefficient d'échange en fonction du taux d'AP dans la couche cristalline, calculées en maximisant le coefficient de détermination  $R^2$  et pour des masses inférieures à 250 g :

$\omega_{t=0}^{AP} / \% \text{ (masse)}$	0,6	2,5	5,0	7,0
$\omega_{\text{crist}}^{AP} / \% \text{ (masse)}$	0,3	1,25	2,5	3,5
$\lambda_{\text{crist}} / \text{J.s}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$	0,145	0,103	0,075	0,061
$R^2$	0,91	0,97	0,94	0,94

Tableau 3-13 : Valeurs du coefficient d'échange thermique  $\lambda_{\text{crist}} / \text{J.s}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  en fonction du taux initial d'AP dans le milieu  $\omega_{t=0}^{AP} / \% \text{ (masse)}$  avec  $\omega_{\text{crist}}^{AP} / \% \text{ (masse)}$  la fraction massique d'AP dans la couche cristalline et  $R^2$  le coefficient de détermination

Ainsi, plus la couche cristalline contient d'AP, plus elle est isolante, comme le montre la figure 3-26 :

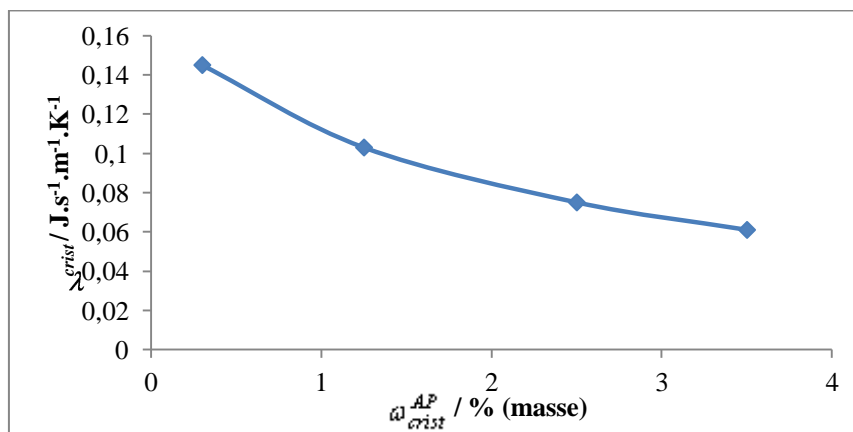


Figure 3-26 : Evolution du coefficient d'échange thermique  $\lambda_{\text{crist}} / \text{J.s}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  en fonction de la quantité d'AP  $\omega_{\text{crist}}^{AP} / \% \text{ (masse)}$  présente dans la couche cristalline

D'une manière analogue, cela a été constaté par (Kim, 2001) dans le binaire eau + NaCl, dans lequel l'eau est purifiée par cristallisation en milieu fondu : plus la quantité d'impuretés dans la couche cristalline augmente, plus la conductivité thermique diminue.

La figure 3-27 représente les masses expérimentales en fonction des masses calculées à partir du nouveau modèle, en tenant compte de la variation du coefficient d'échange thermique, de la couche d'amorçage et de la quantité d'AP dans la couche cristalline.

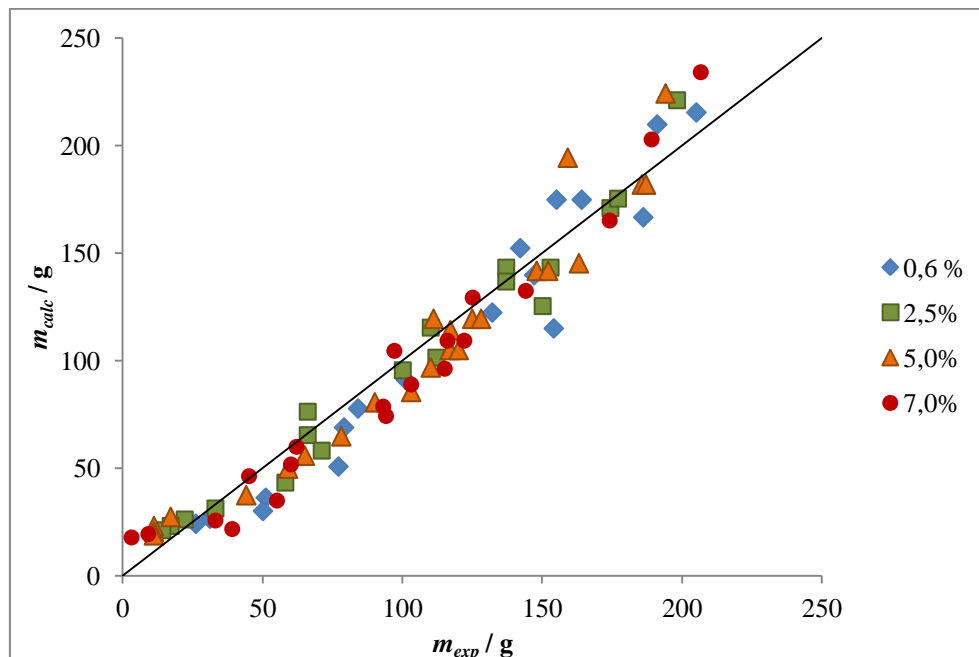


Figure 3-27 : Comparaison des masses expérimentales  $m_{exp} / g$  et calculées  $m_{calc} / g$  à partir du second modèle, dans lequel le coefficient de transfert de chaleur varie avec la proportion d'AP dans la couche cristalline

Pour des masses inférieures à 250 g, soit des rendements inférieurs à 65 %, l'équation 3-34 avec les coefficients du tableau 3-13 permet de modéliser la masse cristallisée en fonction du temps et de la vitesse de refroidissement.

La figure 3-28 montre l'évolution de la masse de cristaux formés au cours du temps :

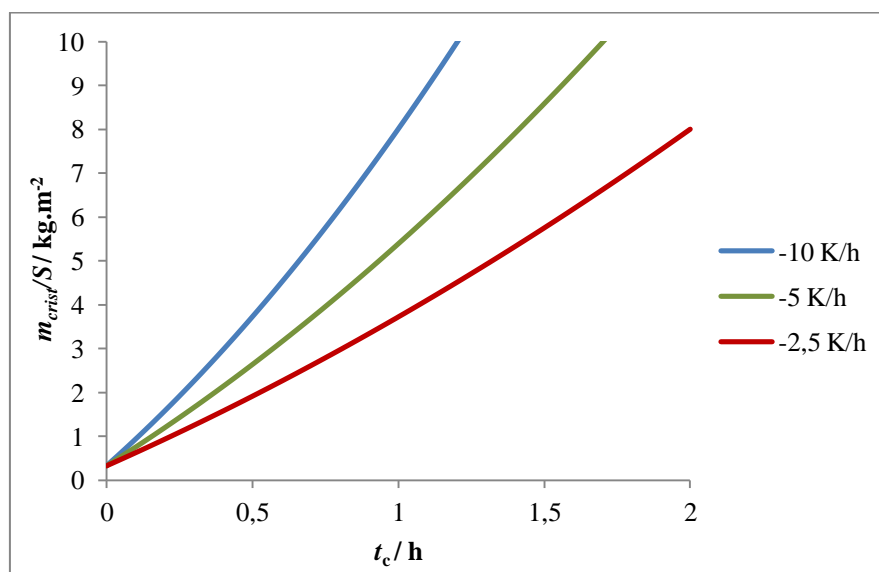


Figure 3-28: Simulation de l'évolution de la masse de cristaux par unité de surface  $m_{crist}/S / kg.m^{-2}$  en fonction du temps  $t_c / h$  et de la vitesse de refroidissement du tube de cristallisation

Dès les premiers instants de cristallisation, la masse évolue globalement de façon quasi-linéaire au cours du temps. Ces résultats correspondent aux observations faites dans la partie 3.2.3.4. Vitesse de cristallisation et de ressuage (figure 3-22).

### 3.2.5 Conclusions

Un dispositif de cristallisation en film tombant pour la purification de l'acide acrylique a donc été mis au point. Ce dispositif pilote combine à la fois les avantages de l'utilisation du verre et de l'acier sans leurs inconvénients. En effet, le verre permet une observation visuelle de la couche cristalline mais induit une surfusion importante, alors que l'acier permet de limiter la surfusion, mais ne permet d'observer ni la couche cristalline ni la morphologie de la phase solide. La circulation du milieu fondu permet d'améliorer les transferts de matière et de chaleur. Le distributeur assure un mouillage homogène du tube de cristallisation, dont la structure en tubes co-axiaux induit une température constante sur toute la longueur du tube. Enfin, la cristallisation en film tombant permet d'éviter la formation de cavités macroscopiques retenant le fluide impur.

La vitesse de refroidissement du tube de cristallisation impacte directement l'efficacité de séparation et la vitesse optimale de refroidissement de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  offre un bon compromis entre une efficacité de séparation élevée et des temps de cycles réduits.

Il est montré qu'un taux de ressuage de 3,0 % (masse) permet d'améliorer sensiblement l'efficacité de séparation tout en limitant les pertes liées à la fusion partielle de la couche d'AA purifié. Pour un taux de cristallisation proche de 65 %, et avec une vitesse de réchauffement du tube de cristallisation de  $+5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ , 40 minutes suffisent à faire fondre environ 3 % (masse) des cristaux.

La cristallisation en film tombant permet donc d'effectuer de façon reproductible un cycle complet de purification en moins de 5 h avec un rendement proche de 65 % et une efficacité satisfaisante, proche de 0,50.

Enfin, la masse cristalline d'AA produite au cours du temps a été modélisée avec succès en fonction de la vitesse de refroidissement et de la quantité d'AP incorporé dans la couche cristalline. Par ailleurs, la conductivité thermique de la couche cristalline d'AA a été déterminée, en fonction de la teneur en AP, et il apparaît que la couche cristalline est globalement un bon isolant.

## 3.3 Comparaison entre le mode statique et le mode dynamique

### 3.3.1 Comparaison des couples { efficacité ; rendement }

Afin de comparer la cristallisation en mode dynamique et en mode statique, les couples { efficacité ; rendement } obtenus dans des conditions opératoires similaires (teneur initiale en AP dans le mélange à purifier, vitesse de refroidissement...) sont représentés à la figure 3-29.

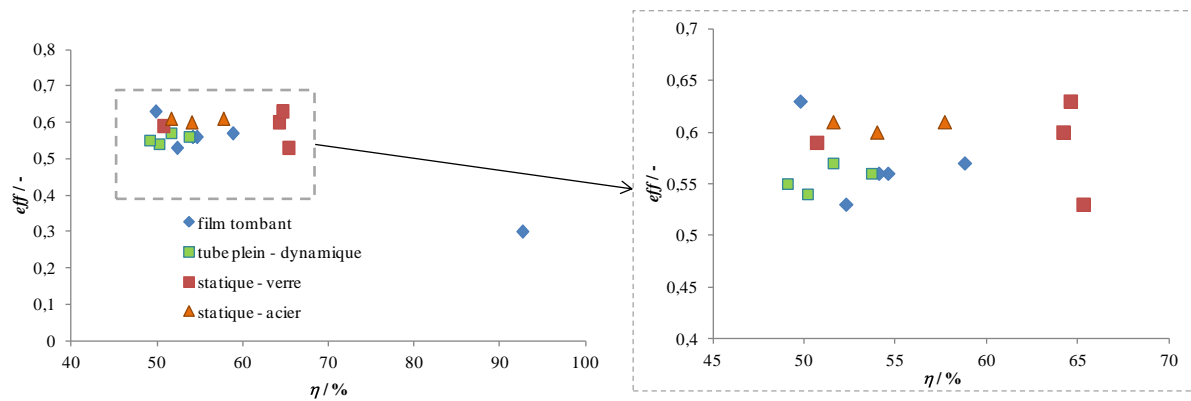


Figure 3-29 : Evolution de l'efficacité  $eff/-$  en fonction du rendement  $\eta$ /% et comparaison entre cristallisation en mode statique (verre ■ et acier ▲) et en mode dynamique (tube plein ■ et film tombant ◇) dans des conditions opératoires similaires

La figure 3-29 montre que les couples {efficacité ; rendement} obtenus sont globalement équivalents. Ainsi, le mode de cristallisation n'impacte pas sensiblement l'efficacité de séparation entre l'AA et l'AP.

### 3.3.2 Capacité de production de liquide issu du ressuage

Lors des essais de purification en mode statique, un taux de ressuage de 10,0 % offre un bon compromis entre l'augmentation de l'efficacité et la baisse du rendement. Or il a été montré qu'un taux de ressuage de 3,0 % (masse) lors d'une cristallisation en film tombant suffit à atteindre ce compromis. Ainsi, la cristallisation en film tombant permet de diminuer le taux de ressuage et donc de rendre le procédé plus performant.

La figure 3-30 permet de comparer les différents dispositifs lors de l'étape de ressuage. En effet, la vitesse de production de liquide issu du ressuage, par unité de surface, y est représentée en fonction de la vitesse de réchauffement du tube.

La capacité  $C$  de production de liquide issu du ressuage correspond à la pente de la droite de régression. Ce terme traduit la quantité de liquide issu du ressuage que peut produire le dispositif, par unité de surface et par unité de température.

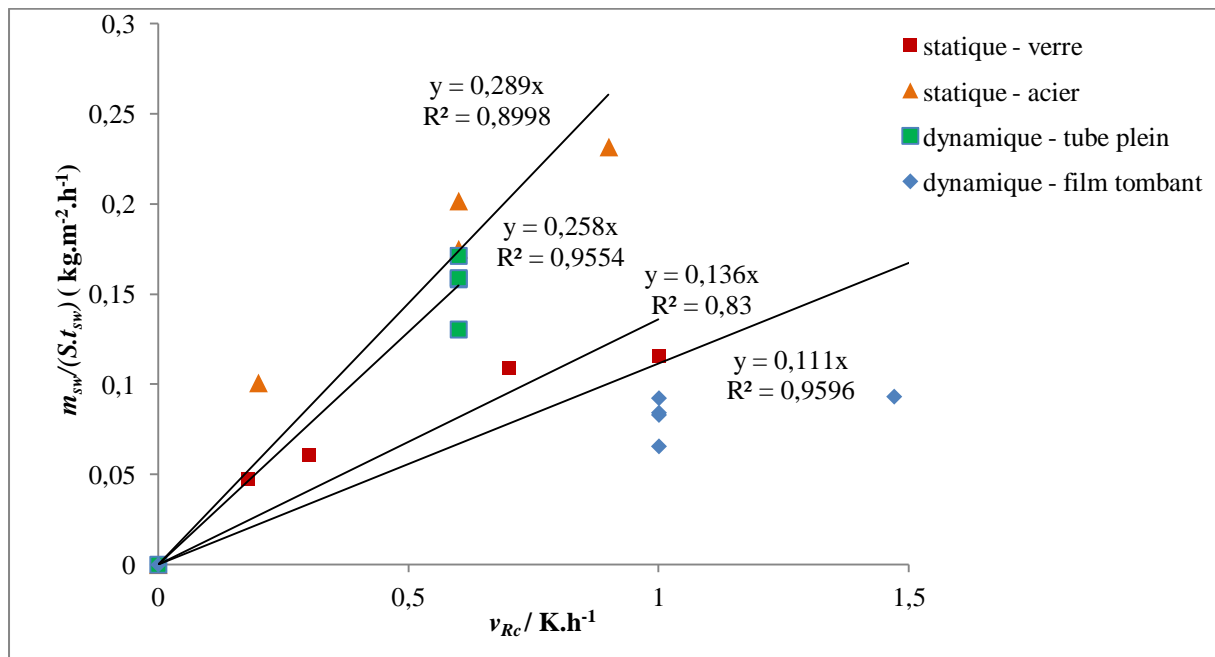


Figure 3-30 : Masse de cristaux fondus par unité de surface et unité de temps  $m_{sw}/t_{sw} \cdot S / \text{kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  en fonction de la vitesse de réchauffement de la surface de cristallisation  $v_{Rc} / \text{°C.h}^{-1}$  et comparaison entre cristallisation en mode statique (verre ■ et acier ▲) et en mode dynamique (tube plein ■ et film tombant ◇)

Dispositif	Statique Acier	Dynamique tube plein Acier	Statique Verre	Dynamique film tombant Acier
$C / \text{kg.m}^{-2}\text{K}^{-1}$	0,289	0,258	0,135	0,111
$R^2$	0,900	0,955	0,830	0,960

Tableau 3-14 : Capacité  $C / \text{kg.m}^{-2}\text{K}^{-1}$  de production de liquide issu du ressuage en fonction du dispositif

La capacité du dispositif en tube plein en acier en mode dynamique ( $0,258 \text{ kg.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ), est proche de celle obtenue par cristallisation en mode statique sur paroi acier ( $0,289 \text{ kg.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Cela est cohérent dans la mesure où l'étape de ressuage pour ces deux types de cristallisation est la même : les dispositifs et les configurations sont identiques lors du ressuage.

Cependant, la capacité du dispositif en verre en mode statique ( $0,135 \text{ kg.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) est similaire à celle obtenue par cristallisation en film tombant ( $0,111 \text{ kg.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Bien que l'acier permette un meilleur transfert thermique que le verre, et que l'épaisseur de la couche cristalline soit similaire dans les deux dispositifs, les différences de géométrie de la surface de cristallisation induisent des différences dans les densités de flux de chaleur, comme le montre la figure 3-31, ce qui pourrait expliquer la différence des résultats.

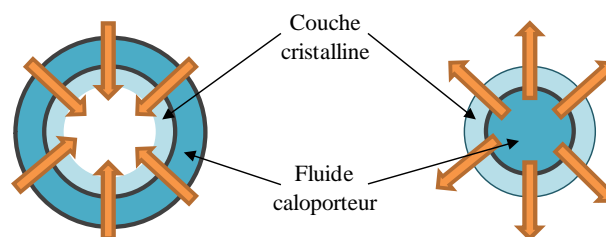


Figure 3-31 : Schématisation du transfert de chaleur lors de l'étape du ressuage, dans le dispositif en verre en mode statique (gauche) et dans le dispositif en film tombant (droite) – figures à l'échelle

Ainsi le transfert thermique doit être encore amélioré lors de la cristallisation en film tombant afin d'optimiser la capacité de production de liquide issu du ressuage et de diminuer les durées de l'étape de ressuage.

### 3.4 Conclusions

La cristallisation en mode dynamique a pour objectif d'améliorer les transferts de chaleur et de matière par rapport au mode statique. Le dispositif en tube plein conduit à des bouchages répétés et ne permet pas d'optimiser sensiblement la séparation AA / AP par rapport au mode statique. En effet, les couples { efficacité ; rendement } sont similaires et les durées de cycle de purification sont proches de 20 h.

La cristallisation en film tombant permet d'éviter les bouchages et de séparer efficacement, et de façon reproductible, l'AA de l'AP. La couche cristalline d'acide acrylique produite est homogène sur toute la longueur du tube et elle est exempte de cavités retenant le milieu fondu impur. De plus, le procédé de purification a été intensifié car les durées de cristallisation ont été considérablement réduites. En effet, le temps requis pour effectuer un cycle complet de purification est d'environ 5 h, soit une durée quatre fois inférieure aux durées minimales obtenues en mode statique. De plus, le taux de ressuage optimal est réduit à 3 % (masse) pour la cristallisation en film tombant contre 10 % (masse) lors de la cristallisation en mode statique. Cela permet donc de limiter les pertes de rendements.

Enfin, il a été montré que la couche cristalline se comportait comme un isolant et constituait un obstacle au transfert de chaleur. Il serait donc intéressant de modifier la surface de refroidissement de manière à intensifier le transfert thermique et donc, le procédé. L'AA brut d'origine végétale contient des impuretés autres que l'AP dont l'impact doit être déterminé sur le procédé de cristallisation.





## **Chapitre 4**

### **Intensification de la cristallisation et influence d'impuretés sur la séparation acide acrylique / acide propionique**

<b>1.1</b>	<b>Production de l'acide acrylique d'origine végétale.....</b>	<b>4</b>
1.1.1	Données générales.....	4
1.1.2	De la production actuelle de l'acide acrylique à la voie végétale.....	4
1.1.3	Différences physico-chimiques entre l'acide acrylique et l'acide propionique.....	8
1.1.4	Conclusions .....	10
<b>1.2</b>	<b>La cristallisation à partir des milieux fondus .....</b>	<b>10</b>
1.2.1	Présentation générale .....	10
1.2.2	Avantages de la cristallisation à partir des milieux fondus .....	13
1.2.3	Principe de fonctionnement de la cristallisation sur surface froide .....	15
1.2.4	Paramètres utilisés.....	17
1.2.4.1	Taux de cristallisation .....	18
1.2.4.2	Taux de ressuage .....	18
1.2.4.3	Rendement.....	18
1.2.4.4	Efficacités et coefficient de distribution .....	19
<b>1.3</b>	<b>Procédés récents de cristallisation de l'acide acrylique.....</b>	<b>19</b>
1.3.1	Brevets de Nippon Shokubai (2002).....	19
1.3.2	Brevets de BASF (1998) .....	21
1.3.3	Brevets d'Evonik (2011) .....	22
1.3.4	Brevets de Sulzer (1996) .....	24
1.3.5	Brevets d'Arkema (2011).....	25
1.3.6	Brevets et publications sur la cristallisation en continu de l'acide acrylique.....	27
1.3.7	Conclusions .....	28
<b>2.1</b>	<b>Détermination du diagramme de phases liquide-solide.....</b>	<b>31</b>
2.1.1	Données générales.....	31
2.1.2	Informations disponibles dans la littérature .....	33
2.1.3	Détermination expérimentale de la courbe du liquidus du diagramme de phases liquide-solide du binaire Acide Acrylique + Acide Propionique .....	36
2.1.3.1	Détermination par la méthode analytique .....	36
2.1.3.2	Détermination par la méthode synthétique .....	39
2.1.3.3	Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes .....	40
2.1.3.4	Construction du diagramme de phases .....	41
2.1.4	Comparaison avec les résultats de Lohmann et al. (1998).....	43

2.1.4.1	Comparaison des points de fusion des corps purs .....	43
2.1.4.2	Comparaison des courbes du liquidus .....	43
2.1.5	Conclusions .....	47
<b>2.2</b>	<b>Premiers essais de purification par cristallisation sur paroi froide en mode statique.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Principe et dispositifs expérimentaux .....	48
2.2.2	Expérimentations .....	50
2.2.2.1	Profils de température appliqués .....	50
2.2.2.2	Conditions expérimentales .....	51
2.2.3	Résultats .....	51
2.2.3.1	Etude de l'étape de cristallisation .....	51
a.	Observations de la croissance cristalline .....	51
b.	Evolution au cours du temps de la quantité d'AP dans la phase liquide .....	54
c.	Influence de la vitesse de refroidissement sur l'efficacité de séparation .....	55
2.2.3.2	Etude de l'étape de ressuage .....	57
a.	Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et le rendement .....	57
b.	Vitesse de ressuage et comparaison surface en verre / surface en acier .....	58
2.2.3.3	Limitations du dispositif .....	59
a.	Limitation du rendement maximal .....	59
b.	Durées de cycle de purification.....	60
<b>2.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>60</b>
3.1.1	Principes et conception du cristalliseur .....	64
3.1.2	Protocole et conditions opératoires .....	66
3.1.3	Résultats expérimentaux.....	67
3.1.3.1	Analyses chimiques des différentes fractions produites .....	67
3.1.3.2	Impact de la recirculation du milieu fondu sur la température .....	67
3.1.3.3	Couples {efficacité ; rendement} obtenus .....	68
3.1.3.4	Difficultés rencontrées .....	69
3.1.4	Conclusions .....	69
<b>3.2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en film tombant.....</b>	<b>70</b>
3.2.1	Principes et conception du cristalliseur en film tombant .....	70
3.2.1.1	Conception du dispositif expérimental .....	70
3.2.1.2	Conception du distributeur et du tube de cristallisation.....	70
3.2.1.3	Ensemble de l'appareillage expérimental .....	73
3.2.2	Protocole et conditions opératoires .....	75
3.2.2.1	Formation de la couche d'amorçage.....	75

3.2.2.2	Etape de cristallisation et de ressuage.....	75
3.2.2.3	Profil de température d'un cycle de purification.....	76
3.2.3	Résultats expérimentaux.....	76
3.2.3.1	Reproductibilité des résultats .....	76
3.2.3.2	Etude de la couche cristalline .....	77
a.	Etude de la couche d'amorçage .....	77
b.	Morphologie de la couche cristalline .....	78
c.	Incorporation des impuretés dans la couche cristalline .....	79
3.2.3.3	Evaluation de l'efficacité du dispositif .....	81
a.	Etude de l'étape de cristallisation – impact sur l'efficacité.....	81
b.	Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et sur le rendement .....	84
3.2.3.4	Vitesses de cristallisation et de ressuage.....	86
a.	Etape de cristallisation.....	87
b.	Etape de ressuage .....	87
3.2.3.5	Impact de la fraction massique en l'acide propionique .....	88
a.	Influence sur la température de cristallisation .....	88
b.	Influence sur l'efficacité .....	89
3.2.4	Modélisation de la masse cristallisée .....	89
3.2.4.1	Premier modèle établi .....	89
3.2.4.2	Second modèle et variation du coefficient d'échange thermique.....	94
3.2.5	Conclusions .....	97
<b>3.3</b>	<b>Comparaison entre le mode statique et le mode dynamique.....</b>	<b>97</b>
3.3.1	Comparaison des couples { efficacité ; rendement } .....	97
3.3.2	Capacité de production de liquide issu du ressuage.....	98
<b>3.4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>100</b>
<b>4.1</b>	<b>Cristallisation sur surfaces milli/micro-structurées .....</b>	<b>102</b>
4.1.1	Objectifs, fabrication et dimensions caractéristiques.....	102
4.1.1.1	Objectifs et présentation des surfaces milli/micro-structurées.....	102
4.1.1.2	Dimensions caractéristiques et gain de surface par hauteur de tube .....	103
a.	Surface lisse .....	103
b.	Surface à ailettes .....	104
c.	Surface avec rainures hélicoïdales .....	107
4.1.1.3	Conception du dispositif de cristallisation .....	110
4.1.2	Purification par cristallisation en film tombant sur surface milli/micro-structurée	112
4.1.2.1	Protocole expérimental .....	112
4.1.2.2	Résultats .....	113

a.	Evolution de la cristallisation.....	113
b.	Couples {efficacité ; rendement} obtenus et comparaison avec la surface lisse 114	
c.	Impact de la vitesse de refroidissement du tube de cristallisation sur l'efficacité de séparation.....	116
d.	Cinétiques de cristallisation.....	117
e.	Cinétiques de ressuage.....	118
4.1.2.3	Comparaison des différents dispositifs.....	120
4.1.3	Conclusion et perspectives.....	122
<b>4.2</b>	<b>Purification d'un bio-AA brut synthétique.....</b>	<b>123</b>
4.2.1	Caractéristiques du bio-AA brut synthétique.....	123
4.2.1.1	Composition chimique.....	123
4.2.1.2	Diagramme de phases des mélanges binaires AA + impuretés.....	124
4.2.2	Purification par cristallisation en film tombant.....	127
4.2.2.1	Protocole expérimental.....	127
4.2.2.2	Méthodes analytiques.....	128
4.2.2.3	Résultats.....	128
a.	Observations visuelles.....	128
b.	Couples {efficacité ; rendement} obtenus.....	129
c.	Impact du degré d'impureté du mélange à purifier.....	132
4.2.2.4	Conclusion.....	132
4.2.3	Comparaison avec le binaire AA + AP.....	132
<b>4.3</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>133</b>
<b>5.1</b>	<b>Modélisation du transfert de chaleur dans la cristallisation en film tombant.....</b>	<b>135</b>
5.1.1	Contexte de l'étude et description des conditions opératoires.....	135
5.1.2	Modèles mathématiques utilisés.....	136
5.1.3	Transfert de chaleur dans le tube de cristallisation.....	138
5.1.4	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube lisse.....	140
5.1.4.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie.....	140
5.1.4.2	Gradient de température dans le système.....	141
5.1.4.3	Conclusions.....	144
5.1.5	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube à ailettes.....	145
5.1.5.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie.....	145
5.1.5.2	Gradient de température dans le système.....	147
5.1.5.3	Conclusions.....	148
5.1.6	Comparaison entre tube lisse et tube à ailettes.....	148

<b>5.2</b>	<b>Schéma optimal de purification à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristalliseurs fermés avec recyclages .....</b>	<b>150</b>
5.2.1	Programmation sous Fortran – Ecriture du programme purification .....	150
5.2.1.1	Considérations générales .....	150
5.2.1.2	Description des différents éléments du programme .....	151
a.	Tableau C(8;60) de données .....	151
b.	Sous-programme cristalliseur .....	151
c.	Sous-programme iteration .....	152
d.	Sous-programme elimination.....	153
e.	Sous-programme verification.....	154
5.2.1.3	Fonctionnement du programme.....	155
5.2.2	Résultats de la modélisation .....	156
5.2.2.1	Exemple d'une simulation de la purification d'un acide acrylique brut .....	156
5.2.2.2	Impact du taux de cristallisation et de l'efficacité .....	158
a.	Impact de l'efficacité de séparation .....	158
b.	Impact du taux de cristallisation .....	158
c.	Impact du rendement et de l'efficacité sur le nombre d'étapes .....	160
5.2.2.3	Variation du nombre d'étapes de cristallisation en fonction du ressuage .....	162
5.2.3	Conclusions .....	164
<b>5.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>164</b>
<b>1</b>	<b>Résultats obtenus par cristallisation sur paroi froide en mode statique dans un cristalliseur tube-calandre .....</b>	<b>172</b>
1.2	Cristallisation en mode statique sur une paroi en acier .....	173
<b>2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique .....</b>	<b>174</b>
2.1	Dessin technique du cristalliseur monotube.....	174
2.2	Résultats obtenus en mode dynamique en cristalliseur monotube en acier .....	175
2.3	Dessin technique du distributeur – cristallisation en film tombant.....	176
2.4	Dessin technique du couvercle + distributeur – cristallisation en film tombant ....	177
2.5	Résultats obtenus en film tombant sur surface lisse .....	178
<b>3</b>	<b>Cristallisation sur surface micro- et milli-structurées et purification de mélange complexes .....</b>	<b>183</b>
3.1	Dessin technique du dispositif modifié - flexible et modulaire .....	183
3.2	Dessin technique du dispositif à ailettes .....	184
3.3	Résultats obtenus par cristallisation sur surfaces micro/milli-structurées .....	185

---

3.4	Résultats obtenus lors de la purification de mélanges complexes - cristallisation sur surfaces milli-structurées .....	187
3.5	Points de la courbe de liquidus des équilibres liquide-solide issus de la littérature 189	
3.5.1.1	Binaire acide acrylique (AA) + eau .....	189
3.5.1.2	Binaire acide acrylique (AA) + acide acétique (AcOH) .....	189
3.5.1.3	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide acétique (AcOH) .....	190
3.5.1.4	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide propionique (AP) .....	191
<b>4</b>	<b>Modélisation de l'ensemble du procédé de purification .....</b>	<b>192</b>
4.1	Code du programme purification .....	192
4.2	Exemple de simulation obtenue par le programme purification.....	196





## **CHAPITRE 4**

### **Intensification de la cristallisation et influence d'impuretés sur la séparation AA / AP**

La cristallisation en film tombant permet de séparer l'AA de l'AP avec des couples { efficacité ; rendement } satisfaisants et des durées de purification inférieures à 5h. En augmentant la surface d'échange entre la paroi froide et le milieu à purifier, le transfert de chaleur peut être amélioré, permettant ainsi de diminuer les temps de cycle et donc, d'intensifier le procédé. Ainsi, la cristallisation sur des surfaces milli/micro-structurées permettrait par exemple d'augmenter le ratio surface/volume et d'améliorer le transfert thermique.

Par ailleurs, l'AA brut d'origine végétale est un mélange complexe d'impuretés et non un système binaire AA + AP. Il est donc primordial d'évaluer aussi l'impact des autres impuretés majeures présentes dans le bio-AA brut sur les performances du procédé de cristallisation en milieu fondu.

#### **4.1 Cristallisation sur surfaces milli/micro-structurées**

##### **4.1.1 Objectifs, fabrication et dimensions caractéristiques**

###### 4.1.1.1 Objectifs et présentation des surfaces milli/micro-structurées

Il a été montré que la couche cristalline d'AA formée sur la paroi froide est relativement isolante (cf. partie 3.2.4.2). Ainsi, l'efficacité du transfert thermique diminue au fur et à mesure de la cristallisation. Augmenter la surface d'échange entre la paroi en inox et la couche cristalline permet d'améliorer le transfert de chaleur et d'intensifier le procédé de cristallisation en film tombant. Notons qu'il est aussi nécessaire que la surface de cristallisation doit favoriser l'écoulement de la phase liquide impure par gravité et non sa rétention. La première configuration est dite « micro » structurée (figure 4-1 gauche). Sur la surface lisse d'un tube classique, des sillons sont réalisés, selon une géométrie hélicoïdale avec une orientation vers le bas. Ces surfaces seront qualifiées de micro-rainurées. La seconde configuration est dite « milli » structurée (figure 4-1 centre et droite). Basé sur le même principe que les radiateurs de chauffage, des ailettes sont soudées sur la surface externe du tube lisse de cristallisation.



Figure 4-1 : Tubes de cristallisation milli/micro-structurés – gauche : tube micro-rainuré ; milieu et droite : tubes à ailettes

#### 4.1.1.2 Dimensions caractéristiques et gain de surface par hauteur de tube

##### a. Surface lisse

L'objectif de la structuration de la surface de cristallisation est d'augmenter la surface par unité de hauteur de tube. La figure 4-2 représente les différentes surfaces du tube de cristallisation, nécessaires au calcul de la surface totale du tube lisse.

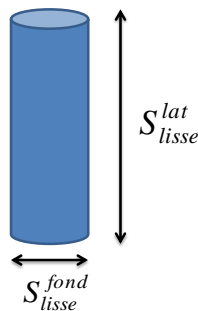


Figure 4-2 : Détails du calcul de la surface du tube de cristallisation lisse

La surface du tube de cristallisation lisse est donc calculée de la manière suivante :

$$S_{lisse}^{tot} = S_{lisse}^{lat} + S_{lisse}^{fond} = d_T \pi L + \frac{\pi}{4} d_T^2 \quad \text{Eq. 4-1}$$

Avec :

$S_{lisse}^{tot}$  : la surface lisse totale en ( $\text{mm}^2$ )

$S_{lisse}^{lat}$  : la surface lisse latérale en ( $\text{mm}^2$ )

$S_{lisse}^{fond}$  : la surface du fond du tube de cristallisation en ( $\text{mm}^2$ )

$d_T$  : le diamètre extérieur du tube de cristallisation en ( $\text{mm}$ )

$L$  : la longueur du tube de cristallisation en (**mm**)

Ainsi, le tube de cristallisation lisse a une surface de 15 280 mm<sup>2</sup>.

b. Surface à ailettes

Le dessin technique d'un des tubes de cristallisation à ailettes figure à l'annexe 3.2. Un tube de cristallisation avec ailettes peut être représenté selon la figure 4-2.

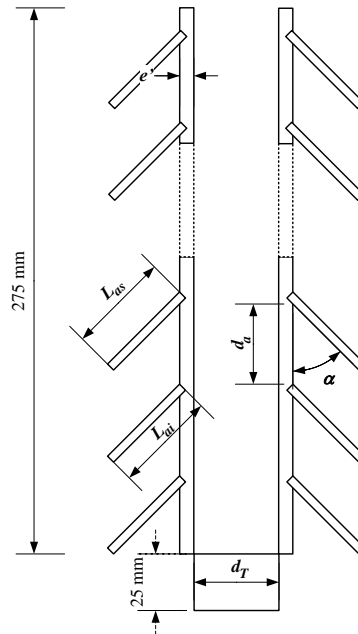


Figure 4-3 : Dimensions caractéristiques du tube de cristallisation avec ailettes avec  $L_{as}$  / **mm** la longueur supérieure de l'ailette ;  $L_{ai}$  / **mm** la longueur inférieure de l'ailette ;  $d_a$  / **mm** la distance entre deux ailettes successives ;  $d_T$  / **mm** le diamètre externe du tube de cristallisation ;  $\alpha$  / ° l'angle d'inclinaison des ailettes ;  $e'$  / **mm** l'épaisseur du support des ailettes.

La surface totale d'un tube de cristallisation à ailettes de longueur  $L$  s'exprime selon l'équation 4-2.

$$S_{\text{tube\_ailettes}}^{\text{tot}} = S_{\text{lisse}}^{\text{tot}} + n_{\text{ailettes}} S_{\text{ailette}} + n_{\text{fixation}} S_{\text{fixation}} - S_{\text{prise}} \quad \text{Eq. 4-2}$$

Avec :

$S_{\text{tube\_ailettes}}^{\text{tot}}$  : la surface totale du tube de cristallisation à ailettes en (**mm**<sup>2</sup>)

$n_{\text{ailettes}}$  : le nombre total d'ailettes (-)

$S_{\text{ailette}}$  : la surface d'une ailette en (**mm**<sup>2</sup>)

$n_{\text{fixation}}$  : le nombre total de supports de fixation des ailettes, soit 4.

$S_{\text{fixation}}$  : la surface du fixation des ailettes en (**mm**<sup>2</sup>)

$S_{prise}$  : la surface du tube lisse perdue lors de la fixation des ailettes en ( $\text{mm}^2$ )

La figure 4-4 détaille le calcul de la surface d'une ailette et de la surface d'un support de fixation des ailettes.

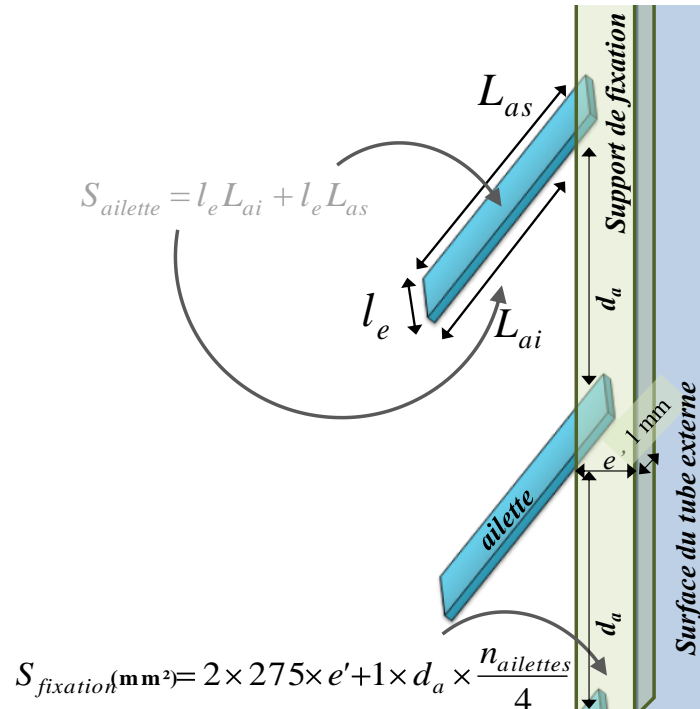


Figure 4-4 : Détails du calcul de la surface du tube doté d'ailettes avec  $L_{as}$  /  $\text{mm}$  la longueur supérieure de l'ailette ;  $L_{ai}$  /  $\text{mm}$  la longueur inférieure de l'ailette ;  $d_a$  /  $\text{mm}$  la distance entre deux ailettes successives ;  $e'$  /  $\text{mm}$  l'épaisseur du support des ailettes ;  $S_{ailette}$  /  $\text{mm}^2$  la surface d'une ailette ;  $S_{fixation}$  /  $\text{mm}^2$  la surface d'un support de fixation sur toute la hauteur du tube ;  $n_{ailettes}$  / - le nombre total d'ailettes ;  $l_e$  /  $\text{mm}$  la largeur des faces inférieures et supérieures d'une ailette

Or, en ne considérant que la face supérieure et inférieure d'une ailette, la surface d'une ailette s'écrit selon l'équation 4-3, avec  $l_e$  /  $\text{mm}$  la largeur des faces supérieures et inférieures, la surface d'une ailette s'écrit :

$$S_{ailette} = l_e L_{ai} + l_e L_{as} = l_e (L_{ai} + L_{as}) \quad \text{Eq. 4-3}$$

De plus, la surface d'un support de fixation des ailettes s'exprime selon l'équation 4-4 en considérant trois faces d'un parallélépipède dont :

- deux avec une longueur de 275 mm et une largeur  $e'$  /  $\text{mm}$
- une avec une longueur de  $d_a \times n_{ailettes} / 4$  car chaque support présente un nombre de  $n_{ailettes} / 4$  ailettes et une largeur 1 mm

Ainsi, on obtient :

$$S_{fixation} = 2 \times 275 \times e' + 1 \times d_a \times \frac{n_{ailettes}}{4} \quad \text{Eq. 4-4}$$

Enfin, la surface du tube lisse perdue lors de la fixation des ailettes s'écrit :

$$S_{prise} = 4 \times 275 \times 1 = 550 \text{ mm}^2 \quad \text{Eq. 4-5}$$

Le tableau 4-1 compare les dimensions caractéristiques des tubes de cristallisation avec ailettes par rapport à une surface lisse.

<i>Tube</i>	<i>Lisse</i>	<i>Ailettes 1</i>	<i>Ailettes 2</i>
$\alpha / ^\circ$	-	45	60
$L_{as} / \text{mm}$	-	30	13
$L_{ai} / \text{mm}$	-	25	11
$l_e / \text{mm}$	-	1	1
$d_a / \text{mm}$	-	7	3
$d_T / \text{mm}$	-	16	16
$e' / \text{mm}$	-	2	2
$n_{ailettes} / -$	-	96	224
$n_{ailette} S_{ailette} / \text{mm}^2$	-	5 280	5 380
$n_{fixation} S_{fixation} / \text{mm}^2$	-	5 070	5 070
$S_{prise} / \text{mm}^2$	-	550	550
$S_{tot} / \text{mm}^2$	15 280	25 080	25 180
<b>Gain de surface / %</b>	-	+ 64 %	+ 64 %

Tableau 4-1 : Surface totale  $S_{tot} / \text{mm}^2$  des différents tubes de cristallisation avec  $\alpha / ^\circ$  l'angle d'inclinaison des ailettes ;  $L_{as} / \text{mm}$  la longueur supérieure de l'ailette ;  $L_{ai} / \text{mm}$  la longueur inférieure de l'ailette ;  $l_e / \text{mm}$  la largeur des faces inférieures et supérieures d'une ailette ;  $d_a / \text{mm}$  la distance entre deux ailettes successives ;  $d_T / \text{mm}$  le diamètre externe du tube de cristallisation ;  $e' / \text{mm}$  l'épaisseur du support des ailettes ;  $n_{ailettes} / -$  le nombre total d'ailettes ;  $S_{ailette} / \text{mm}^2$  la surface d'une ailette ;  $S_{fixation} / \text{mm}^2$  la surface d'un support de fixation sur toute la hauteur du tube ;  $S_{prise} / \text{mm}^2$  la surface perdue lors de la fixation sur le tube des ailettes avec leur support

Ainsi, bien que les structures des deux tubes de cristallisation à ailettes soient particulièrement différentes, les gains de surface par hauteur de tube sont similaires. La figure 4-3 représente la contribution de chaque partie du tube de cristallisation à la surface totale.

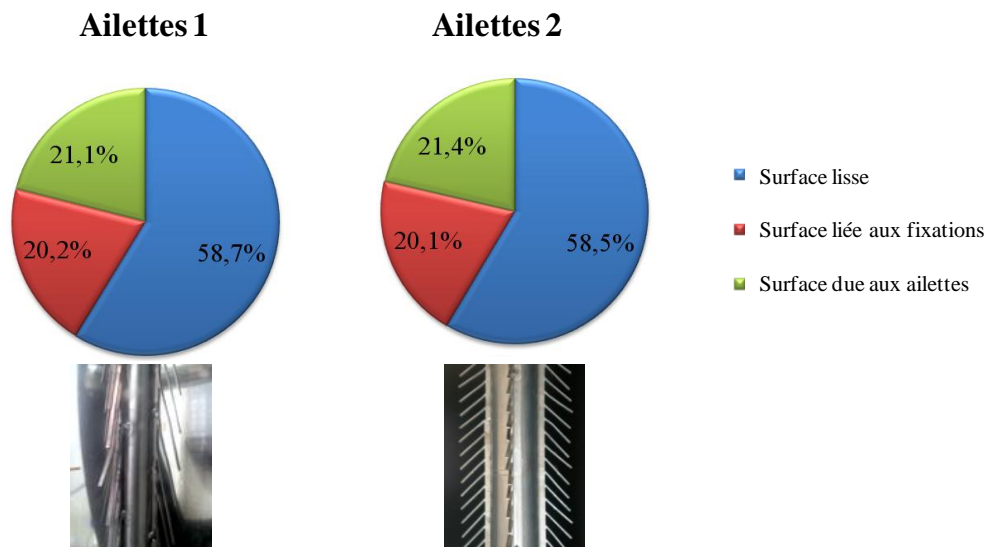


Figure 4-3 : Représentation de la contribution de chaque partie du tube de cristallisation à la surface totale – gauche : tube à ailettes n° 1 ; droite : tube à ailettes n°2

Comme le montre la figure 4-3, la partie lisse contribue majoritairement à la surface totale de cristallisation. La surface des ailettes et celle liée aux fixations contribuent chacune entre 18 et 22 % à la surface totale.

c. Surface avec rainures hélicoïdales

Afin d'optimiser l'écoulement de la phase liquide, des sillons sont effectués dans le tube de cristallisation, de façon à produire des rainures orientées vers le bas selon une géométrie hélicoïdale, comme le montre la figure 4-4.

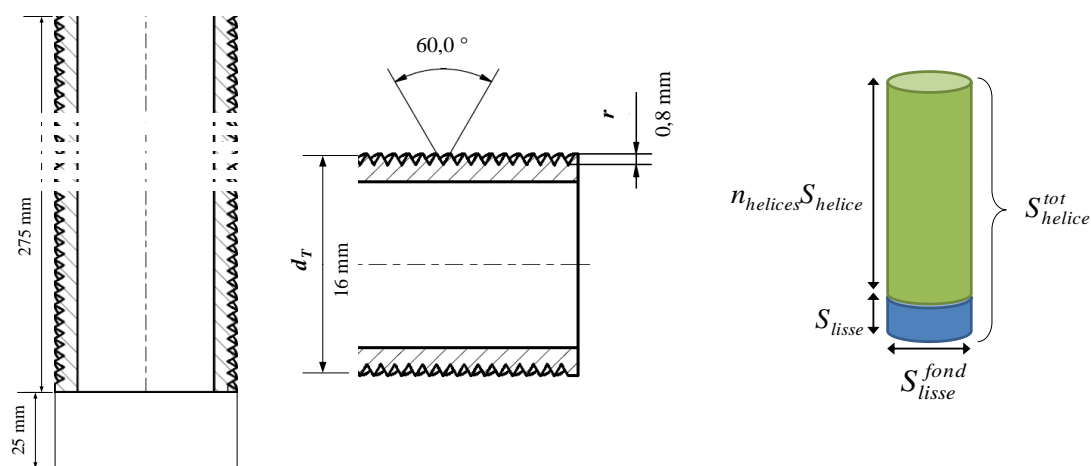


Figure 4-4 : **Droite et centre** : coupe du tube de cristallisation avec des rainures hélicoïdales avec  $r / \text{mm}$  la profondeur des rainures ;  $d_T / \text{mm}$  le diamètre extérieur du tube de cristallisation  
**Gauche** : Détails de la surface du tube de cristallisation présentant des rainures hélicoïdales

Le calcul de la surface du tube de cristallisation est détaillé dans l'équation 4-6, basé sur la figure 4-4 (gauche).

$$S_{helice}^{tot} = n_{helices} S_{helice} + S_{lisse} + S_{lisse}^{fond} \quad \text{Eq. 4-6}$$

Avec :

$S_{helice}^{tot}$  : la surface totale du tube micro-rainuré en (**mm<sup>2</sup>**)

$n_{helices}$  : le nombre total d'hélices ou de spirales, soit **15**

$S_{helice}$  : la surface d'une rainure hélicoïdale en (**mm<sup>2</sup>**)

$S_{lisse}$  : la surface de la partie lisse du tube en (**mm<sup>2</sup>**)

Or la surface d'une rainure hélicoïdale correspond à somme des surfaces des deux plans de longueur  $L_{helice}$  / **mm** et d'une largeur  $l_{helice}$  / **mm** telle qu'illustrée à la figure 4-5.

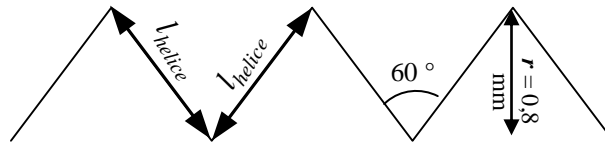


Figure 4-5 : Coupe de rainures successives –  $l_{helice}$  / **mm** largeur d'un plan d'une rainure et  $r$  / **mm** la profondeur d'une rainure

La valeur de la largeur  $l_{helice}$  se calcule selon l'équation 4-7.

$$l_{helice} = \frac{r}{\cos\left(\frac{60}{2}\right)} = \frac{2r}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 4-7}$$

Avec :

$r$  : la profondeur d'une rainure, soit **0,8 mm**

La longueur d'une spirale  $L_{helice}$  est définie selon l'équation 4-8.

$$L_{helice} = n_{tours} \sqrt{p^2 + \pi^2 d_T^2} \quad \text{Eq. 4-8}$$

Avec :

$n_{tours}$  : le nombre de tours, soit (**275 / 15**)

$p$  : le pas de la spirale, soit **15 mm**

D'où, la surface totale des rainures est exprimée selon l'équation 4-9.

$$n_{helice} S_{helice} = 2n_{helice} L_{helice} l_{helice} = 30n_{tours} \sqrt{p^2 + \pi^2 d_T^2} \left( \frac{2r}{\sqrt{3}} \right) \quad \text{Eq. 4-9}$$

Sachant que le tube de cristallisation est lisse sur une longueur de 25 mm, on a alors  $S_{lisse} = 1\,260\text{ mm}^2$ . En remplaçant les expressions de  $S_{helice}$  et  $S_{lisse}$  dans l'équation 4-10, on a alors :

$$S_{helice}^{tot} = 30n_{tours} \sqrt{p^2 + \pi^2 d_T^2} \left( \frac{2r}{\sqrt{3}} \right) + 25\pi d_T + \pi \frac{d_T^2}{4} = 28110\text{ mm}^2 \quad \text{Eq. 4-10}$$

Le tableau 4-2 permet de comparer les surfaces des différents tubes et il présente le gain de surface d'échange par hauteur de tube.

Type de surface	$S / \text{mm}^2$	Gain de surface / %
Lisse	15 280	-
Rainures hélicoïdales	28 110	+ 84 %
Ailettes 1	24 440	+ 60 %
Ailettes 2	24 510	+ 60 %

Tableau 4-2 : Surface  $S / \text{mm}^2$  des différents tubes de cristallisation

Les rainures hélicoïdales permettent d'augmenter la surface d'échange de 84 %. Cependant, au fur et à mesure de la cristallisation, le comblement des sillons par la couche cristalline d'AA rend la surface de cristallisation lisse. Afin de calculer le volume de comblement des rainures, la section d'une hélice est représentée à la figure 4-6.

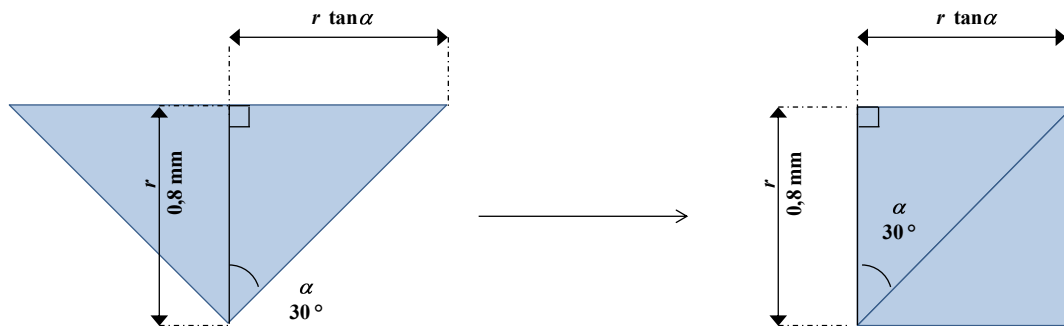


Figure 4-6 : Calcul du volume des rainures –  $r / \text{mm}$  la profondeur d'une rainure ;  $\alpha / ^\circ$  l'angle

Le volume occupé par les rainures s'exprime donc de la manière suivante :

$$V_{helice} = n_{helice} r^2 \tan \alpha \tilde{L}_{helice} = n_{helice} r^2 \tan \alpha \tilde{n}_{tours} \sqrt{p^2 + \pi^2 d_T^2} \quad \text{Eq. 4-11}$$

D'où :

$$V_{helice} = 15 \left( 0,8^2 \right) \tan 30^\circ \frac{275}{15} \sqrt{15^2 + \pi^2 16^2} = 5330\text{ mm}^3 \approx 5,3\text{ mL} \quad \text{Eq. 4-12}$$



Ainsi, environ 5 mL de mélange à purifier permettent de combler les rainures, ce qui correspond au volume de la couche d'amorçage. L'effet des rainures sera donc probablement limité au bout d'une courte durée de cristallisation.

Bien que le gain de surface d'échange des tubes à ailettes soit inférieur à celui du tube micro-rainuré, les ailettes de 10 à 30 mm de longueur, permettront un meilleur transfert de chaleur au sein de la couche solide d'AA, tout au long de la cristallisation.

#### 4.1.1.3 Conception du dispositif de cristallisation

- *Ensemble du dispositif*

Afin de produire un dispositif flexible dans lequel les surfaces de cristallisation peuvent être aisément changées, l'ensemble de la structure du doigt froid est repensée et les tubes milli/micro-structurés sont filetés à leur extrémité haute de façon à se visser sur le dispositif comme l'illustre la figure 4-7. Le dessin technique de cette structure figure à l'annexe 3.1.

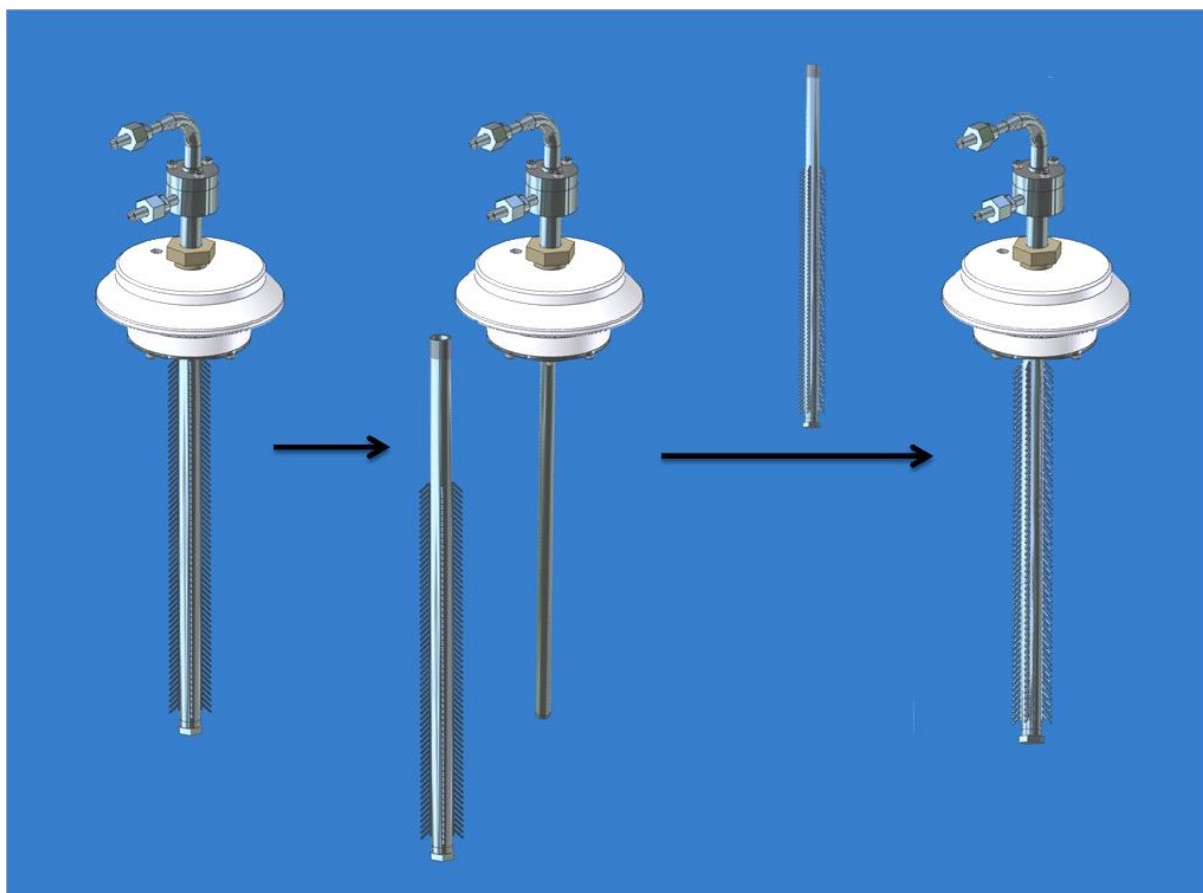


Figure 4-7 : Flexibilité du dispositif de cristallisation et modularité de la surface de cristallisation.

- *Tube de cristallisation à ailettes*

La figure 4-8 présente deux dispositifs à ailettes en acier inox 316 L, produits par soudure de quatre « arêtes de poisson » sur un tube lisse de cristallisation. Ces « arêtes de poisson » (figure 4-8) sont

fabriquées en acier 316 Ti par l'entreprise Ehrfeld Mikrotechnik BTS. A l'origine, ce sont des éléments insérés dans des milli-réacteurs afin d'améliorer le mélange des réactifs.

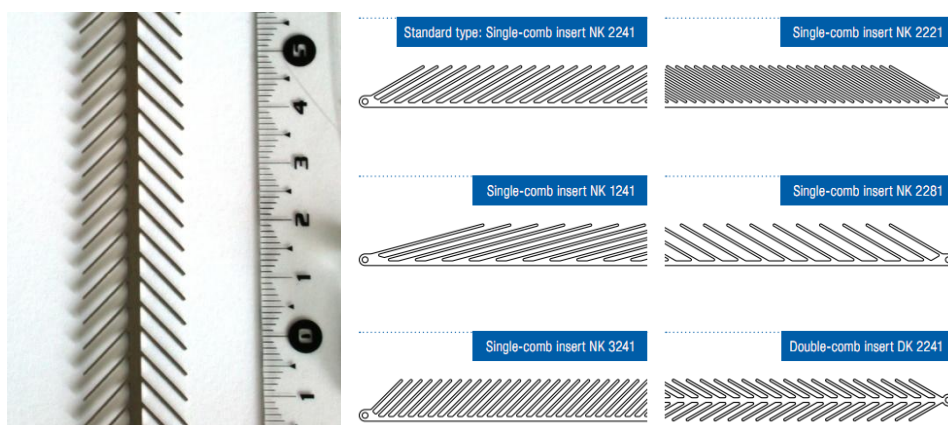


Figure 4-8 : Gauche : photographie d'une « arête de poisson » utilisée dans le tube de cristallisation n°2  
Droite : diversité des « arêtes de poisson » proposées par Ehrfeld Mikrotechnik BTS

L'AA étant particulièrement corrosif, les soudures à l'étain faites à basse température ne conviennent pas. Les « arêtes de poisson » sont donc soudées à l'arc par points, sur le tube en acier inox comme le montre la figure 4-9.

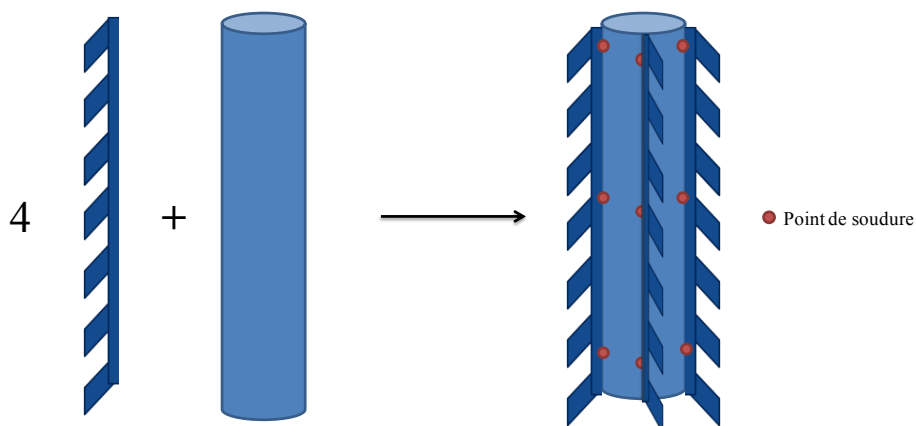


Figure 4-9 : Principe de fabrication du tube de cristallisation à ailettes

Ce type de soudure est effectué à haute température et il entraîne une fusion locale de l'acier. Les « arêtes de poisson » ont une épaisseur de 1 mm ainsi que les premiers tubes de cristallisation. La soudure à l'arc peut donc entraîner aisément la perforation du tube de cristallisation ainsi que l'endommagement des ailettes. Le tube à ailettes n°2 (figure 4-3 droite) comporte un tube externe de 1 mm d'épaisseur dont la soudure à l'arc des arêtes de poissons a transpercé la surface, rendant le dispositif inexploitable. Afin de pouvoir souder par points les ailettes, un tube avec une épaisseur de 2 mm est envisagé, comme l'illustre la figure 4-10.

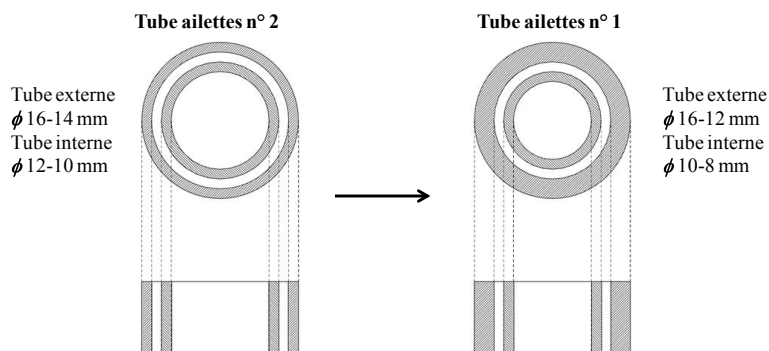


Figure 4-10 : Choix des tubes de cristallisation dont le tube externe présente une paroi plus épaisse avec  $\phi / \text{mm}$  le diamètre

Le tube à ailettes n° 1 (figure 4-3 gauche) comporte un tube externe dont l'épaisseur est de 2 mm. Ainsi, l'ensemble des expérimentations réalisées sur une surface présentant des ailettes ont été effectuées sur le tube n°1.

- *Tube de cristallisation micro-rainuré*

La surface de cristallisation micro-rainurée est fabriquée à partir d'un tube de paroi épaisse (2 mm) de façon à produire des sillons relativement profonds (0,8 mm) sans fragiliser la paroi comme le montre la figure 4-11.

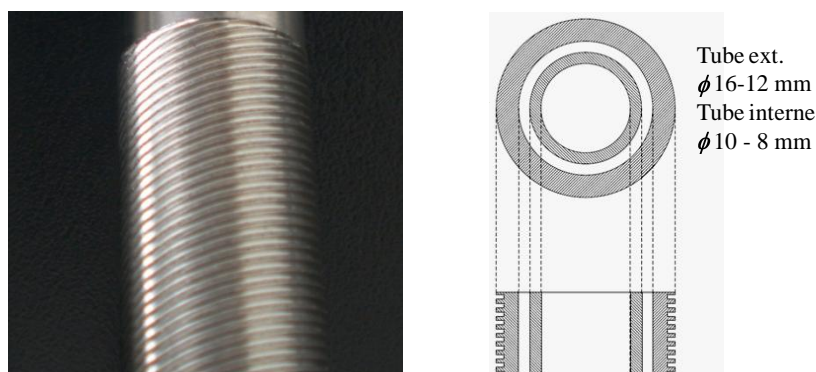


Figure 4-11 : Tube de cristallisation micro-rainuré – gauche : photographie ; droite : coupe 2D avec  $\phi / \text{mm}$  le diamètre

## 4.1.2 Purification par cristallisation en film tombant sur surface milli/micro-structurée

### 4.1.2.1 Protocole expérimental

Les expériences sont menées sur des mélanges synthétiques binaires AA + AP d'environ 300 g contenant entre 2000 ppm (masse) et 1 % (masse) d'AP. Le débit de recirculation du milieu liquide est fixé à 100 mL/min.

De manière analogue à la cristallisation sur tube lisse, chaque cycle de purification débute par la formation d'une couche d'amorçage, afin d'éviter toute surfusion. Les profils de température appliqués lors des étapes de cristallisation et de ressuage sont les mêmes que ceux décrit précédemment dans la partie 3.2.2.

#### 4.1.2.2 Résultats

L'ensemble des résultats obtenus figurent à l'annexe 3.3.

##### a. Evolution de la cristallisation

L'évolution de la cristallisation sur le tube micro-rainuré et sur la surface comportant des ailettes est représentée respectivement à la figure 4-12 et à la figure 4-13.

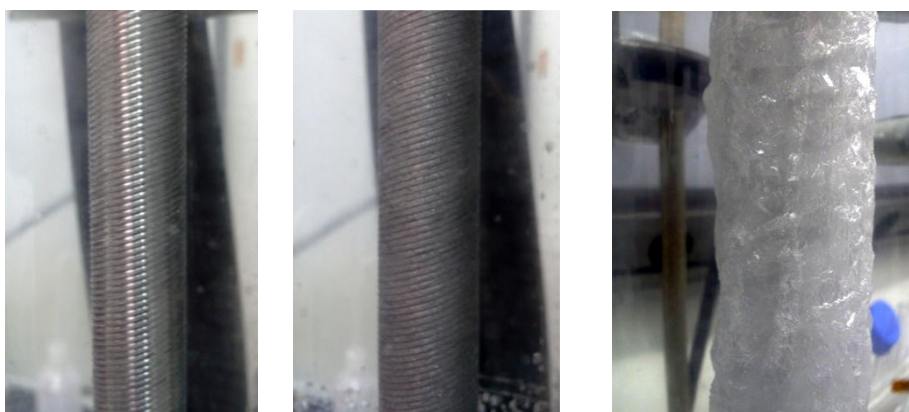


Figure 4-12 : Cristallisation sur tube micro-rainuré – gauche : tube dépourvu de couche cristalline ; milieu : tube après la formation de la couche d'amorçage ; droite : tube après l'étape de cristallisation



Figure 4-13 : Couche cristalline produite dans le dispositif de cristallisation avec ailettes – gauche : tube dépourvu de couche cristalline ; milieu : tube après la formation de la couche d'amorçage ; droite : tube après l'étape de cristallisation

La surfusion est particulièrement réduite en cristallisation sur le tube micro-rainuré. En effet, la couche d'amorçage peut être formée aisément à 9 °C pour un binaire AA + AP contenant 6 000 ppm (d'AP), contre 6,5 °C lors de la cristallisation sur tube lisse.

Le tube micro-rainuré permet de produire une couche d'amorçage particulièrement homogène (cf. fig. 4-12 droite). A l'issue de l'étape de cristallisation, la couche d'AA produite est relativement lisse et elle est exempte de cavités macroscopiques pouvant retenir le liquide impur.

L'ensemble de la couche cristalline produite sur la surface micro-rainurée est illustré à la figure 4-14.

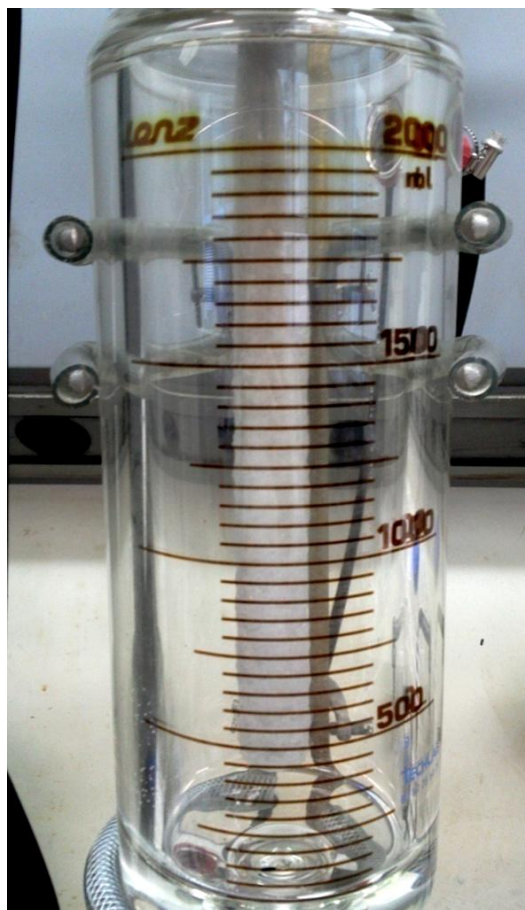


Figure 4-14 : couche cristalline produite sur tube micro-rainuré.

Notons que la couche cristalline ainsi produite est homogène sur toute la hauteur du tube.

*b. Couples {efficacité ; rendement} obtenus et comparaison avec la surface lisse*

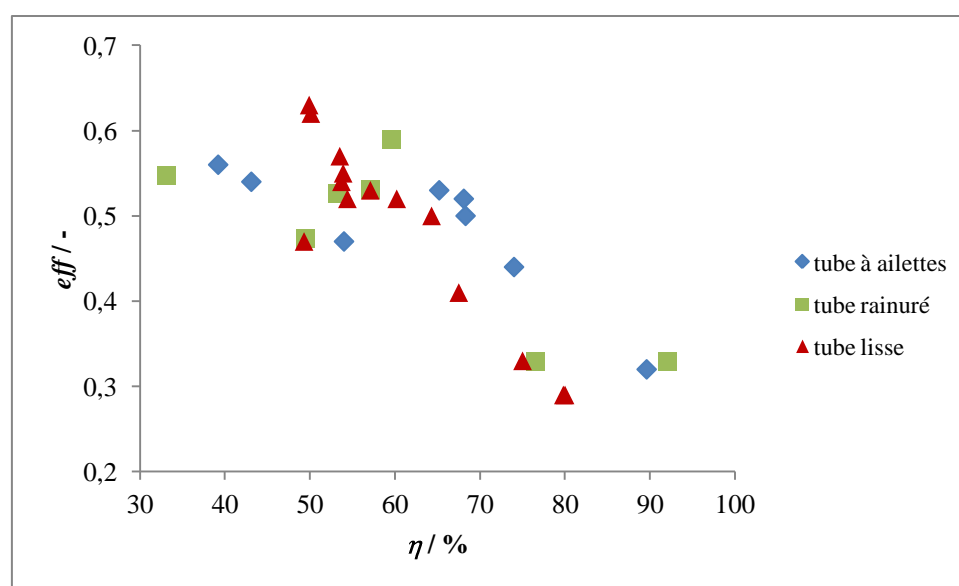
Il a été montré que l'efficacité de séparation décroît avec le rendement (cf. partie 3.2.3.3). Afin d'évaluer l'impact de la structure de la surface de cristallisation sur les couples {efficacité ; rendement}, plusieurs essais ont été conduits : sans l'étape de ressuage, à une vitesse de refroidissement de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  et sur des binaires contenant environ 6000 ppm (masse) d'AP.

Le tableau 4-3 présente les couples {efficacité ; rendement} obtenus.

Tube à ailettes		Tube micro-rainuré	
$eff / -$	$\eta / -$	$eff / -$	$\eta / -$
0,54	43,1	0,55	33,1
0,50	68,3	0,47	49,5
0,56	39,2	0,33	76,5
0,47	54,0	0,33	92,1
0,32	89,6	0,53	57,1
0,53	65,2	0,53	53,2
0,44	74,0	0,59	59,6
0,52	68,1		

Tableau 4-3 : Comparaison des couples {efficacité  $eff / -$  ; rendement  $\eta / \%$ } selon la surface de cristallisation

L'ensemble de ces données, comparées à celles obtenues sur tube lisse, est représenté dans la figure 4-15 :

Figure 4-15 : Comparaison des évolutions de l'efficacité  $eff / -$  en fonction du rendement  $\eta / \%$  selon la surface de cristallisation

Les résultats obtenus sur le tube lisse et les tubes milli/micro-structurés sont similaires. Ainsi, les couples {efficacité ; rendement} sont globalement indépendants de la structure de la surface de cristallisation. Cependant, pour des rendements supérieurs à 60 %, les surfaces de cristallisation milli/micro-structurées permettent d'obtenir une efficacité de séparation légèrement plus élevée.

c. Impact de la vitesse de refroidissement du tube de cristallisation sur l'efficacité de séparation

L'influence de la vitesse de refroidissement de la surface de cristallisation sur l'efficacité de séparation a été évaluée sur le dispositif à ailettes. Le tableau 4-4 montre les résultats obtenus pour des rendements compris entre 54,0 et 65,2 %.

$v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	$eff / -$
-1,0	0,54
	0,53
-2,5	0,52
	0,50
-5,0	0,37
	0,39
-10,0	0,35
	0,37

Tableau 4-4 : Evolution de l'efficacité  $eff / -$  en fonction de la vitesse de refroidissement  $v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  pour des rendements compris entre 54,0 et 65,2 % avec le dispositif à ailettes

L'évolution de l'efficacité en fonction de la vitesse de refroidissement est représentée dans la figure 4-16. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus sur surface lisse (cf. partie 3.2.3.3).

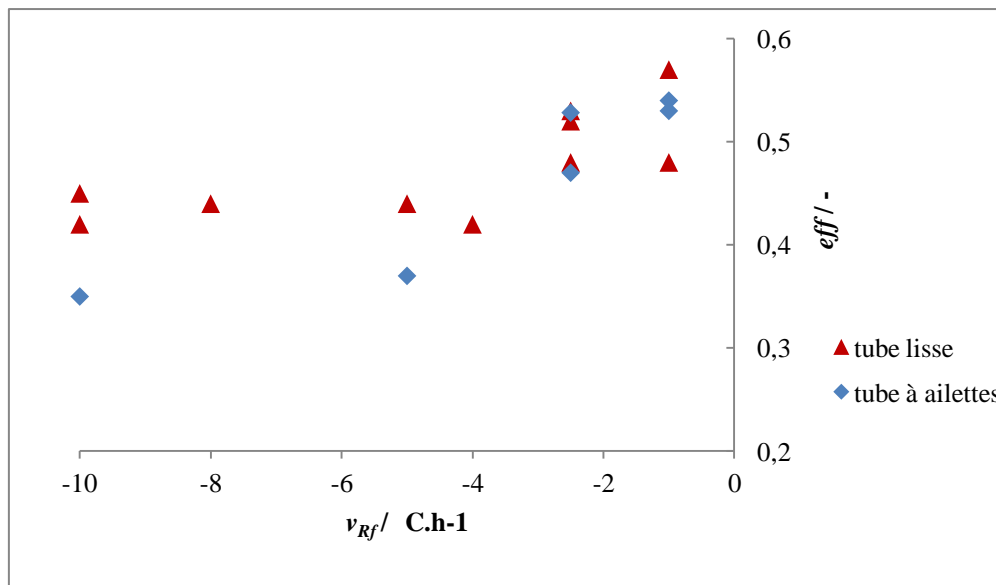


Figure 4-16 : Evolution de l'efficacité  $eff / -$  en fonction de la vitesse de refroidissement  $v_{Rf} / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  pour des rendements compris entre 54,0 et 65,2 %

Comme le montre la figure 4-16, les efficacités les plus élevées correspondent aux vitesses de refroidissement les plus faibles. De plus, les résultats obtenus sur surface lisse et sur surface

milli/micro-structurée sont similaires. L'efficacité obtenue à la vitesse de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  est la même que celle produite lors d'un refroidissement à  $-1,0 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . La vitesse optimale de refroidissement est donc de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ .

d. Cinétiques de cristallisation

Les cinétiques de cristallisation sont étudiées dans les conditions suivantes :

- la masse du mélange à purifier est comprise entre 200 et 300 g,
- la vitesse de refroidissement du tube de cristallisation est de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- la teneur en AP initiale est proche de 6000 ppm (masse).

La figure 4-17 représente la masse de cristaux produit par hauteur de tube en fonction de la durée de cristallisation.

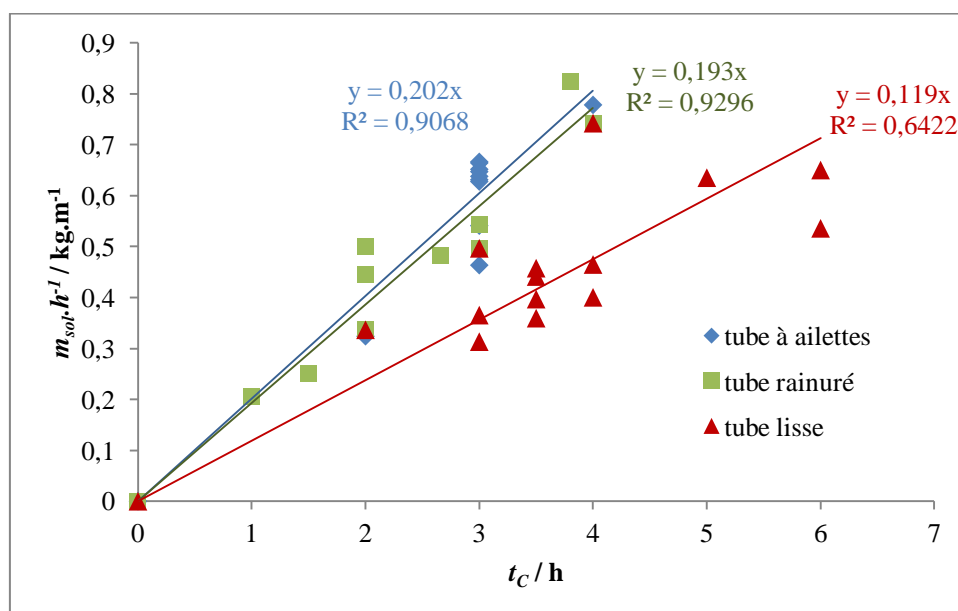


Figure 4-17 : Evolution de la masse cristalline par hauteur de tube  $m_{\text{sol}} \cdot \text{h}^{-1} / \text{kg} \cdot \text{m}^{-1}$  en fonction de la durée de cristallisation  $t_c / \text{h}$  à la vitesse de refroidissement de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$

Comme le montre les régressions linéaires (cf. fig. 4-17), les tubes dont la surface est structurée permettent de produire davantage de cristaux au bout d'une même durée, que le tube lisse. Le tableau 4-5 présente les vitesses de cristallisation en fonction de la surface de cristallisation, ainsi que le gain de vitesse.

Surface	$v_c \cdot 10^{-2} / \text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Gain / %
Lisse	11,9	-
Micro-rainuré	19,3	+ 62 %
Ailettes	20,2	+ 70 %

Tableau 4-5 : Vitesses de cristallisation par longueur de tube  $v_c / \text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  en fonction de la surface de cristallisation



Dans des conditions identiques, la structuration de la surface de cristallisation permet donc d'augmenter jusqu'à 70 % la vitesse de cristallisation avec des couples {efficacité ; rendement} similaires. La structuration de la surface de cristallisation permettant d'améliorer le transfert de chaleur, il est cohérent d'observer une augmentation de la vitesse de cristallisation. Le tube micro-rainuré permet d'atteindre des vitesses de cristallisation légèrement inférieures à celles obtenues avec le tube à ailettes. L'effet des rainures ne semble donc pas être limité après leur comblement, soit après la formation de la couche d'amorçage.

e. Cinétiques de ressuage

La vitesse de production de liquide issu du ressuage est étudiée dans les conditions suivantes :

- la masse du mélange à purifier est proche de 230 g, et contient environ 6 000 ppm (masse) d'AP,
- la vitesse de refroidissement lors de l'étape de cristallisation est de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- la vitesse de réchauffement du tube lors du ressuage est de  $+5,0 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- le rendement est compris entre 50 et 60 %.

Le tableau 4-6 présente les vitesses de production de liquide de ressuage obtenues, en fonction du type de surface de cristallisation par longueur de tube.

Surface	$\frac{m_{sw}}{t_{sw}h} 10^{-2} / \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	Rapport
Lisse	2,9	-
Micro-rainuré	5,5	$\times 1,9$
Ailettes	16,6	$\times 5,6$

Tableau 4-6 : Vitesses de production de liquide issu du ressuage en fonction de la surface de cristallisation :  $m_{sw}$  / kg la masse de liquide issu du ressuage ;  $t_{sw}$  / h la durée du ressuage ;  $h$  / m la longueur du tube de cristallisation

Il a été montré que la couche cristalline d'AA est relativement isolante. Le facteur limitant de l'étape de ressuage est donc le transfert thermique. A l'issue de l'étape de cristallisation, les ailettes plongent au sein de la couche cristalline. Ainsi, le tube à ailettes permet de réchauffer plus rapidement les cristaux d'AA et de produire 5,6 fois plus de liquide issu du ressuage. Les résultats montrent que les rainures améliorent le transfert thermique par rapport au tube lisse, bien qu'elles pénètrent peu dans la couche cristalline. Elles sont bien moins efficaces que les ailettes.

Ces données sont comparées aux résultats obtenus lors des essais de purification en mode statique et en mode dynamique en tube plein, par type de surface de cristallisation comme le montre la figure 4-18.

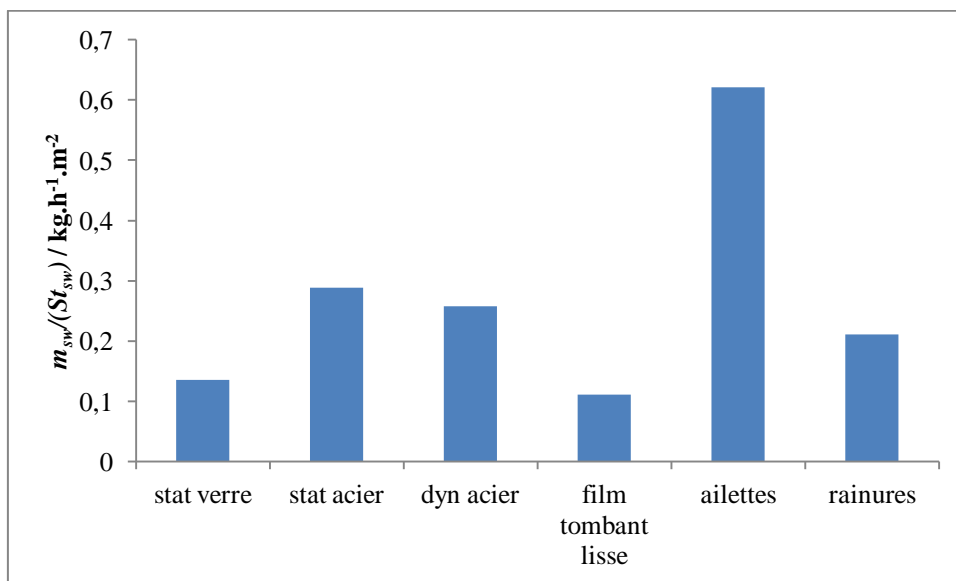


Figure 4-18 : Production de liquide issu du ressuage par unité de surface, en fonction du type de cristalliseur à une vitesse de réchauffement du tube de  $+ 5 \text{ }^\circ\text{C.h}^{-1}$  –  $m_{sw} / \text{kg}$  la masse de liquide issu du ressuage ;  $t_{sw} / \text{h}$  la durée du ressuage ;  $S / \text{m}^2$  la surface du tube de cristallisation

Notons que pour les tubes à ailettes ou micro-rainurés, la surface choisie pour le calcul de «  $m_{sw} / (St_{sw})$  » est celle du tube lisse, afin de permettre de comparer l'ensemble des dispositifs par leur « surface » d'encombrement. En effet, le volume occupé par le tube à ailettes ou le tube micro-rainuré, est similaire à celui occupé par le tube de cristallisation lisse. La figure 4-19 représente le volume occupé par les surfaces des différents dispositifs de cristallisation, en mode statique et en mode dynamique.

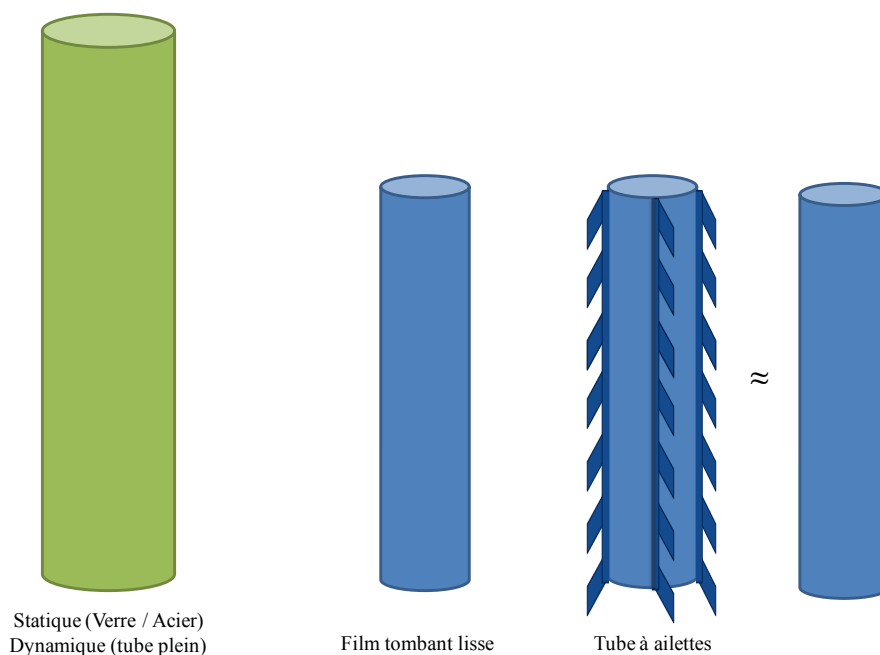


Figure 4-19 : Mise à l'échelle des différents dispositifs utilisés

#### 4.1.2.3 Comparaison des différents dispositifs

La productivité de chaque dispositif est calculée de façon à comparer les différents procédés de cristallisation.

La productivité  $P / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$  s'écrit, en négligeant la durée de fusion totale des cristaux :

$$P = \frac{m_{\text{crist}}}{t_{\text{sw}} + t_C} \quad \text{Eq. 4-13}$$

Avec :

$m_{\text{crist}}$  : la masse de cristaux d'AA purifiés, obtenus à l'issue du ressuage en (**kg**),

$t$  : la durée de chacune des étapes de cristallisation et de ressuage en (**h**).

Or la masse cristalline purifiée s'écrit :

$$m_{\text{crist}} = m_{\text{solide}} - m_{\text{sw}} = m_{\text{solide}} - \Gamma_{\text{sw}} m_{\text{solide}} = (-\Gamma_{\text{sw}}) \widehat{m}_{\text{solide}} \quad \text{Eq. 4-14}$$

Avec :

$\Gamma_{\text{sw}}$  : le taux de ressuage (-),

$m_{\text{solide}}$  : la masse solide produite à l'issue de l'étape de cristallisation en (**kg**),

$m_{\text{sw}}$  : la masse du liquide issu du ressuage en (**kg**).

De plus, la production de cristaux  $P_C / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$  est donné par l'expression Eq. 4-15 :

$$P_C = \frac{m_{\text{sol}}}{t_C} \quad \text{Eq. 4-15}$$

Par ailleurs, la production du liquide issu du ressuage  $P_{\text{sw}} / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$  s'écrit :

$$P_{\text{sw}} = \frac{m_{\text{sw}}}{t_{\text{sw}}} = \frac{\Gamma_{\text{sw}} m_{\text{sol}}}{t_{\text{sw}}} \quad \text{Eq. 4-16}$$

L'équation 4-13 peut donc s'écrire :

$$P = \frac{(-\Gamma_{\text{sw}}) \widehat{m}_{\text{sol}}}{t_{\text{sw}} + t_C} = \frac{(-\Gamma_{\text{sw}}) \widehat{m}_{\text{sol}}}{\frac{m_{\text{sw}}}{P_{\text{sw}}} + \frac{m_{\text{sol}}}{P_C}} = \frac{(-\Gamma_{\text{sw}}) \widehat{m}_{\text{sol}}}{\frac{\Gamma_{\text{sw}} m_{\text{sol}}}{P_{\text{sw}}} + \frac{m_{\text{sol}}}{P_C}} = \frac{(-\Gamma_{\text{sw}}) \widehat{m}_{\text{sol}}}{\frac{\Gamma_{\text{sw}}}{P_{\text{sw}}} + \frac{1}{P_C}} \quad \text{Eq. 4-17}$$

Le taux de ressuage optimal lors d'une purification en milieu statique est déterminé à 10 % de la masse solide (cf. Partie 2.2.3.2). Avec les dispositifs à film tombant, il est montré qu'un taux de ressuage de 3 % de la masse solide offre un bon compromis entre l'augmentation de l'efficacité de séparation et la perte de masse cristalline. Le tableau 4-7 montre les productivités obtenues par les

différents procédés, pour un rendement proche de 60 % et une efficacité de séparation de 0,5. Notons que le volume utilisé lors du calcul de la production correspond au volume d'encombrement du dispositif. Celui-ci est estimé de la manière suivante :

- *Cristallisoirs en mode statique et en mode dynamique en tube plein* : le volume d'encombrement est la somme des volumes du mélange à purifier, de la double enveloppe de circulation de fluide caloporteur, de la boucle de recirculation de milieu fondu (pour le mode dynamique) et des volumes morts.
- *Dispositifs de cristallisation en film tombant* : le volume d'encombrement correspond au volume du mélange à purifier sous liquide et sous forme totalement cristallisée (dans le cas d'un rendement proche de 100 %), au volume du tube de cristallisation, de la boucle de recirculation de la phase liquide et aux volumes morts.

Dispositif	$V_{enc} / \text{cm}^3$	$P_C / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$	$P_{sw} / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$	$\Gamma_{sw} / \%$	$P / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$	Rapport (statique verre)
Statique Verre	500	9,88	8,20	10	7,94	Référence
Statique Acier	500	13,02	17,49	10	10,91	x 1,4
Dyn. tube plein acier	550	12,56	15,58	10	10,46	x 1,3
Film tombant lisse	1 000	35,70	8,56	3	30,78	x 3,9
Film tombant micro-rainuré	1 000	57,53	16,26	3	50,45	x 6,4
Film tombant ailettes	1 000	60,69	47,92	3	56,71	x 7,1

Tableau 4-7 : Comparaison des différents dispositifs par rapport à la cristallisation en mode statique (verre) :  $V_{enc} / \text{m}^3$  le volume d'encombrement ;  $t_C / \text{h}$  la durée de cristallisation ;  $P_C / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$  la productivité de l'étape de cristallisation ;  $P_{sw} / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$  la production de liquide issu du ressuage ;  $P / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$  la productivité totale du cycle de purification

L'histogramme (fig. 4-20) représente la productivité finale après ressuage, obtenue par les différents procédés de cristallisation en milieu fondu sur paroi froide.

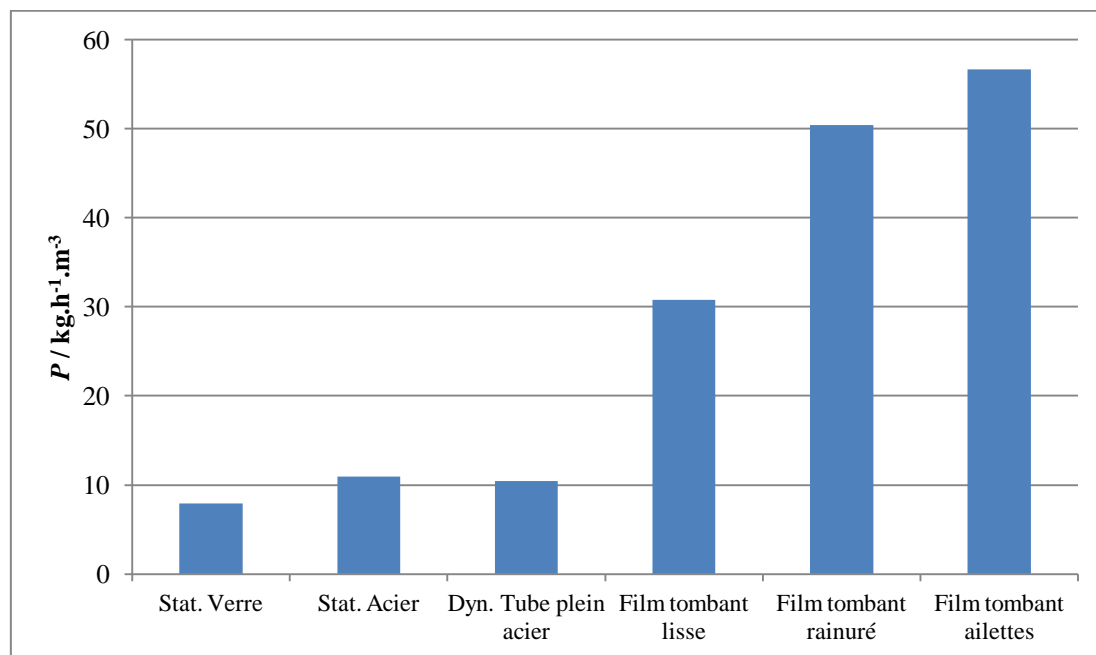


Figure 4-20 : Evolution de la productivité  $P / \text{kg.h}^{-1}.\text{m}^3$  en fonction du dispositif – pour un rendement proche de 60 % et une efficacité d'environ 0,50

Sans considérer l'étape de fusion de l'AA purifié, la productivité a été multipliée par 7,1 entre le dispositif de cristallisation à ailettes et le dispositif de cristallisation en mode statique sur paroi en verre. Notons que, le dispositif en film tombant permet de multiplier par 2,8 la quantité d'AA purifié par unité de temps et de volume. Notons qu'ici, contrairement à la cristallisation en tube plein, le milieu fondu en mouvement ne réchauffe pas/peu le système en cours de cristallisation. En effet, avec un débit de 100 mL/min, la phase liquide pompée reste moins d'une dizaine de seconde hors du milieu thermostaté, pour être par la suite projetée sur la paroi froide du tube de cristallisation.

Ainsi, le passage du mode statique au mode dynamique, améliorant le transfert de matière et de chaleur, permet d'augmenter la productivité de façon sensible.

Enfin, les rainures et les ailettes permettent d'augmenter le ratio surface/volume, et donc, d'améliorer le transfert thermique. Concrètement :

- la productivité est augmentée de 64 % dans le cas des rainures par rapport au tube lisse,
- la productivité est augmentée de 84 % dans le cas des ailettes par rapport au tube lisse.

#### 4.1.3 Conclusion et perspectives

La structuration de la surface de cristallisation permet de diminuer la surfusion et d'améliorer sensiblement le transfert thermique, aussi bien pour l'étape de cristallisation que pour l'étape de ressuage et donc, d'intensifier le procédé de purification. En effet, la productivité est augmentée de 84 % dans le cas du tube à ailettes, tout en conservant des couples {efficacité ; rendement} constants.

Ces résultats prometteurs montrent l'intérêt de tester d'autres surfaces structurées et notamment des technologies existantes. Ainsi, la technologie des échangeurs de chaleur à grande échelle peut servir de base au passage à l'échelle industrielle, telle que celles représentées dans la figure 4-21.



Figure 4-21 : Echangeurs de chaleur – gauche : propriété de Abbotts Industrial Cooling ; droite : propriété de Heft Engineers

La purification de l'AA à l'échelle pilote sur des surfaces structurées, peut être effectuée en plaçant plusieurs tubes de cristallisation en parallèle.

## 4.2 Purification d'un bio-AA brut synthétique

Le brut d'AA d'origine végétale n'est pas un binaire AA + AP mais contient un mélange complexe d'impuretés. Leur impact sur le procédé de séparation doit être évalué et l'efficacité de séparation de chacun de ses composés doit être mesurée.

### 4.2.1 Caractéristiques du bio-AA brut synthétique

#### 4.2.1.1 Composition chimique

Le bio-AA brut contient, entre-autre de l'AP :

- de l'eau,
- de l'acide acétique *AcOH*,
- de l'anhydride maléique *AnMal*,
- du furfural *Furf*.

Le tableau 4-8 regroupe les caractéristiques physico-chimiques de ces impuretés, ainsi que les proportions moyennes présentes dans le brut d'AA.

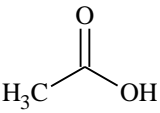
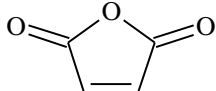
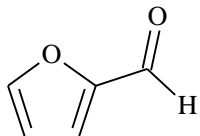
Composé	Formule chimique	$T_f / ^\circ\text{C}$ 1 atm (Lide, 2006)	$\omega / \%$ (masse)
$H_2O$	-	0,0	1,0
$AcOH$		16,64	5,0
$AnMal$		52,6	0,05
$Furf$		-38,1	0,5

Tableau 4-8 : Caractéristiques physico-chimiques des impuretés supplémentaires potentiellement présentes dans le bio-AA brut avec leur fraction massique moyenne  $\omega / \%$  (masse)

Afin d'augmenter le rendement global, les phases liquides résiduelles impures sont retraitées au cours du procédé de purification du bio-AA brut conduisant à la production d'un bio-AA glacial. Ainsi, la cristallisation de fractions riches en impuretés sera testée. De manière analogue, la dernière étape de cristallisation dans le procédé global correspond à la purification d'un AA pauvre en impuretés, dont la cristallisation sera aussi testée. Le tableau 4-9 présente les concentrations en impuretés des différentes fractions à purifier :

Composé	AA impur $\omega / \%$ (masse)	Bio-AA brut $\omega / \%$ (masse)	AA pauvre en impuretés $\omega / \%$ (masse)
$AP$	7,0	0,6	0,2
$AcOH$	14,4	5,0	0,4
$H_2O$	2,2	1,0	0,8
$Furf$	1,9	0,05	0,05
$AnMal$	5,0	0,5	0,2

Tableau 4-9 : Caractéristiques physico-chimiques des impuretés supplémentaires potentiellement présentes dans le bio-AA brut avec leur fraction massique moyenne  $\omega / \%$  (masse)

#### 4.2.1.2 Diagramme de phases des mélanges binaires AA + impuretés

Certains équilibres liquide-solide entre l'AA et une autre impureté contenue dans le tableau 4-8 ont été déterminés, dont l'ensemble des points sont rassemblés dans l'annexe 3.5. La figure 4-22 représente le diagramme de phases liquide-solide du binaire AA + AcOH.

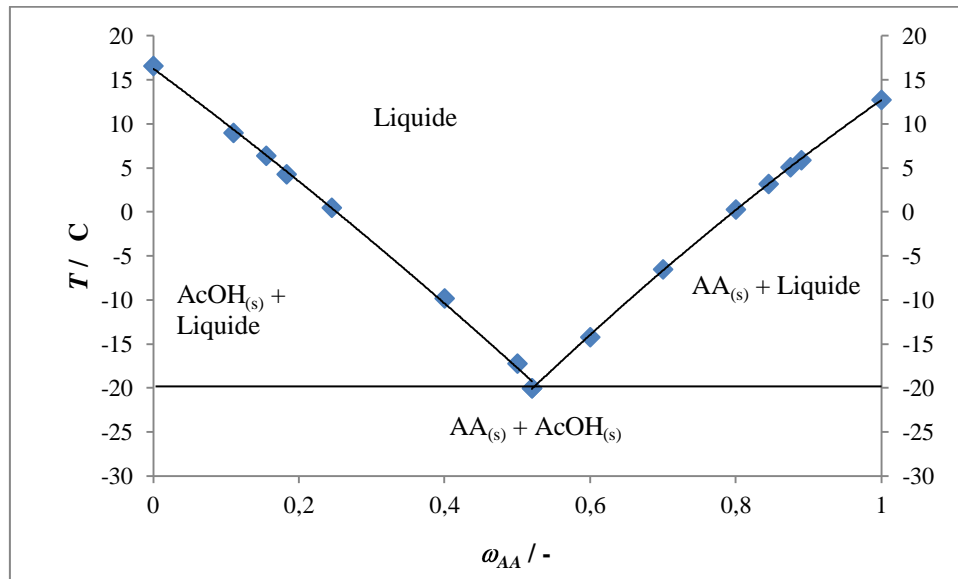


Figure 4-22 : Diagramme de phases du binaire AcOH + AA (Chubarov et al. 1978) avec  $T / ^\circ\text{C}$  la température et  $\omega_{AA} / -$  la fraction massique en AA.

Ce diagramme de phases présente un point eutectique pour  $\omega_{AA} = 0,52$  (masse) d'AA à une température de  $-20,0\text{ }^\circ\text{C}$ . Ainsi, pour un binaire dont la fraction massique d'AA varie entre 0,52 et 1, l'AA cristallise de façon pure, rendant favorable la séparation AA / AcOH. La figure 4-22 montre que la température du liquidus diminue fortement avec l'introduction d'acide acétique dans un milieu riche en AA.

La figure 4-23 représente le diagramme de phases liquide-solide du système AA + H<sub>2</sub>O (Chubarov et al. 1978). De manière analogue au mélange binaire AA + AcOH, l'équilibre liquide-solide entre l'AA et l'eau présente un point eutectique pour  $\omega_{AA} = 0,62$  (masse) d'AA à une température de  $-11,0\text{ }^\circ\text{C}$ . La séparation par cristallisation en milieu fondu d'un mélange binaire AA + H<sub>2</sub>O est donc favorable, mais elle est relativement limitée par la valeur assez élevée de la fraction massique d'AA du point eutectique.



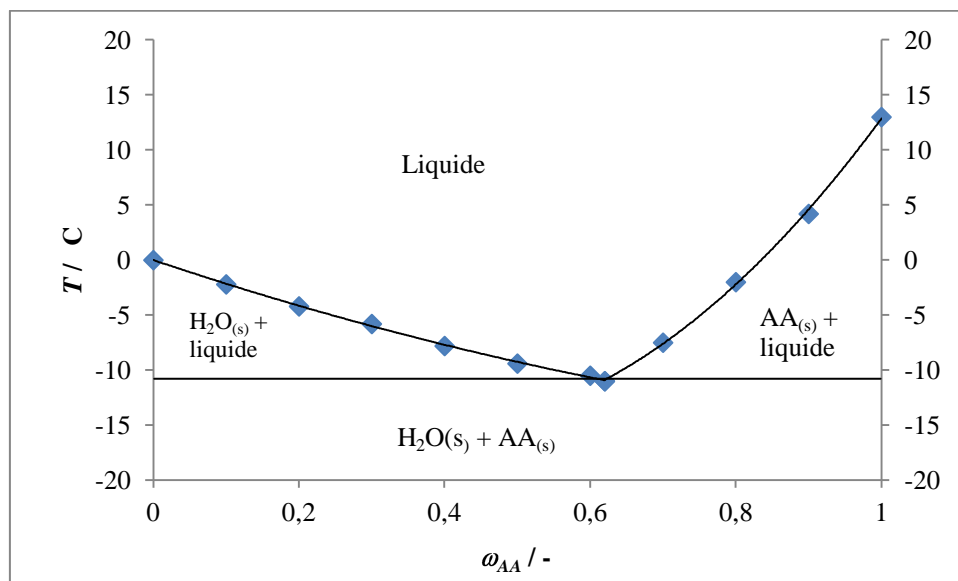


Figure 4-23 : Diagramme de phases liquide-solide H<sub>2</sub>O + AA (Chubarov et al. 1978) avec  $T / ^\circ\text{C}$  la température et  $\omega_{AA} / -$  la fraction massique en AA.

Des points du liquidus du ternaire AA + AcOH + H<sub>2</sub>O sont représentés à la figure 4-24. Ces points sont issus des travaux de Hengstermann et Camaretti (2010) et de Chubarov et al. (1978).

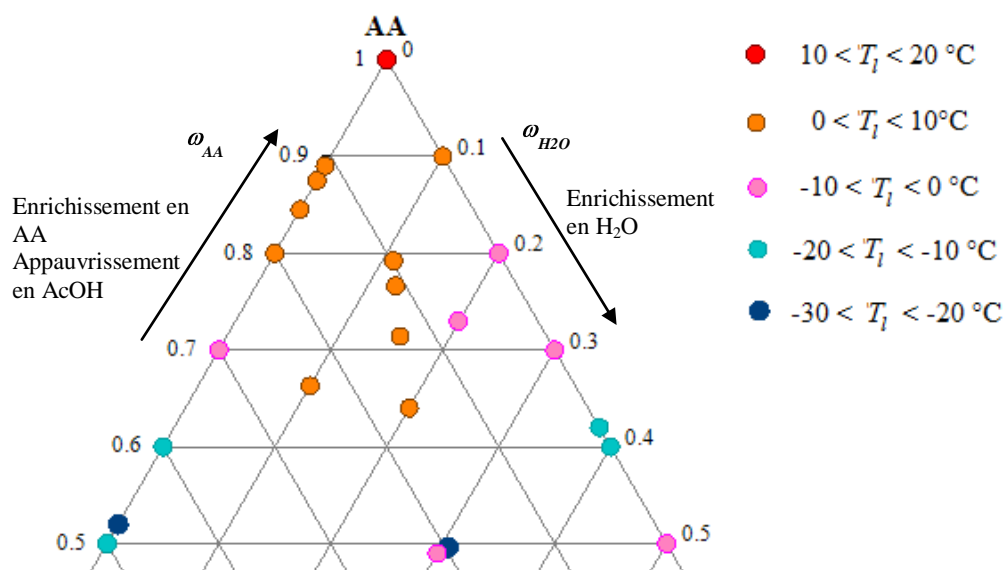


Figure 4-24 : Equilibres liquide-solide AA + H<sub>2</sub>O + AcOH pour des fractions massiques d'AA supérieures ou égales à 0,50

Le diagramme ternaire AA + AcOH + H<sub>2</sub>O (figure 4-24) montre que la température du liquidus est fortement impactée par la composition du milieu.

De la même manière, les points du liquidus du ternaire AA + AP + H<sub>2</sub>O sont représentés à la figure 4-25. Ces points sont issus de l'étude actuelle et des travaux de Hengstermann et Camaretti (2010) et de Chubarov et al. (1978).

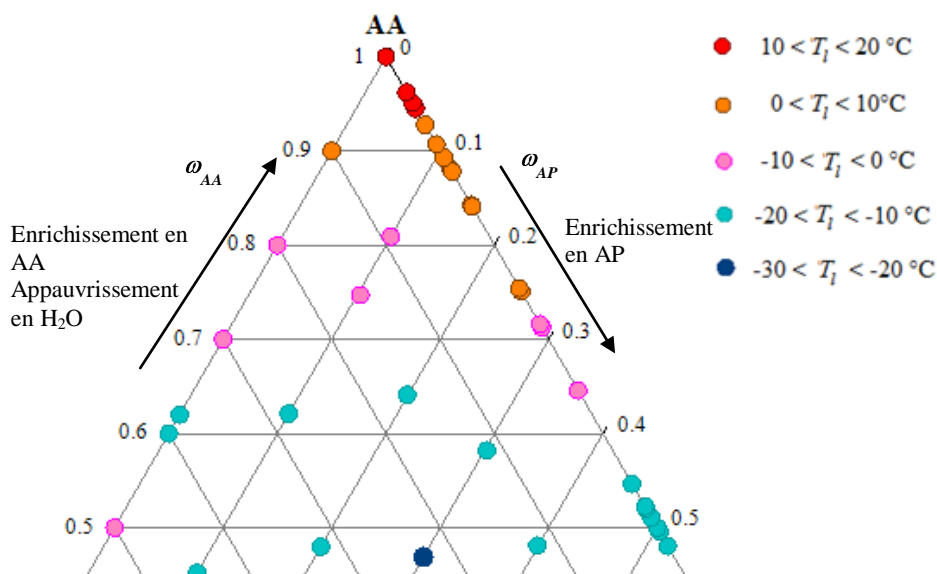


Figure 4-25 : Diagramme de phases ternaire AA + H<sub>2</sub>O + AP pour des fractions massiques d'AA supérieures ou égales à 0,50

Ainsi, pour les diagrammes de phase liquide – solide des binaires présents dans la littérature, certaines impuretés forment des eutectiques, écartant le cas problématique des solutions solides. De plus, les données disponibles montrent un fort impact des impuretés sur la température de liquidus, ce qui sera confirmé au cours de tests expérimentaux.

## 4.2.2 Purification par cristallisation en film tombant

### 4.2.2.1 Protocole expérimental

La température du liquidus  $T_l$  est une donnée indispensable à la conduite du procédé de purification par cristallisation en milieu fondu. Etant fortement modifiée par la proportion d'impuretés présentes dans le milieu, chaque essai de purification débute par la détermination approximative de la température du liquidus  $T_l$ .

La purification s'effectue en film tombant, avec le tube à ailettes. Le tube de cristallisation est placé à basse température puis la phase liquide impure est pompée et projetée sur la surface de cristallisation. Lorsqu'une pellicule solide suffisante est formée, la recirculation du milieu fondu est interrompue puis le doigt froid est réchauffé rapidement à la vitesse de  $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La température du liquidus « estimée » est la température à laquelle la totalité de la phase solide est fondue.

Le fluide caloporteur, permettant de thermostatier la phase liquide, est alors placé à la température ( $T_l + 2$ ). De manière analogue aux essais de purification du mélange binaire, une pellicule solide est formée à basse température afin d'éviter toute surfusion, et la cristallisation est effectuée de ( $T_l - 1$ ) à ( $T_l - 8,5$ ) pendant 3 h à une vitesse de refroidissement de  $-2,5\text{ °C}\cdot\text{h}^{-1}$ . La phase liquide impure est évacuée du milieu puis l'étape de ressuage est conduite de ( $T_l - 1,5$ ) à ( $T_l$ ) pendant 18 min. Le liquide issu du ressuage est soutiré du système puis l'ensemble de la phase solide est fondue. L'AA purifié est alors recueilli sous forme liquide.

#### 4.2.2.2 Méthodes analytiques

L'acide acétique, le furfural, l'acide acrylique et l'acide propionique sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La colonne utilisée est du type HP-FFAP :

- longueur  $L = 50$  m,
- section  $\phi = 0,32$  mm,
- épaisseur de film  $e = 50$   $\mu\text{m}$ .

L'analyse est effectuée à l'isotherme de 180°C, pendant 10 min et le détecteur utilisé est un FID. Dans ces conditions, le temps de rétention de l'AcOH est de 4,04 min, celui du furfural est de 4,16 min, celui de l'AP est de 4,22 min et celui de l'AA est de 4,40 min.

L'eau est dosée par analyse Karl-Fisher et l'anhydride maléique est quantifié par HPLC.

#### 4.2.2.3 Résultats

##### a. Observations visuelles

Le milieu fondu à purifier est coloré, dû à la présence en furfural. Ainsi, l'aspect et la teinte des différentes phases sont une indication de leur (im)pureté. La figure 4-26 présente l'ensemble du dispositif avant et après cristallisation. Alors que la phase liquide résiduelle est teintée, la couche cristalline d'AA est incolore.

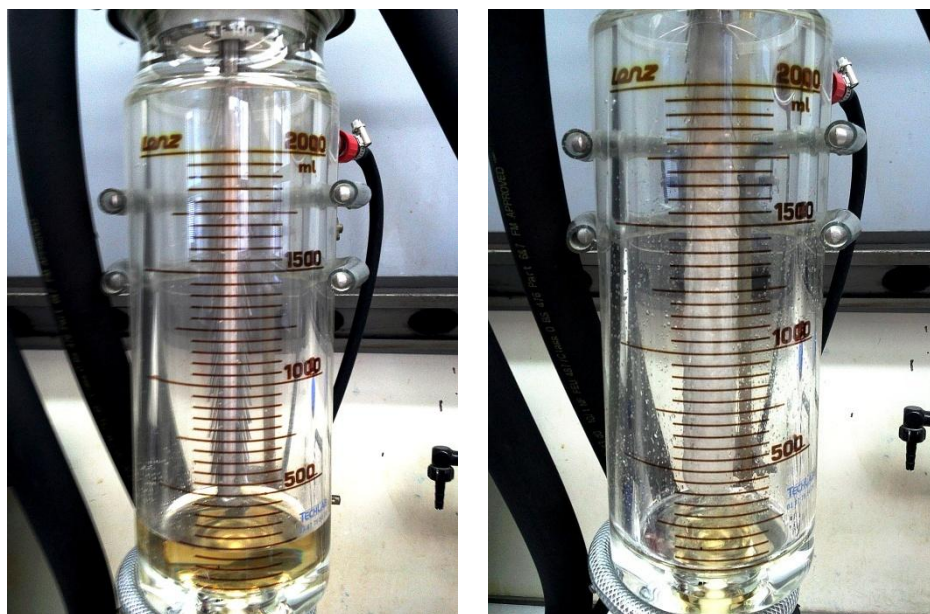


Figure 4-26 : Purification d'un mélange complexe sur tube de cristallisation avec ailettes – gauche : avant cristallisation ; droite : après l'étape de cristallisation

Comme le montre la figure 4-27, l'intensité de coloration des différentes phases suit l'ordre suivant :

Phase liquide résiduelle > Liquide issu du ressuage > Mélange à purifier > Phase cristalline > Eau pure

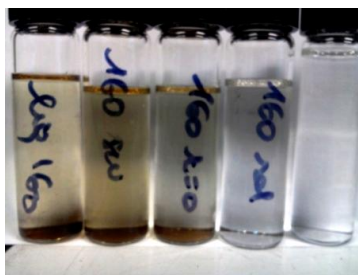


Figure 4-27 : Photographie des différentes fractions issues de la purification d'un mélange complexe - (de gauche à droite) phase liquide impure ; liquide issu du ressuage ; mélange initial à purifier ; phase cristalline ; eau (échantillon témoin)

La teinte de la phase cristalline fondue montre que le furfural est bien séparé de l'AA par cristallisation en milieu fondu.

b. Couples {efficacité ; rendement} obtenus

Les couples {efficacité ; rendement} sont déterminés lors de la purification de mélanges dont la composition est indiquée au tableau 4-10.

Composé i	$\omega_{t=0}^i$ / ppm (masse)
AP	2 400 – 5 550
AcOH	3 750 – 49 350
H <sub>2</sub> O	6 000 – 8 700
AnMal	2 085 – 4 300
Furfural	340 – 5 310

Tableau 4-10 : Fraction massique  $\omega_{t=0}^i$  / ppm (masse) des impuretés contenues dans les mélanges à purifier

La figure 4-28 représente les différentes efficacités de séparation obtenues en fonction du rendement.

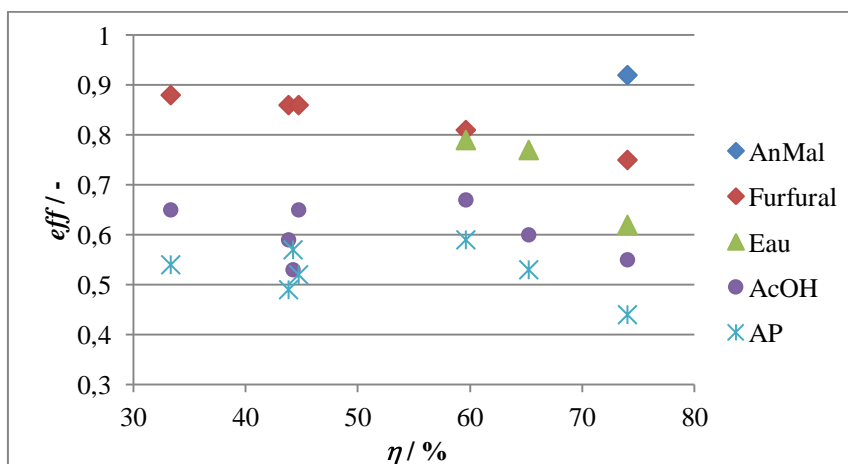


Figure 4-28 : Evolution de l'efficacité de séparation  $eff / -$  de chaque impureté en fonction du rendement  $\eta / \%$

Il est observé que les efficacités diminuent avec le rendement. De plus, ces efficacités de séparation des différentes impuretés suivent cet ordre :



Les composés ayant le moins d'affinité avec l'acide acrylique (liaisons hydrogène, polarité, interactions de Van Der Waals...) sont ceux séparés avec le plus d'efficacité. Le tableau 4-11 compare les tailles des différentes impuretés, estimées avec le logiciel Avogadro®, ainsi que leurs interactions avec une molécule d'AA (liaison hydrogène). La figure 4-29 représente les dimensions évaluées d'une molécule d'AA.

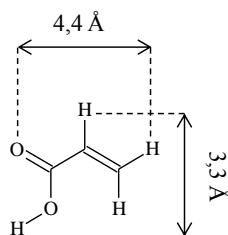


Figure 4-29 : Estimation des dimensions d'une molécule d'AA par le logiciel Avogadro®

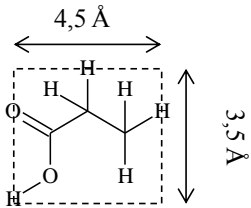
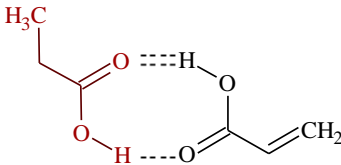
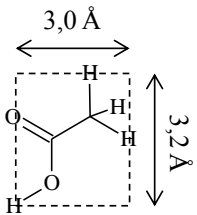
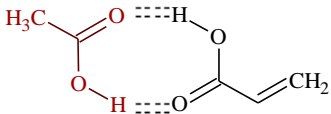
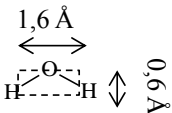
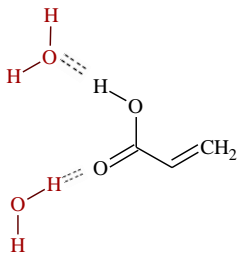
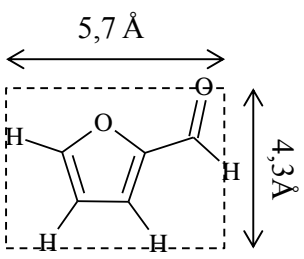
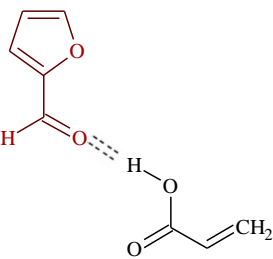
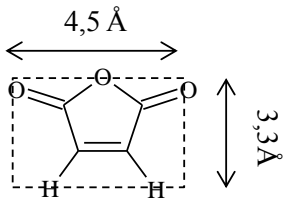
Impureté	Taille estimée (Å <sup>2</sup> )	Liaison hydrogène	
		Représentation	« Force » de l'interaction
AP			++
AcOH			++
Eau			++
Furf			+
AnMal		0	0

Tableau 4-11 : Comparaison des dimensions des impuretés et des liaisons hydrogène avec l'AA

L'anhydride maléique ne forme pas (ou peu) de liaisons hydrogène avec l'AA car les oxygènes ne sont pas suffisamment électrodonneurs. L'anhydride maléique et l'AA interagissent donc très peu, et ainsi, sont séparés avec une haute efficacité.

Il peut se former un pont hydrogène entre le furfural et l'AA. Cependant, la taille d'une molécule de furfural est plus élevée que celle d'AA rendant ainsi l'insertion du furfural relativement difficile dans le réseau cristallin d'AA et permettant donc une bonne séparation entre le furfural et l'AA.

L'eau, l'AcOH et l'AP forment des liaisons hydrogène fortes avec l'AA. Ces composés sont donc séparés de l'AA avec plus de difficultés. L'AP et l'AcOH sont des acides carboxyliques, tout comme l'AA et ils interagissent davantage avec l'AA que ne le fait l'eau. Enfin, le squelette carboné de l'AP est le même que celui de l'AA, faisant de leur séparation la plus difficile de toutes les impuretés présentes dans le bio-AA brut.

c. Impact du degré d'impureté du mélange à purifier

Les températures du liquidus du bio-AA brut « synthétique » et celui de l'AA pauvre en impuretés sont respectivement proches de 6,0 °C et de 12,0 °C. Ainsi, les températures des profils de refroidissement sont globalement supérieures à 0 °C rendant donc la conduite du procédé relativement aisée. En revanche, la fraction la plus impure à purifier cristallise autour de - 6°C. L'ensemble du cycle de purification a donc lieu à basse température, jusqu'à - 17°C. Bien que le dispositif soit thermostaté, les pertes thermiques sont notables et 3 h ne suffisent pas à faire cristalliser 65 % du mélange à purifier. En effet, le taux de cristallisation n'atteint que 41 % au bout de 4 h de refroidissement. Ainsi, les fractions les plus impures devront être purifiées par cristallisation en mode statique (moins de pertes thermiques) et le rendement n'excédera pas 50 %.

#### 4.2.2.4 Conclusion

L'AP est l'impureté séparée le plus difficilement. Ainsi, le verrou de la purification du brut de l'AA d'origine végétale se situe bien au niveau de l'AP. Les autres impuretés présentes dans le brut sont séparées avec succès par cristallisation en milieu fondu. Le paramètre majoritairement impacté par la présence des autres impuretés est la température du liquidus du milieu et donc, l'ensemble du profil de température.

#### 4.2.3 **Comparaison avec le binaire AA + AP**

Afin de déterminer si l'efficacité de séparation de l'AP et de l'AA est impactée par la présence d'autres impuretés, les couples { efficacité ; rendement } obtenus dans les mêmes conditions sont représentés à la figure 4-30.

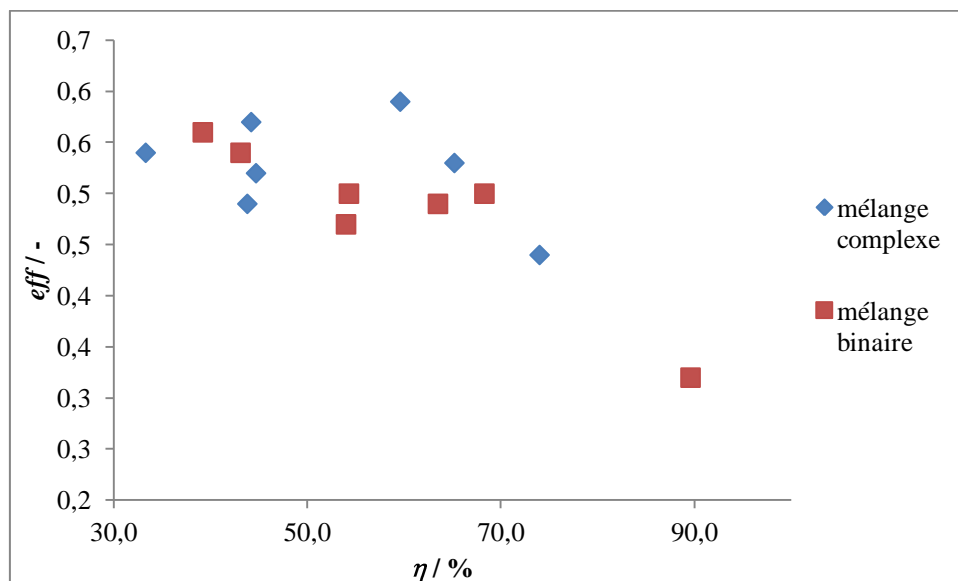


Figure 4-30 : Evolution de l'efficacité  $eff/-$  en fonction du rendement  $\eta$  / % et impact de la présence des impuretés

Il apparaît que l'efficacité de séparation de l'AP et de l'AA n'est pas influencée par la présence d'impuretés dans la gamme de concentration testée. Ainsi, les résultats obtenus précédemment lors de l'étude des systèmes binaires, sont transposables aux mélanges complexes et donc, au bio-AA brut.

### 4.3 Conclusion

La similarité entre l'AA et l'AP rend leur séparation très difficile. La cristallisation en milieu fondu est une voie prometteuse, qui est rendue envisageable industriellement en intensifiant le procédé de purification. Pour cela, des surface de cristallisation milli- et micro-structurées sont envisagées et testées avec succès.

La productivité de la purification a ainsi été multipliée par 7,5 par rapport à des fonctionnements standards. Plus particulièrement, la structuration de la surface de cristallisation permet d'augmenter jusqu'à 84 % la quantité d'AA purifiée. La technologie actuelle de certains échangeurs de chaleur à grande échelle permettrait d'envisager la purification sur des surfaces structurées à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, la purification de mélanges complexes, plus proche du brut d'AA végétal que le binaire AA + AP, montre que les autres impuretés sont séparées avec succès de l'AA. De plus, l'efficacité de la séparation de l'AP est indépendante de la présence d'autres impuretés. Ainsi, les résultats de l'ensemble de l'étude sur le binaire AA + AP sont transposables à la purification du bio-AA brut, dans les gammes de concentration en impuretés étudiées.



## Chapitre 5

### **Modélisation du transfert de chaleur et schéma d'un procédé global à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristallisoirs fermés**

<b>1.1</b>	<b>Production de l'acide acrylique d'origine végétale</b>	<b>4</b>
1.1.1	Données générales	4
1.1.2	De la production actuelle de l'acide acrylique à la voie végétale	4
1.1.3	Différences physico-chimiques entre l'acide acrylique et l'acide propionique	8
1.1.4	Conclusions	10
<b>1.2</b>	<b>La cristallisation à partir des milieux fondus</b>	<b>10</b>
1.2.1	Présentation générale	10
1.2.2	Avantages de la cristallisation à partir des milieux fondus	13
1.2.3	Principe de fonctionnement de la cristallisation sur surface froide	15
1.2.4	Paramètres utilisés	17
1.2.4.1	Taux de cristallisation	18
1.2.4.2	Taux de ressuage	18
1.2.4.3	Rendement	18
1.2.4.4	Efficacités et coefficient de distribution	19
<b>1.3</b>	<b>Procédés récents de cristallisation de l'acide acrylique</b>	<b>19</b>
1.3.1	Brevets de Nippon Shokubai (2002)	19
1.3.2	Brevets de BASF (1998)	21
1.3.3	Brevets d'Evonik (2011)	22
1.3.4	Brevets de Sulzer (1996)	24
1.3.5	Brevets d'Arkema (2011)	25
1.3.6	Brevets et publications sur la cristallisation en continu de l'acide acrylique	27
1.3.7	Conclusions	28
<b>2.1</b>	<b>Détermination du diagramme de phases liquide-solide</b>	<b>31</b>
2.1.1	Données générales	31
2.1.2	Informations disponibles dans la littérature	33
2.1.3	Détermination expérimentale de la courbe du liquidus du diagramme de phases liquide-solide du binaire Acide Acrylique + Acide Propionique	36
2.1.3.1	Détermination par la méthode analytique	36
2.1.3.2	Détermination par la méthode synthétique	39
2.1.3.3	Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes	40
2.1.3.4	Construction du diagramme de phases	41
2.1.4	Comparaison avec les résultats de Lohmann et al. (1998)	43

---

2.1.4.1	Comparaison des points de fusion des corps purs .....	43
2.1.4.2	Comparaison des courbes du liquidus .....	43
2.1.5	Conclusions .....	47
<b>2.2</b>	<b>Premiers essais de purification par cristallisation sur paroi froide en mode statique.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Principe et dispositifs expérimentaux .....	48
2.2.2	Expérimentations .....	50
2.2.2.1	Profils de température appliqués .....	50
2.2.2.2	Conditions expérimentales .....	51
2.2.3	Résultats .....	51
2.2.3.1	Etude de l'étape de cristallisation .....	51
a.	Observations de la croissance cristalline .....	51
b.	Evolution au cours du temps de la quantité d'AP dans la phase liquide .....	54
c.	Influence de la vitesse de refroidissement sur l'efficacité de séparation .....	55
2.2.3.2	Etude de l'étape de ressuage .....	57
a.	Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et le rendement .....	57
b.	Vitesse de ressuage et comparaison surface en verre / surface en acier.....	58
2.2.3.3	Limitations du dispositif .....	59
a.	Limitation du rendement maximal .....	59
b.	Durées de cycle de purification.....	60
<b>2.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>60</b>
3.1.1	Principes et conception du cristallisoir .....	64
3.1.2	Protocole et conditions opératoires .....	66
3.1.3	Résultats expérimentaux.....	67
3.1.3.1	Analyses chimiques des différentes fractions produites .....	67
3.1.3.2	Impact de la recirculation du milieu fondu sur la température .....	67
3.1.3.3	Couples {efficacité ; rendement} obtenus .....	68
3.1.3.4	Difficultés rencontrées .....	69
3.1.4	Conclusions .....	69
<b>3.2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en film tombant.....</b>	<b>70</b>
3.2.1	Principes et conception du cristallisoir en film tombant .....	70
3.2.1.1	Conception du dispositif expérimental .....	70
3.2.1.2	Conception du distributeur et du tube de cristallisation.....	70
3.2.1.3	Ensemble de l'appareillage expérimental .....	73
3.2.2	Protocole et conditions opératoires .....	75

---

3.2.2.1	Formation de la couche d'amorçage.....	75
3.2.2.2	Etape de cristallisation et de ressuage.....	75
3.2.2.3	Profil de température d'un cycle de purification.....	76
3.2.3	Résultats expérimentaux.....	76
3.2.3.1	Reproductibilité des résultats.....	76
3.2.3.2	Etude de la couche cristalline.....	77
a.	Etude de la couche d'amorçage.....	77
b.	Morphologie de la couche cristalline.....	78
c.	Incorporation des impuretés dans la couche cristalline.....	79
3.2.3.3	Evaluation de l'efficacité du dispositif.....	81
a.	Etude de l'étape de cristallisation – impact sur l'efficacité.....	81
b.	Impact du ressuage sur l'efficacité de séparation et sur le rendement.....	84
3.2.3.4	Vitesses de cristallisation et de ressuage.....	86
a.	Etape de cristallisation.....	87
b.	Etape de ressuage.....	87
3.2.3.5	Impact de la fraction massique en l'acide propionique.....	88
a.	Influence sur la température de cristallisation.....	88
b.	Influence sur l'efficacité.....	89
3.2.4	Modélisation de la masse cristallisée.....	89
3.2.4.1	Premier modèle établi.....	89
3.2.4.2	Second modèle et variation du coefficient d'échange thermique.....	94
3.2.5	Conclusions.....	97
<b>3.3</b>	<b>Comparaison entre le mode statique et le mode dynamique.....</b>	<b>97</b>
3.3.1	Comparaison des couples { efficacité ; rendement }.....	97
3.3.2	Capacité de production de liquide issu du ressuage.....	98
<b>3.4</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>100</b>
<b>4.1</b>	<b>Cristallisation sur surfaces milli/micro-structurées.....</b>	<b>102</b>
4.1.1	Objectifs, fabrication et dimensions caractéristiques.....	102
4.1.1.1	Objectifs et présentation des surfaces milli/micro-structurées.....	102
4.1.1.2	Dimensions caractéristiques et gain de surface par hauteur de tube.....	103
a.	Surface lisse.....	103
b.	Surface à ailettes.....	104
c.	Surface avec rainures hélicoïdales.....	107
4.1.1.3	Conception du dispositif de cristallisation.....	110
4.1.2	Purification par cristallisation en film tombant sur surface milli/micro-structurée.....	112

---

4.1.2.1	Protocole expérimental .....	112
4.1.2.2	Résultats .....	113
a.	Evolution de la cristallisation.....	113
b.	Couples {efficacité ; rendement} obtenus et comparaison avec la surface lisse 114	
c.	Impact de la vitesse de refroidissement du tube de cristallisation sur l'efficacité de séparation .....	116
d.	Cinétiques de cristallisation .....	117
e.	Cinétiques de ressuage .....	118
4.1.2.3	Comparaison des différents dispositifs .....	120
4.1.3	Conclusion et perspectives .....	122
<b>4.2</b>	<b>Purification d'un bio-AA brut synthétique.....</b>	<b>123</b>
4.2.1	Caractéristiques du bio-AA brut synthétique .....	123
4.2.1.1	Composition chimique .....	123
4.2.1.2	Diagramme de phases des mélanges binaires AA + impuretés.....	124
4.2.2	Purification par cristallisation en film tombant .....	127
4.2.2.1	Protocole expérimental .....	127
4.2.2.2	Méthodes analytiques.....	128
4.2.2.3	Résultats .....	128
a.	Observations visuelles .....	128
b.	Couples {efficacité ; rendement} obtenus .....	129
c.	Impact du degré d'impureté du mélange à purifier .....	132
4.2.2.4	Conclusion.....	132
4.2.3	Comparaison avec le binaire AA + AP .....	132
<b>4.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>133</b>
<b>5.1</b>	<b>Modélisation du transfert de chaleur dans la cristallisation en film tombant .....</b>	<b>135</b>
5.1.1	Contexte de l'étude et description des conditions opératoires .....	135
5.1.2	Modèles mathématiques utilisés .....	136
5.1.3	Transfert de chaleur dans le tube de cristallisation .....	138
5.1.4	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube lisse.....	140
5.1.4.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	140
5.1.4.2	Gradient de température dans le système.....	141
5.1.4.3	Conclusions .....	144
5.1.5	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube à ailettes .....	145
5.1.5.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	145
5.1.5.2	Gradient de température dans le système.....	147

---

5.1.5.3	Conclusions .....	148
5.1.6	Comparaison entre tube lisse et tube à ailettes .....	148
<b>5.2</b>	<b>Schéma optimal de purification à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristalliseurs fermés avec recyclages .....</b>	<b>150</b>
5.2.1	Programmation sous Fortran – Ecriture du programme purification .....	150
5.2.1.1	Considérations générales.....	150
5.2.1.2	Description des différents éléments du programme .....	151
a.	Tableau C(8;60) de données .....	151
b.	Sous-programme cristalliseur .....	151
c.	Sous-programme iteration .....	152
d.	Sous-programme elimination.....	153
e.	Sous-programme verification.....	154
5.2.1.3	Fonctionnement du programme.....	155
5.2.2	Résultats de la modélisation .....	156
5.2.2.1	Exemple d'une simulation de la purification d'un acide acrylique brut .....	156
5.2.2.2	Impact du taux de cristallisation et de l'efficacité.....	158
a.	Impact de l'efficacité de séparation .....	158
b.	Impact du taux de cristallisation .....	158
c.	Impact du rendement et de l'efficacité sur le nombre d'étapes .....	160
5.2.2.3	Variation du nombre d'étapes de cristallisation en fonction du ressuage.....	162
5.2.3	Conclusions .....	164
<b>5.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>164</b>
<b>1</b>	<b>Résultats obtenus par cristallisation sur paroi froide en mode statique dans un cristalliseur tube-calandre .....</b>	<b>172</b>
1.2	Cristallisation en mode statique sur une paroi en acier .....	173
<b>2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique .....</b>	<b>174</b>
2.1	Dessin technique du cristalliseur monotube.....	174
2.2	Résultats obtenus en mode dynamique en cristalliseur monotube en acier .....	175
2.3	Dessin technique du distributeur – cristallisation en film tombant.....	176
2.4	Dessin technique du couvercle + distributeur – cristallisation en film tombant ....	177
2.5	Résultats obtenus en film tombant sur surface lisse .....	178
<b>3</b>	<b>Cristallisation sur surface micro- et milli-structurées et purification de mélange complexes .....</b>	<b>183</b>
3.1	Dessin technique du dispositif modifié - flexible et modulaire.....	183

---

3.2	Dessin technique du dispositif à ailettes .....	184
3.3	Résultats obtenus par cristallisation sur surfaces micro/milli-structurées .....	185
3.4	Résultats obtenus lors de la purification de mélanges complexes - cristallisation sur surfaces milli-structurées .....	187
3.5	Points de la courbe de liquidus des équilibres liquide-solide issus de la littérature 189	
3.5.1.1	Binaire acide acrylique (AA) + eau .....	189
3.5.1.2	Binaire acide acrylique (AA) + acide acétique (AcOH) .....	189
3.5.1.3	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide acétique (AcOH) .....	190
3.5.1.4	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide propionique (AP) .....	191
<b>4</b>	<b>Modélisation de l'ensemble du procédé de purification .....</b>	<b>192</b>
4.1	Code du programme purification .....	192
4.2	Exemple de simulation obtenue par le programme purification .....	196



## CHAPITRE 5

### Modélisation du transfert de chaleur et schéma d'un procédé global à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristalliseurs fermés

La modélisation a pour but de représenter un système, afin de pouvoir en comprendre le comportement.

Les objectifs de la modélisation et de la simulation sont ici de :

- comprendre le transfert thermique dans le dispositif de cristallisation en film tombant et l'apport des ailettes à la paroi,
- dimensionner un procédé à l'échelle industrielle, basé sur les résultats obtenus à partir des expériences en laboratoire.

### **5.1 Modélisation du transfert de chaleur dans la cristallisation en film tombant**

#### **5.1.1 Contexte de l'étude et description des conditions opératoires**

La structure du dispositif de cristallisation en film tombant dans lequel le transfert thermique sera modélisé est rappelée à la figure 3-7.

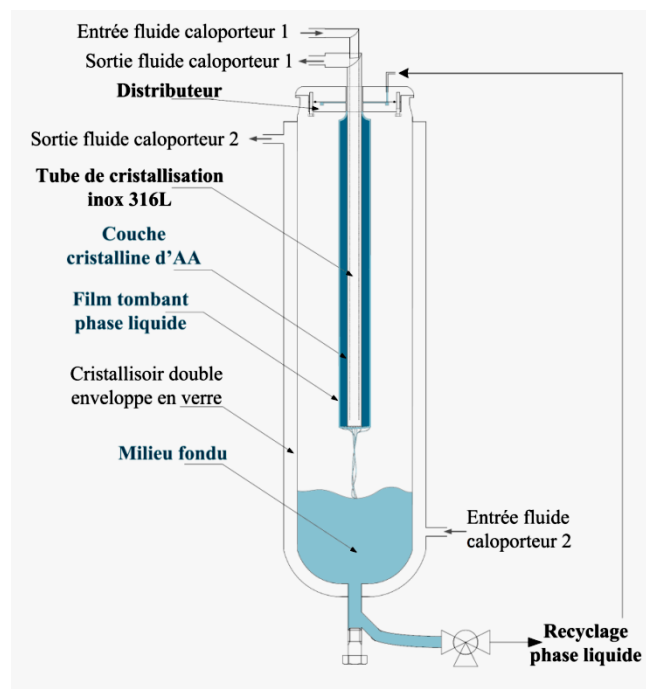


Figure 3-7. Schéma du dispositif de cristallisation en film tombant



Les objectifs de la simulation du transfert thermique, dans le tube de cristallisation et dans la couche cristalline, sont :

- de vérifier si le tube de cristallisation permet de produire une température homogène, même lors de refroidissements importants,
- d'évaluer le gradient thermique dans la couche cristalline, produite sur une surface lisse et sur une surface présentant des ailettes,
- de montrer l'intérêt de l'utilisation des ailettes dans la cristallisation sur paroi froide et l'amélioration du transfert de chaleur au sein de la couche cristalline.

Pour cela, différentes situations seront modélisées dans les conditions suivantes :

1. Etude du transfert thermique dans le tube de cristallisation en absence de couche cristalline pour des températures de refroidissement comprises entre 12 °C et -15 °C.
2. Etude du transfert de chaleur au cours de l'étape de cristallisation, dans la couche cristalline produite sur une surface lisse, à une vitesse de refroidissement -2,5 °C.h<sup>-1</sup>.
3. Simulation du transfert thermique durant l'étape de cristallisation, dans la couche cristalline produite sur une surface présentant des ailettes, à une vitesse de refroidissement -2,5 °C.h<sup>-1</sup>.

### 5.1.2 Modèles mathématiques utilisés

Le transfert de chaleur ainsi que les écoulements de fluide, dans le dispositif de cristallisation à film tombant, sont modélisés avec ComSol Multiphysics 4.2a.

Le système étudié correspond aux différentes étapes de purification d'un binaire AA + AP contenant 6 000 ppm (masse) d'AP dont le point de liquidus est 12,7 °C. L'étape de cristallisation est menée avec une vitesse de refroidissement de -2,5 °C.h<sup>-1</sup> pendant trois heures. L'évolution de la couche cristalline en croissance au cours du temps est donnée par l'équation 3-27 avec un coefficient d'échange thermique correspondant aux conditions expérimentales, soit 0,145 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

$$e \left( \overrightarrow{e} \right) = \sqrt{\frac{2\lambda_{crist}}{\rho_{crist}\Delta H_{fus}^{AA}}} \left[ \left( T_{crist}^{t=0} - T_{liq} \right) \overrightarrow{t} + \frac{v_{Rf}}{2} t^2 \right] \quad \text{Eq. 3-27}$$

Les écoulements de fluide sont décrits par les équations de Navier Stokes (Eq. 5-1) basées sur les équations de conservation de la quantité de mouvement et la continuité en termes d'opérateurs différentiels :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho \left( \vec{v} \cdot \nabla \right) \vec{v} = -\nabla p + \eta_v \Delta \vec{v} + \vec{F} \quad \text{Eq. 5-1}$$

Avec

$\rho$  : la masse volumique du fluide en (kg.m<sup>-3</sup>)

$\vec{v}$  : la vitesse d'écoulement du fluide en (m.s<sup>-1</sup>)

$p$  : la pression du fluide en **(Pa)**

$\eta_v$  : la viscosité dynamique du fluide en **(Pa.s)**

$\vec{F}$  : la résultante des forces volumiques s'exerçant sur le fluide en **(N)**.

Le transfert de chaleur est modélisé par l'équation 5-2.

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T \right) + \vec{v} \cdot \left( k \nabla T \right) = Q \quad \text{Eq. 5-2}$$

Avec

$C_p$  : la chaleur spécifique du fluide en **(J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)**.

Le système présentant une symétrie cylindrique, les modélisations peuvent être limitées à l'étude d'une géométrie 2D axisymétrique, comme le montre la figure 5-1.

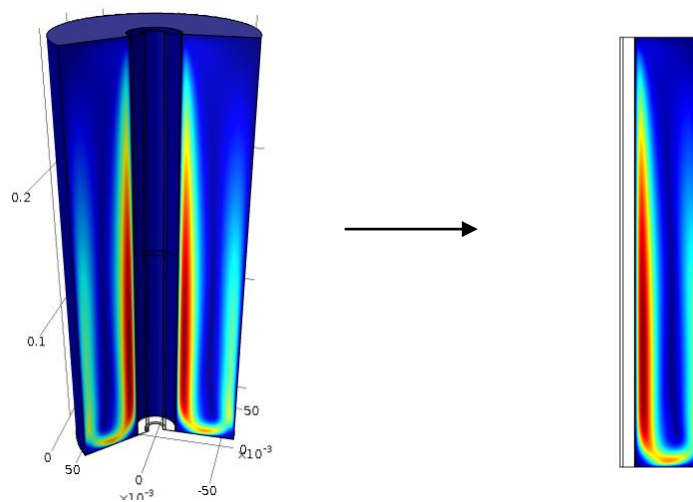


Figure 5-1 : Représentation de la symétrie cylindrique du système et simplification de l'étude

Les équations (5-1) et (5-2) peuvent donc respectivement s'écrire, en considérant le régime permanent :

$$\rho \left( \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \eta_v \Delta \vec{v} + \vec{F} \quad \text{Eq. 5-3}$$

$$\rho C_p \left( \vec{v} \cdot \nabla T \right) + \vec{v} \cdot \left( k \nabla T \right) = Q \quad \text{Eq. 5-4}$$

Notons que le terme  $F$  correspond à la force de flottabilité, dépendante des mouvements dus à la convection naturelle dans le système. Cette forme peut s'écrire de la manière suivante :

$$\|\vec{F}\| = \alpha g \rho \left( -T_\infty \right) \quad \text{Eq. 5-5}$$

Avec le coefficient de dilatation thermique du fluide en ( $\text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1}$ )

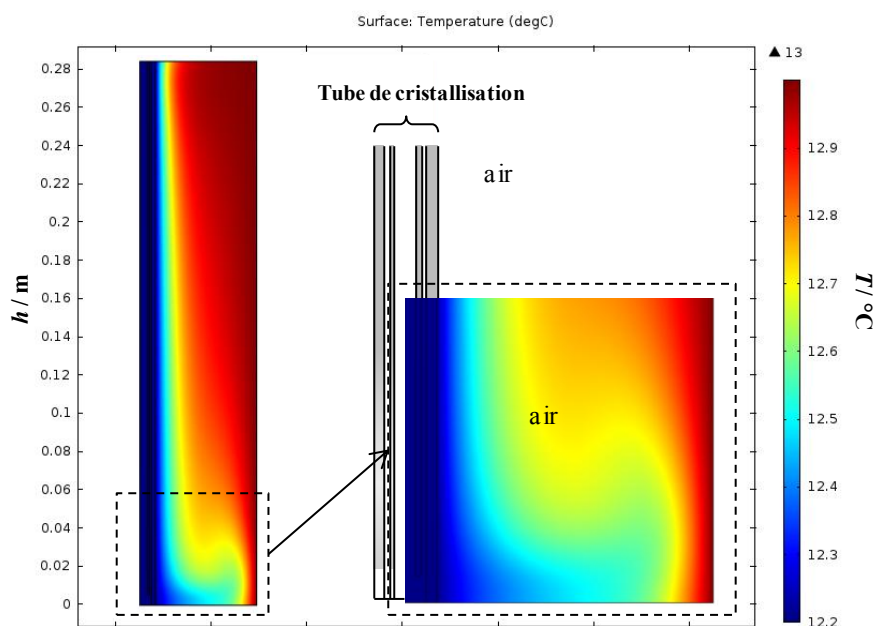
$T_\infty$  : la température du milieu extérieur, ici la température de la double enveloppe en (K)

### 5.1.3 Transfert de chaleur dans le tube de cristallisation

Pour pouvoir résoudre les équations précédentes, l'ensemble du dispositif est discrétisé en volumes unitaires. La taille de ces cellules est réduite dans les zones où l'on est susceptible de rencontrer de forts gradients thermiques. Ainsi, le nombre de cellules de maillage retenu est d'environ 152 000.

Rappelons que l'un des objectifs du dispositif de cristallisation en film tombant est d'avoir une paroi froide dont la température est constante tout le long du tube de cristallisation.

La figure 5-2 montre les variations de température au sein du système { tube de cristallisation + air } en l'absence de cristaux d'AA et dans écoulement de phase liquide, dans un air thermostaté à 13,0 °C.



La figure 5-2 montre que la température dans le tube de cristallisation est constante. En revanche, la température de l'air situé dans la partie basse du dispositif est plus faible, et ces gradients thermiques entraînent des mouvements de convection naturelle. Le graphique 5-3 représente l'évolution de la température de la surface externe du tube de cristallisation le long de ce doigt froid, en fonction de la température du fluide caloporteur. Le dispositif est dépourvu de couche cristalline et l'air extérieur est placé à 13,0 °C.

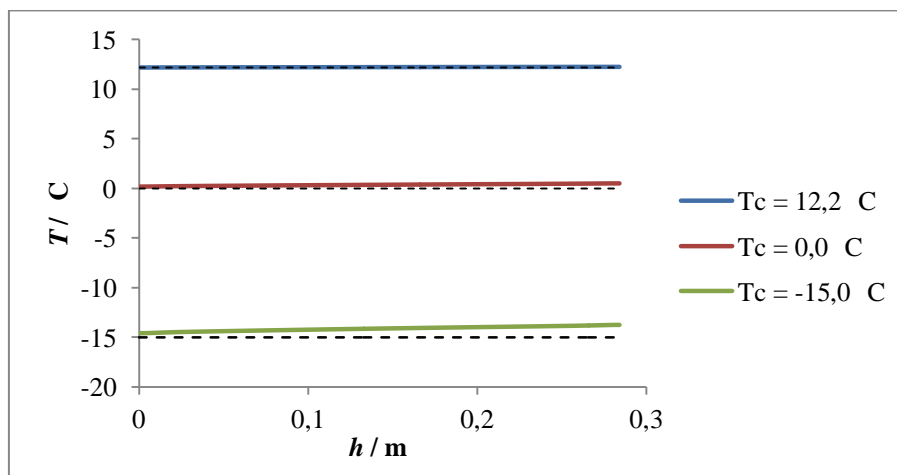


Figure 5-3 : Evolution de la température  $T / ^\circ\text{C}$  le long du tube de cristallisation avec  $h / \text{m}$  la hauteur du tube, pour différentes températures du fluide caloporteur représentées en pointillés : 12,2 °C ; 0,0 °C et -15,0 °C.

La simulation numérique montre que :

- la partie la plus froide du tube de cristallisation est la partie basse, où  $h = 0 \text{ m}$ ,
- il n'y a pas de variation de température le long du tube de cristallisation pour des températures supérieures à 0,0 °C,
- pour des refroidissements importants, tels que ceux effectués à -15,0 °C, la température augmente de  $h = 0 \text{ m}$  jusqu'à la partie haute du tube ( $h = 0,28 \text{ m}$ ) avec un écart de température d'environ 1,3 °C. Ceci peut être expliqué par :
  - un gradient de température plus important entre l'air contenu dans le réservoir thermostaté à 13 °C et la surface du tube de cristallisation,
  - une modification des caractéristiques physico-chimiques du fluide caloporteur. En effet, à -15,0 °C, la viscosité est multipliée par trois ce qui engendre une perte d'énergie.

Cependant, dans des conditions de refroidissement à -15,0 °C avec un air extérieur à 13,0 °C, l'écart de température estimé de 1,3 °C est relativement faible et la stabilité de température produite par le tube de cristallisation est satisfaisante.

Ainsi, la structure du doigt de cristallisation, constitué de tubes cylindriques coaxiaux, permet bien d'obtenir une surface de cristallisation dont la température est homogène. L'écoulement du fluide caloporteur peut donc être négligé dans la modélisation du transfert thermique. Ainsi, pour la suite des calculs, une température constante est appliquée à la paroi interne du tube de cristallisation.

## 5.1.4 Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube lisse

### 5.1.4.1 Définition du système étudié et maillage de la géométrie

L'objectif de l'étude est ici de modéliser le transfert de chaleur au sein de la couche cristalline, sur surface lisse, au cours de l'étape de cristallisation. La simulation est effectuée dans les conditions suivantes :

- un film de milieu fondu d'épaisseur 0,5 mm,
- un débit d'alimentation de 100 mL/min,
- une vitesse de refroidissement de la paroi de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- un milieu fondu à  $13 \text{ }^\circ\text{C}$  introduit dans la partie haute du système.

L'épaisseur de la couche cristalline au cours du temps est donnée par l'équation 3-27. Le tableau 5-1 donne l'évolution de la température du fluide caloporteur et de l'épaisseur de la couche cristalline en fonction du temps.

$t_c / \text{h}$	$T / \text{ }^\circ\text{C}$	$e / \text{mm}$
0	12,2	0,58
0,1	11,95	0,84
0,5	10,95	2,08
1	9,7	3,27
2	7,2	5,44
3	4,7	7,53

Tableau 5-1 : Evolution au cours du temps  $t_c / \text{h}$  de la température du fluide caloporteur  $T / \text{ }^\circ\text{C}$  et de l'épaisseur de la couche cristalline  $e / \text{mm}$

La figure 5-4 illustre le système modélisé ainsi que le maillage employé, qui compte 78 000 cellules environ.

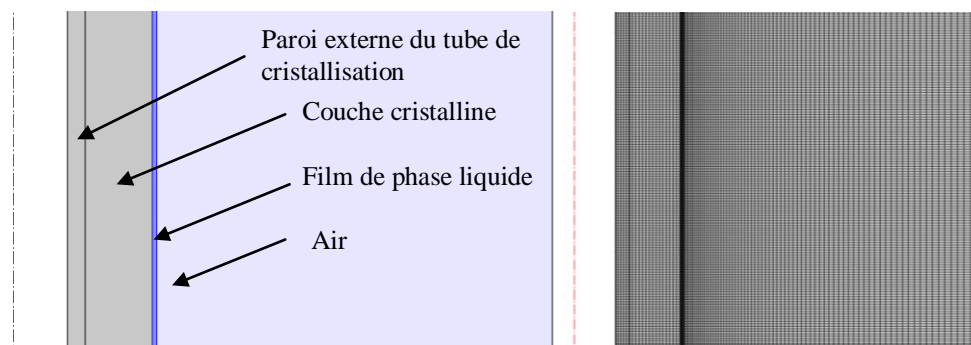


Figure 5-4 : Représentation du système modélisé lors de l'étape de cristallisation – gauche : schéma du système étudié ; droite : maillage employé

### 5.1.4.2 Gradient de température dans le système

La figure 5-5 représente les gradients de température dans l'ensemble dispositif, entre le début et la fin de l'étape de cristallisation.

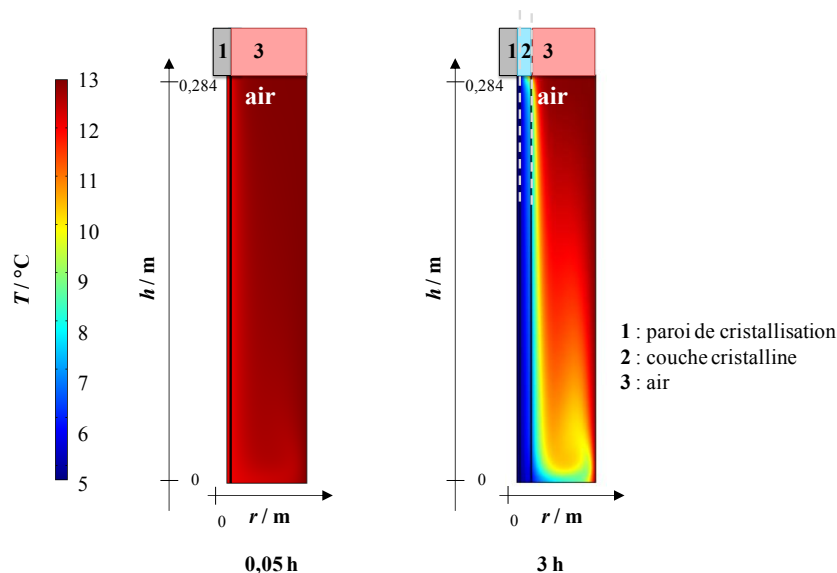


Figure 5-5 : Représentation des gradients de température  $T/^\circ\text{C}$  sur l'ensemble de la hauteur du dispositif avec  $h/m$  la hauteur du tube et  $r/m$  distance à l'axe central du tube de cristallisation – **gauche** : début de la cristallisation ; **droite** : fin de l'étape de cristallisation

L'étape de cristallisation débute à  $12,2^\circ\text{C}$  dans un air thermostaté à  $13,0^\circ\text{C}$ . Cette faible différence de température entraîne un faible gradient thermique dans le dispositif, comme le montre la figure 5-5 gauche, et donc, des pertes énergétiques limitées.

Au bout de trois heures, à la fin de l'étape de cristallisation, la température du fluide caloporteur est de  $4,7^\circ\text{C}$  alors que l'air et la phase liquide constituant le film tombant, sont à  $13,0^\circ\text{C}$ . Comme l'illustre la figure 5-5 droite, il existe un gradient de température dans la masse d'air. Ces zones d'air refroidies entraînent alors des mouvements de convection naturelle. La température de la couche cristalline varie faiblement selon l'épaisseur et la hauteur du tube. Le gradient de température est essentiellement localisé dans le film liquide et l'air. De plus, c'est au point d'injection du milieu fondu, à  $13,0^\circ\text{C}$ , que les variations de température sont les plus importantes. La figure 5-6 représente les quatre premiers centimètres du haut du dispositif, à partir du point d'injection de la phase liquide.

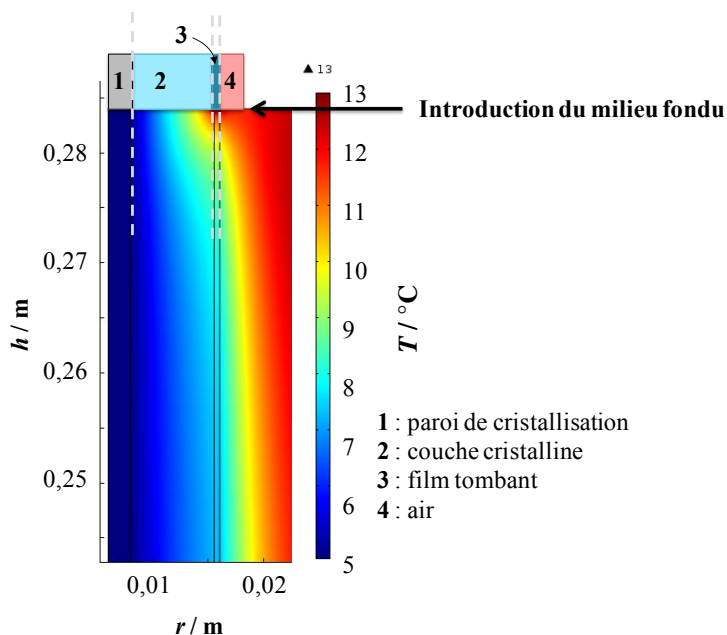


Figure 5-6 : Représentation des gradients de température  $T / ^\circ\text{C}$  – zoom sur les 4 premiers centimètres à partir du point d'injection du milieu fondu – hauteur du tube  $h / \text{m}$  ; distance à l'axe central du tube de cristallisation  $r / \text{m}$

Quelques centimètres après le point d'injection de la phase liquide, le gradient au sein de la couche cristalline est constant et la température à l'interface entre les cristaux et la phase liquide ne varie que peu. Le graphique (fig. 5-7) illustre l'évolution de la température à cette interface au cours du temps et de la hauteur de tube :

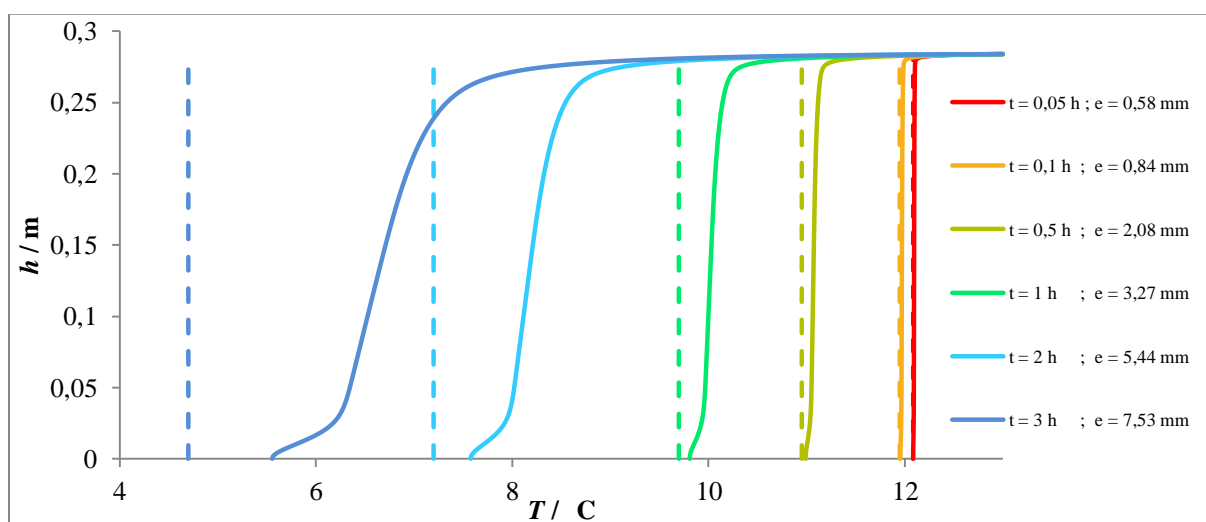


Figure 5-7 : Profils de température  $T / ^\circ\text{C}$  dans le dispositif avec  $h / \text{m}$  la hauteur du tube – trait plein : température à l'interface film tombant / cristaux ; trait en pointillés : température du fluide caloporteur

Au cours de la cristallisation, l'écart de température entre l'interface film tombant / cristaux (courbe en trait plein) et la paroi de refroidissement (droite en pointillés) augmente. La simulation montre que la température à la surface des cristaux devient rapidement constante, ce qui montre que l'introduction de phase liquide ne perturbe pas considérablement la température de la couche cristalline. Cependant,

après une heure de cristallisation, la température de la couche cristalline localisée dans bas du dispositif, d'une hauteur comprise entre 0 et 2 centimètres à partir du bas du tube de cristallisation, est rapidement refroidie. Cette diminution de la température est probablement due aux mouvements convectifs d'air froid. Au fur et à mesure du refroidissement, les gradients thermiques augmentant dans l'air, la vitesse des mouvements de convection naturelle augmente, comme le montre la figure 5-8 :

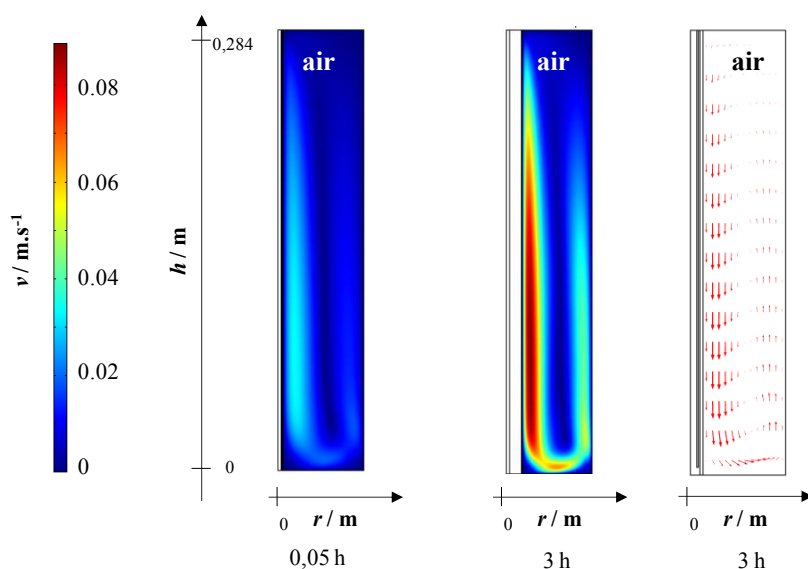
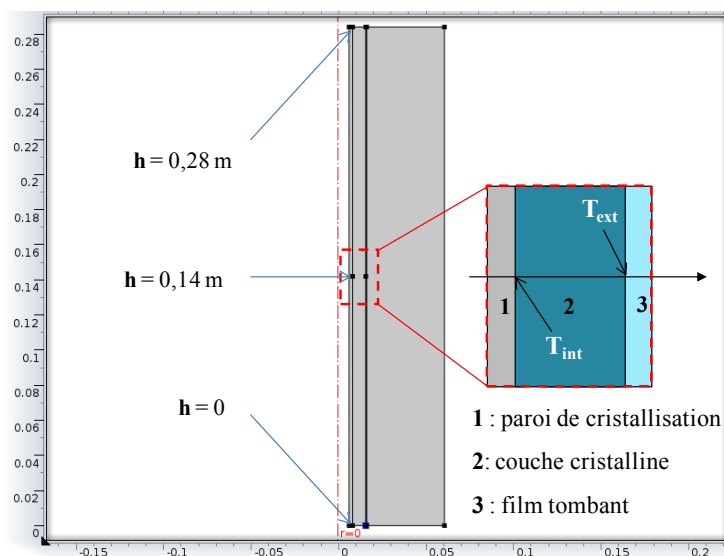


Figure 5-8 : Représentation des profils de vitesse d'écoulement de l'air  $v / m.s^{-1}$  contenu dans le réservoir de cristallisation avec  $h / m$  la hauteur du tube et  $r / m$  distance à l'axe central du tube de cristallisation – gauche : au début de la cristallisation ; milieu : à la fin de la cristallisation ; droite : description des mouvements convectifs de l'air

Les profils de vitesse observés dans l'air montrent qu'il se forme une boucle de recirculation. L'air froid présent dans le bas du dispositif, contribue au rapide refroidissement de la surface de la couche cristalline dans les derniers centimètres du bas du tube de cristallisation.

La figure 5-9 représente les trois positions choisies pour déterminer le gradient thermique à différentes hauteurs du tube de cristallisation.





La figure 5-10 montre l'évolution des gradients de température en ces trois points en fonction de l'épaisseur de la couche cristalline à différents moments de la phase de cristallisation :

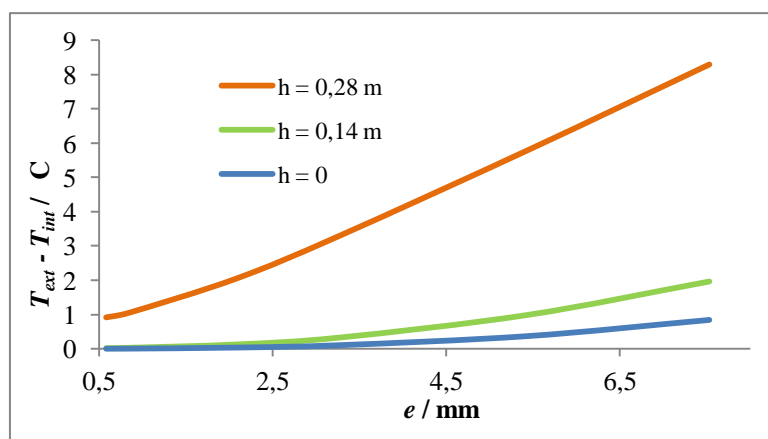


Figure 5-10 : Ecart de température entre les extrémités de la couche cristalline – l'interface film tombant / cristaux :  $T_{ext} / ^\circ C$  et l'interface paroi de cristallisation / cristaux :  $T_{int} / ^\circ C$

Comme le montre la figure 5-10, le gradient thermique dans la couche cristalline augmente avec l'épaisseur de celle-ci. Par ailleurs, cet écart de température augmente aussi avec la hauteur du tube de cristallisation. Dans la partie haute du dispositif, la couche cristalline est réchauffée par l'injection de phase liquide, à  $13^\circ C$ , alors que dans la partie basse, l'air froid contribue au refroidissement des cristaux d'AA.

#### 5.1.4.3 Conclusions

Durant l'étape de cristallisation, la température du fluide caloporteur diminue et l'épaisseur de la couche cristalline augmente alors que l'air et la phase liquide sont à  $13,0^\circ C$ . La modélisation permet de visualiser le gradient thermique évoluant avec l'épaisseur de la couche cristalline, et ceci, à

différentes hauteurs du tube de cristallisation. Il apparaît clairement que la couche cristalline d'AA constitue un frein au transfert thermique.

La simulation numérique montre aussi que la température à la surface des cristaux n'est pas considérablement perturbée par l'introduction de phase liquide. En effet, la température à la surface de la couche cristalline produite dans ce dispositif de la manière suivante :

- dans la partie haute, proche du point d'injection, pour  $h$  compris entre 0,284 et 0,26 m, la température diminue,
- entre  $h = 0,26$  m et  $h = 0,02$  m, la température est relativement constante,
- dans la partie basse, la température décroît.

Ainsi, la température à la surface de la couche cristalline est relativement constante sur 85 % de la hauteur du tube de cristallisation.

### 5.1.5 Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube à ailettes

#### 5.1.5.1 Définition du système étudié et maillage de la géométrie

L'objectif de cette partie est de montrer l'impact des ailettes sur le transfert thermique dans la couche cristalline, qui se comporte comme un isolant. La simulation du transfert de chaleur dans un dispositif doté d'ailettes est effectuée dans les conditions suivantes :

- une couche cristalline formée de 7,53 mm,
- une absence d'écoulement de phase liquide,
- un fluide caloporteur à 4,7 °C,
- un air ambiant à 13 °C.

Ces conditions correspondent à la fin de l'étape de cristallisation, lorsque le gradient thermique dans la couche cristalline est maximal. La figure 5-11 représente la structure du tube de cristallisation à ailettes.

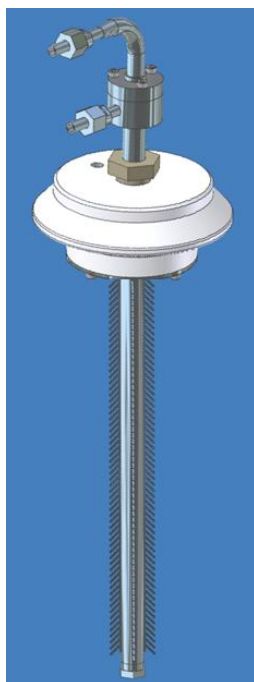


Figure 5-11 : Tube de cristallisation à ailettes

Le système est modélisé en 2D axisymétrique comme dans les calculs qui ont été réalisés précédemment. Une simulation 3D du dispositif dans son intégralité demanderait trop de ressources. Il est donc nécessaire de réduire la géométrie du domaine d'étude à une géométrie élémentaire telle que représentée dans la figure 5-12.

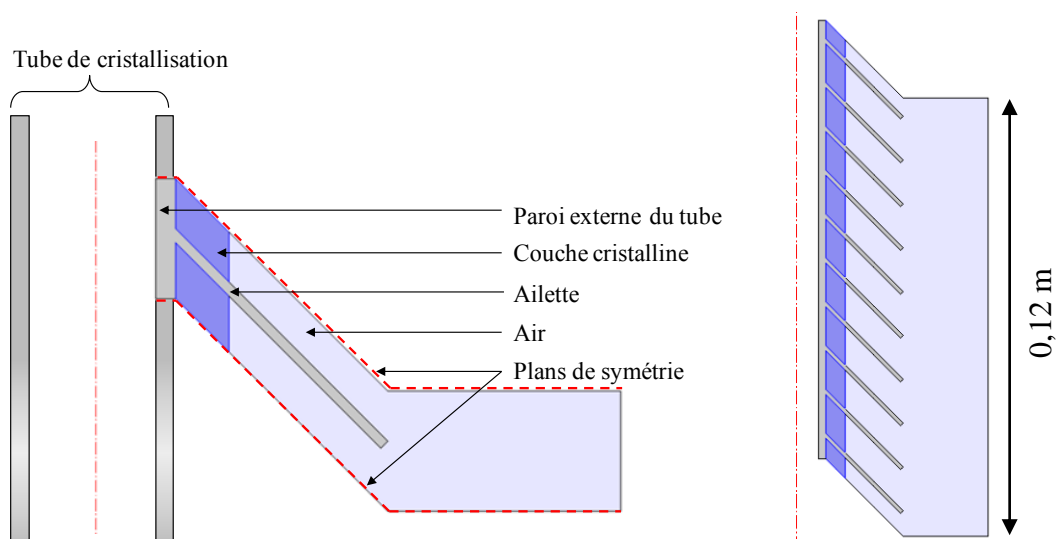


Figure 5-12 : Représentation de la géométrie du système – **gauche** : géométrie élémentaire d'une ailette ; **droite** : répétition du motif élémentaire

Cette géométrie élémentaire est répétée dix fois pour que le calcul réalisé soit représentatif des conditions réelles, même si la hauteur totale du cristalliseur n'est pas modélisée.

Le maillage employé est affiné à proximité des ailettes pour calculer suffisamment précisément les échanges thermiques dans cette zone. Ainsi, le maillage retenu compte environ 68 000 cellules, comme le montre la figure 5-13.

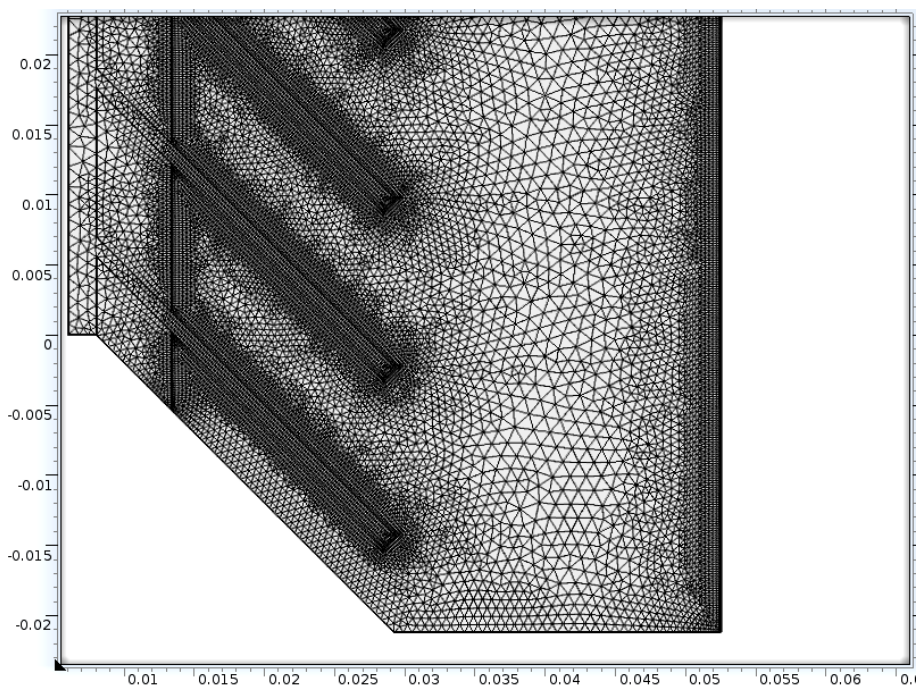


Figure 5-13 : Représentation du maillage utilisé

La modélisation réalisée ici a pour but d'évaluer les gradients thermiques présents au sein de la couche cristalline, sans écoulement de phase liquide et de les comparer à ceux de la configuration sans ailettes. Les résultats obtenus pourront être transposés intégralement aux phénomènes observés pendant la phase de ressuage.

Notons que dans cette simulation, l'écoulement de phase liquide en film à la surface des cristaux n'a pas pu être effectué car :

- le dispositif ne peut être modélisé sur toute la hauteur,
- la phase liquide serait projetée vers l'extérieur, les ailettes entraînant un effet « parapluie ».

#### 5.1.5.2 Gradient de température dans le système.

La figure 5-14 représente les gradients thermiques modélisés dans le dispositif à ailettes dont la température du fluide caloporteur est de 4,7°C et l'air ambiant à 13,0 °C.

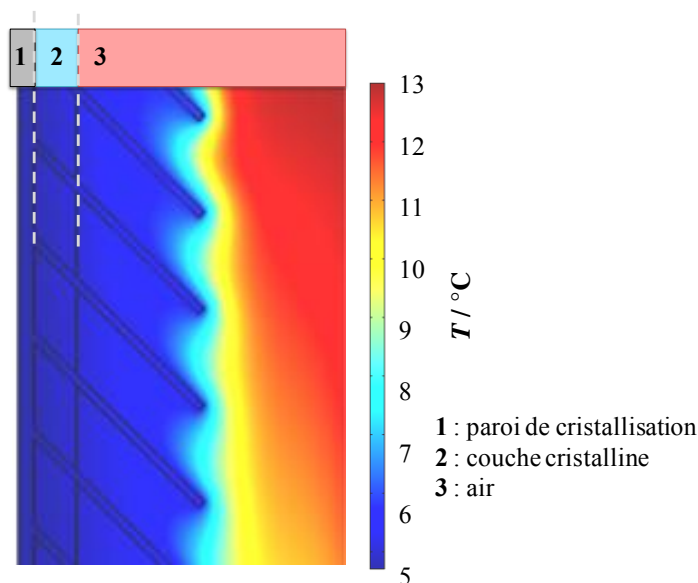


Figure 5-14 : Gradient de température  $T/^\circ\text{C}$  au sein de la couche cristalline d'une épaisseur de 7,5 mm

La modélisation montre que la température de la couche cristalline est constante et que la température du milieu augmente à partir de l'extrémité des ailettes en acier inox, alors que les résultats de la modélisation du transfert thermique avec une surface lisse montre que les gradients de température se situaient dans la couche cristalline.

### 5.1.5.3 Conclusions

La présence d'ailettes sur le tube de cristallisation limite donc les gradients de température au sein de la couche cristalline qui prend la température du fluide caloporteur. L'efficacité du dispositif de cristallisation s'en trouve par conséquent améliorée de façon non négligeable.

Ainsi, la modélisation permet de supposer que lors de l'étape de ressuage, la phase cristalline soit réchauffée bien plus rapidement en présence des ailettes. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux observés lors du ressuage où la production de liquide ressue est 5,6 fois supérieure avec des ailettes que sur tube lisse.

### 5.1.6 **Comparaison entre tube lisse et tube à ailettes**

L'objectif des ailettes est d'améliorer le transfert thermique dans la couche cristalline afin d'augmenter les vitesses de cristallisation et de ressuage. La figure 5-15 compare l'évolution des gradients de température au sein de la couche cristalline, modélisés à partir du tube lisse et à partir du tube avec ailettes.

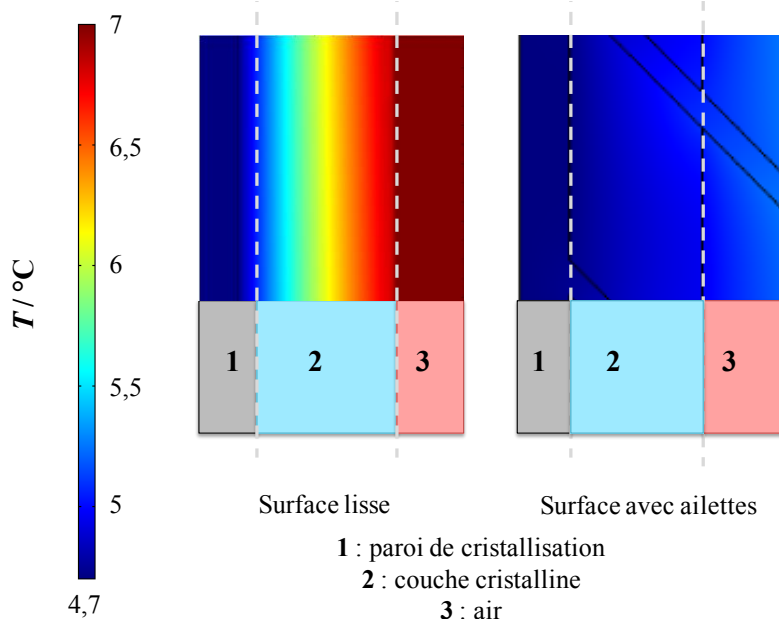


Figure 5-15 : Gradient de température  $T/^\circ\text{C}$  au sein de la couche cristalline d'une épaisseur de 7,5 mm

Pour un même refroidissement du fluide caloporteur à  $4,7^\circ\text{C}$ , la phase solide cristallisée sur surface lisse présente un gradient de température non négligeable, alors que l'AA cristallisé sur une surface avec ailettes ne présente quasiment aucun gradient de température. La figure 5-16 montre l'évolution de ces gradients en fonction de l'épaisseur de la couche cristalline.

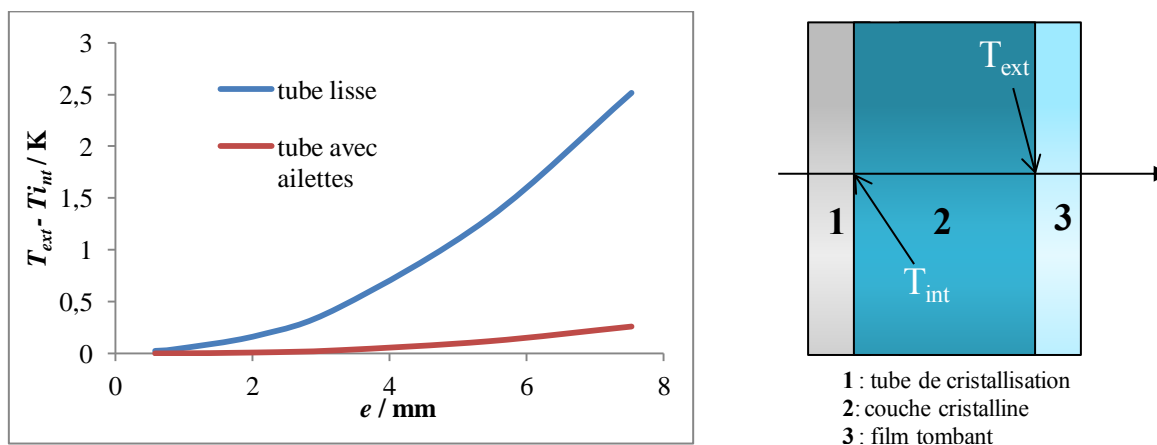


Figure 5-16 : Représentation graphique de l'écart de température entre les extrémités de la couche cristalline – l'interface film tombant / cristaux :  $T_{ext}/^\circ\text{C}$  et l'interface tube / cristaux :  $T_{int}/^\circ\text{C}$

Ainsi, en fin de cristallisation, le gradient thermique obtenu avec ailettes est dix fois inférieur à celui produit sans ailettes. Les ailettes permettent donc d'augmenter considérablement le transfert de chaleur et contrent efficacement l'effet isolant de la couche cristalline d'AA, qui est de nature organique.

La modélisation met parfaitement en évidence l'intérêt et l'importance des surfaces de cristallisation milli-structurées pour améliorer le transfert de chaleur, et donc la conduite du procédé de cristallisation.

## 5.2 Schéma optimal de purification à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristalliseurs fermés avec recyclages

### 5.2.1 Programmation sous Fortran – Ecriture du programme purification

#### 5.2.1.1 Considérations générales

Pour produire un bio-AA glacial contenant moins de 500 ppm (masse) d'AP, un AA brut contenant 6 000 ppm (masse) d'AP est purifié par une succession de cristalliseurs fermés en série. L'objectif de l'étude est de simuler la purification d'un bio-AA brut afin de déterminer le nombre d'étape de cristallisation nécessaires, ainsi que d'évaluer l'impact des différents paramètres sur l'ensemble du procédé, illustré à la figure 5-17. Les fractions riches en impuretés sont retraitées afin d'augmenter le rendement global de la purification.

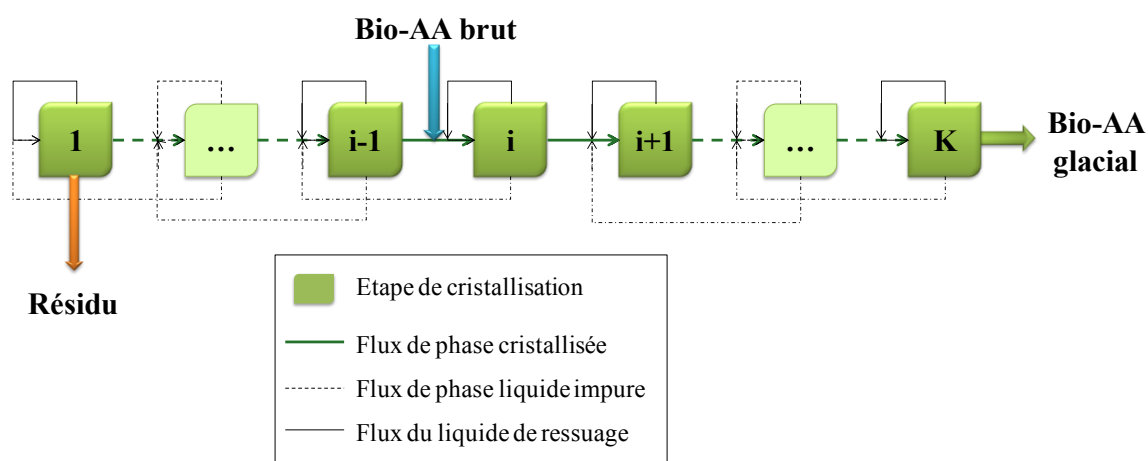


Figure 5-17: Exemple de purification du bio-AA brut par une série de cristalliseurs fermés

Les flux de matière sont recyclés de la manière suivante :

- la phase solide issue du cristalliseur  $i$  alimente le cristalliseur  $i+1$ ,
- le milieu fondu résiduel impur issu du cristalliseur  $i$  est introduit au niveau de l'alimentation du cristalliseur  $i-1$ ,
- le liquide issu du ressuage est dirigé vers l'alimentation du cristalliseur  $i$ .

Il a été montré dans la partie 4.2.2.2 que les autres impuretés présentes dans le bio-AA brut, telles que l'acide acétique, l'anhydride maléique, etc... sont séparées de l'AA avec des efficacités supérieures à celles de l'AP. Ainsi, le facteur limitant dans la purification du bio-AA brut se situe bien au niveau de la séparation AA / AP. La simulation de la purification du bio-AA brut est donc représentée par la séparation AA / AP.

L'objectif du programme purification développé est de déterminer le nombre d'étapes de cristallisation permettant d'atteindre les deux critères de production suivants :

- une teneur en AP inférieure à 500 ppm (masse),

- un rendement global massique proche de 95 %.

### 5.2.1.2 Description des différents éléments du programme

#### a. Tableau C(8;60) de données

L'ensemble du programme purification établi est basé sur un tableau à huit entrées et 60 lignes C (8 ; 60) . Ce tableau correspond à 60 cristalliseurs en série produisant un AA d'une pureté tendant vers 100 %, avec un rendement global proche de 100 %. Notons que l'alimentation en AA brut s'effectue au niveau du cristalliseur n°30. La structure et le contenu du tableau C sont représentés dans la figure 5-18.

	$m_{entrée}$	$\omega_{entrée}$	$m_{liq}$	$\omega_{liq}$	$m_{cristaux}$	$\omega_{cristaux}$	$m_{sw}$	$\omega_{sw}$
i								
1	C (1 ; 1)	C (2 ; 1)	C (3 ; 1)	C (4 ; 1)	C (5 ; 1)	C (6 ; 1)	C (7 ; 1)	C (8 ; 1)
2	C (1 ; 2)	C (2 ; 2)	C (3 ; 2)	C (4 ; 2)	C (5 ; 2)	C (6 ; 2)	C (7 ; 2)	C (8 ; 2)
...	...	...	...	...	...	...	...	...
60	C (1 ; 60)	C (2 ; 60)	C (3 ; 60)	C (4 ; 60)	C (5 ; 60)	C (6 ; 60)	C (7 ; 60)	C (8 ; 60)

Figure 5-18 : Tableau de composition des différentes fractions issues des cristalliseurs placés en série avec :  $m$  / la masse,  $\omega$  / la fraction massique en AP,  $entrée$  / l'alimentation du cristalliseur,  $liq$  / la phase liquide impure riche en AP,  $cristaux$  / les cristaux purifiés et  $sw$  / la phase liquide issue du ressuage

Le tableau C (8 ; 60) regroupe l'ensemble des caractéristiques des flux entrant et sortant de chaque cristalliseur, c'est-à-dire leur masse et leur teneur en AP. Chaque cristalliseur est indexé par un entier  $i$  permettant par la suite, de lier chacun des flux, de la façon décrite dans le paragraphe 5.2.1.1 – Considérations générales.

#### b. Sous-programme cristalliseur

Un sous-programme est un bloc fonctionnel différent du programme principal. Elle fonctionne d'une façon analogue à celle d'une fonction, appelée au cours de l'exécution du programme.

Le sous-programme cristalliseur a pour objectif de calculer les flux de sortie (masse et composition) d'une étape de cristallisation à partir des données suivantes :

- la masse et la composition de l'alimentation,
- le taux de cristallisation et l'efficacité de séparation,



- le taux de ressuage et le rapport des concentrations entre le liquide issu du ressuage et l'alimentation.

La figure 5-19 représente le fonctionnement de ce sous-programme :

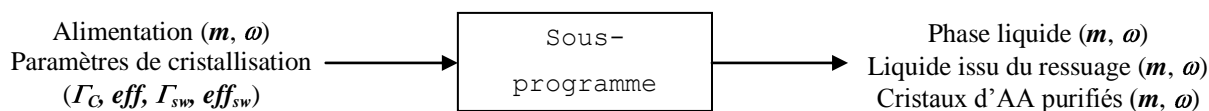


Figure 5-19 : Illustration du fonctionnement du sous-programme « cristallisoir » avec :  $m$  / la masse,  $\omega$  / la fraction massique en AP,  $\Gamma_c$  / le taux de cristallisation,  $eff$  / l'efficacité de séparation d'une étape,  $\Gamma_{sw}$  / le taux de ressuage et  $eff_{sw}$  / le rapport des concentrations entre le liquide issu du ressuage et l'alimentation

Ce sous-programme permet donc de remplir une ligne  $i$  du tableau C à partir des données  $C(i;1)$  et  $C(i;2)$ .

c. Sous-programme iteration

Les données d'entrée et de sortie de chacun des cristallisoirs étant liées entre elles, il est nécessaire de faire converger le système. Ainsi, les valeurs contenues dans le tableau C, tableau contenant les caractéristiques des différents flux de matière, sont calculées à partir du sous-programme « iteration » dont le fonctionnement est le suivant :

1. une boucle d'itération permet de calculer les caractéristiques de l'ensemble des flux entrant,
2. dans une seconde boucle, le sous-programme `cristallisoir` est appelé pour calculer la valeur des flux sortants,
3. une troisième boucle permet de répéter 1000 fois l'ensemble des calculs afin de faire converger les résultats.

La figure 5-20 schématise le fonctionnement du sous-programme `iteration`.

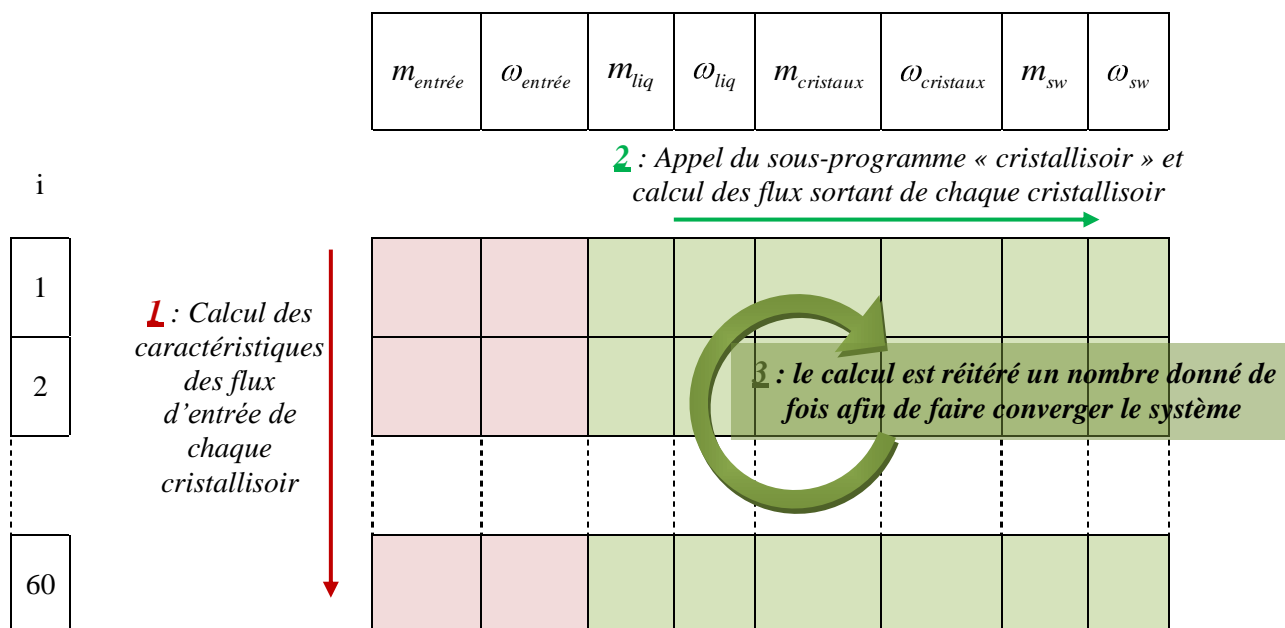


Figure 5-20: Illustration du fonctionnement du sous-programme *iteration* à partir du tableau de composition des différentes fractions issues des cristallisoirs placés en série avec :  $m$  / la masse,  $\omega$  / la fraction massique en AP, *entrée* / l'alimentation du cristallisoir, *liq* / la phase liquide impure riche en AP, *cristaux* / les cristaux purifiés et *sw* / la phase liquide issue du ressuage

*d. Sous-programme elimination*

La purification industrielle de l'AA doit contenir un nombre d'étapes de purification limité. L'objectif du sous-programme *elimination* est de supprimer les étapes de cristallisation inutiles, soit :

- celles qui purifient un AA dont la teneur en AP est inférieure à 500 ppm (masse),
- ou celles qui traitent moins de 5 % de la masse initiale d'AA brut à purifier, soit celles qui permettent d'atteindre un rendement global de purification supérieur à 95 %.

L'évolution de la masse traitée à l'entrée de chaque cristallisoir, ainsi que la quantité d'AP contenu dans les cristaux d'AA sont représentés dans le graphique 5-21.

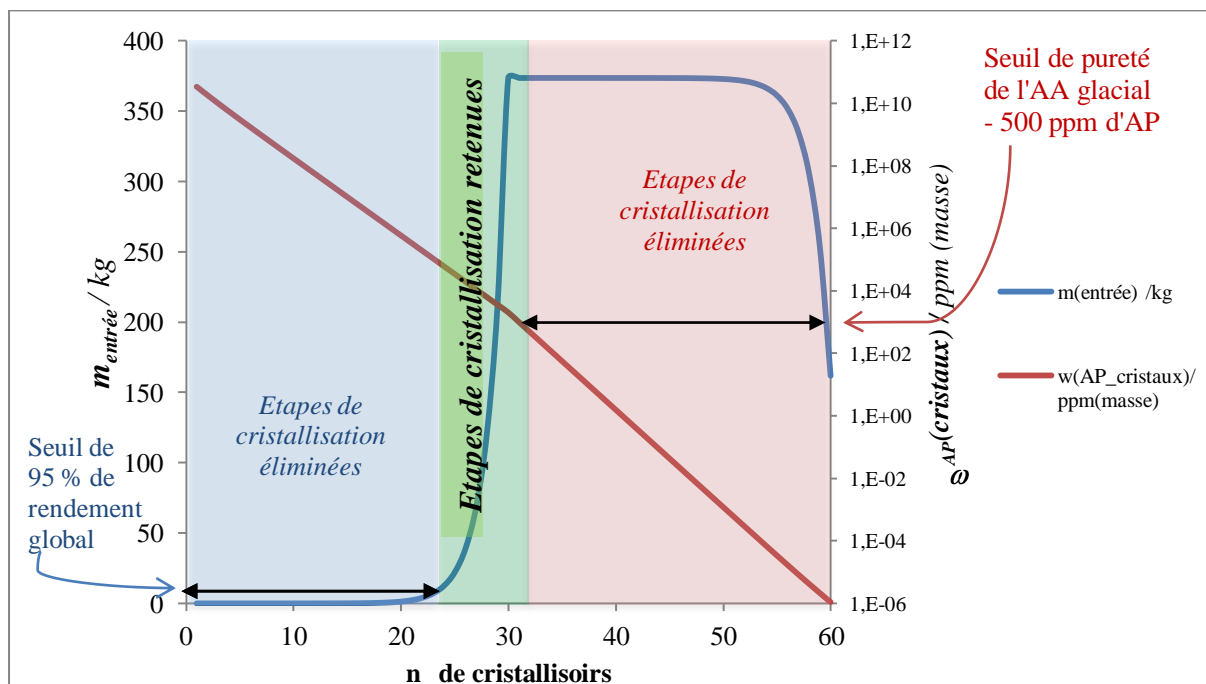


Figure 5-21 : Schématisation du fonctionnement du sous-programme *elimination* à partir d'une simulation de purification de 100 kg d'un AA brut contenant 6000 ppm (masse) d'AP, avec un taux de cristallisation de chaque étape de 65 %, un taux de ressuage de 5 %, une efficacité de purification globale de 0,5 – avec  $m_{\text{entrée}} / \text{kg}$  la masse à l'entrée de chaque cristallisoir ;  $\omega_{\text{AP(cristaux)}} / \text{ppm (masse)}$  la teneur en AP dans les cristaux

Comme le montre la figure 5-21 illustrant un exemple de purification, les cristallisoirs retenus sont compris entre les numéros 24 et 31, soit huit étapes de cristallisation. A l'issue de ce sous-programme, les numéros 24 et 31 constituent les bornes entre lesquelles l'AA brut est purifié. Les valeurs contenues dans le tableau correspondant aux cristallisoirs compris entre 0 et 23 inclus sont alors mises à zéro, tout comme celles des cristallisoirs compris entre les numéros 32 et 60.

e. Sous-programme verification

Le sous-programme « verification » a pour but de vérifier que les résultats proposés par le programme sont cohérents et corrects. Il contrôle les valeurs de pureté de l'AA ainsi que le rendement global du procédé de purification. La solution proposée est considérée incorrecte lorsque :

- elle ne permet pas de produire un AA contenant moins de 500 ppm (masse) d'AP,
- elle contient des cristallisoirs supplémentaires non nécessaires (cf. sous-programme *elimination*),
- le rendement global est insuffisant.

Si le résultat n'est pas correct, de nouvelles bornes dans le tableau C sont définies et l'ensemble du calcul est réitéré.

### 5.2.1.3 Fonctionnement du programme

L'ensemble du programme purification et les interactions entre les différents sous-programmes et le programme principal sont schématisés dans la figure 5-22.

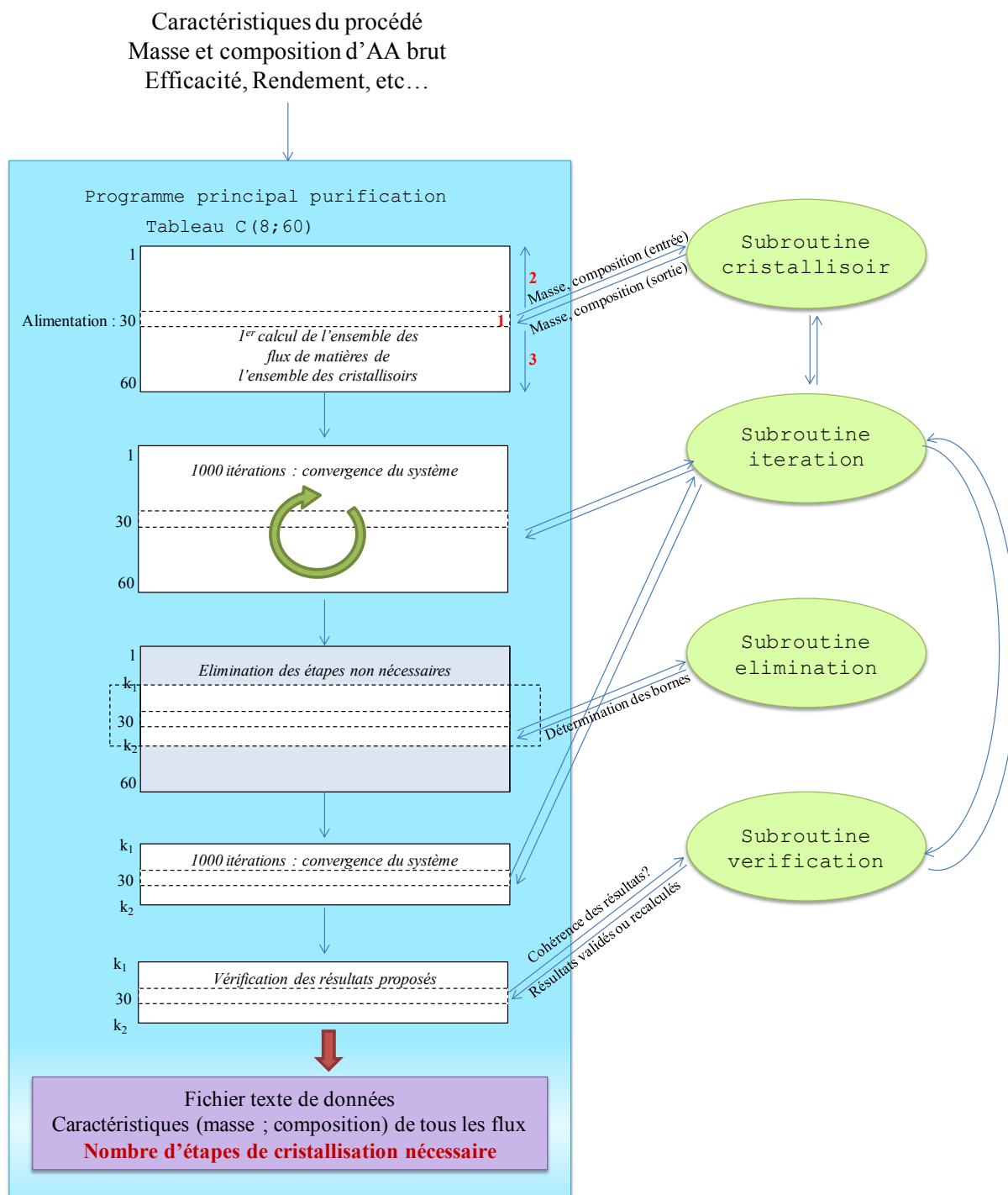


Figure 5-22 : Illustration du fonctionnement du programme purification permettant de connaître le nombre d'étapes de cristallisation nécessaire à la production d'un bio-AA glacial

L'utilisateur entre tout d'abord les données disponibles sur l'alimentation, puis les caractéristiques des étapes de cristallisation et de ressuage. Le programme effectue un premier calcul de l'ensemble des flux de matière, entrant et sortant de chaque cristalliseur, basés sur l'alimentation, notamment par le sous-programme `cristalliseur`. Le procédé est ensuite itéré à 1 000 reprises par le sous-programme `iteration`. Les étapes de cristallisation non nécessaires, c'est-à-dire celles qui purifient un AA contenant moins de 500 ppm (masse) d'AP ou celles qui permettent de dépasser un rendement global de 95 %, sont éliminées par le sous-programme `elimination`. Enfin, les résultats sont contrôlés par le sous-programme `verification` et s'ils sont corrects, sont transmis à l'utilisateur sous forme de données texte, sinon, les calculs sont réitérés.

## 5.2.2 Résultats de la modélisation

### 5.2.2.1 Exemple d'une simulation de la purification d'un acide acrylique brut

La purification de 100 kg d'AA brut contenant 6 000 ppm (masse) d'AP a été modélisée en appliquant les valeurs suivantes des paramètres opératoires, issues des résultats expérimentaux :

- un taux de cristallisation de 65 %,
- une efficacité de cristallisation de 0,50,
- un taux de ressuage de 5 %,
- un rapport de 0,60 entre la fraction massique d'AP contenue dans l'entrée et le liquide issu du ressuage.

Les résultats du programme `purification` montrent que huit cristalliseurs en série sont nécessaires à la production d'un AA glacial contenant 340 ppm (masse) d'AP avec un rendement global de 94,7 %.

L'annexe 4.2 présente les résultats produits par le programme, sous format texte.

La figure 5-23 représente l'ensemble des huit cristalliseurs en série avec recyclage et retraitement des phases impures.

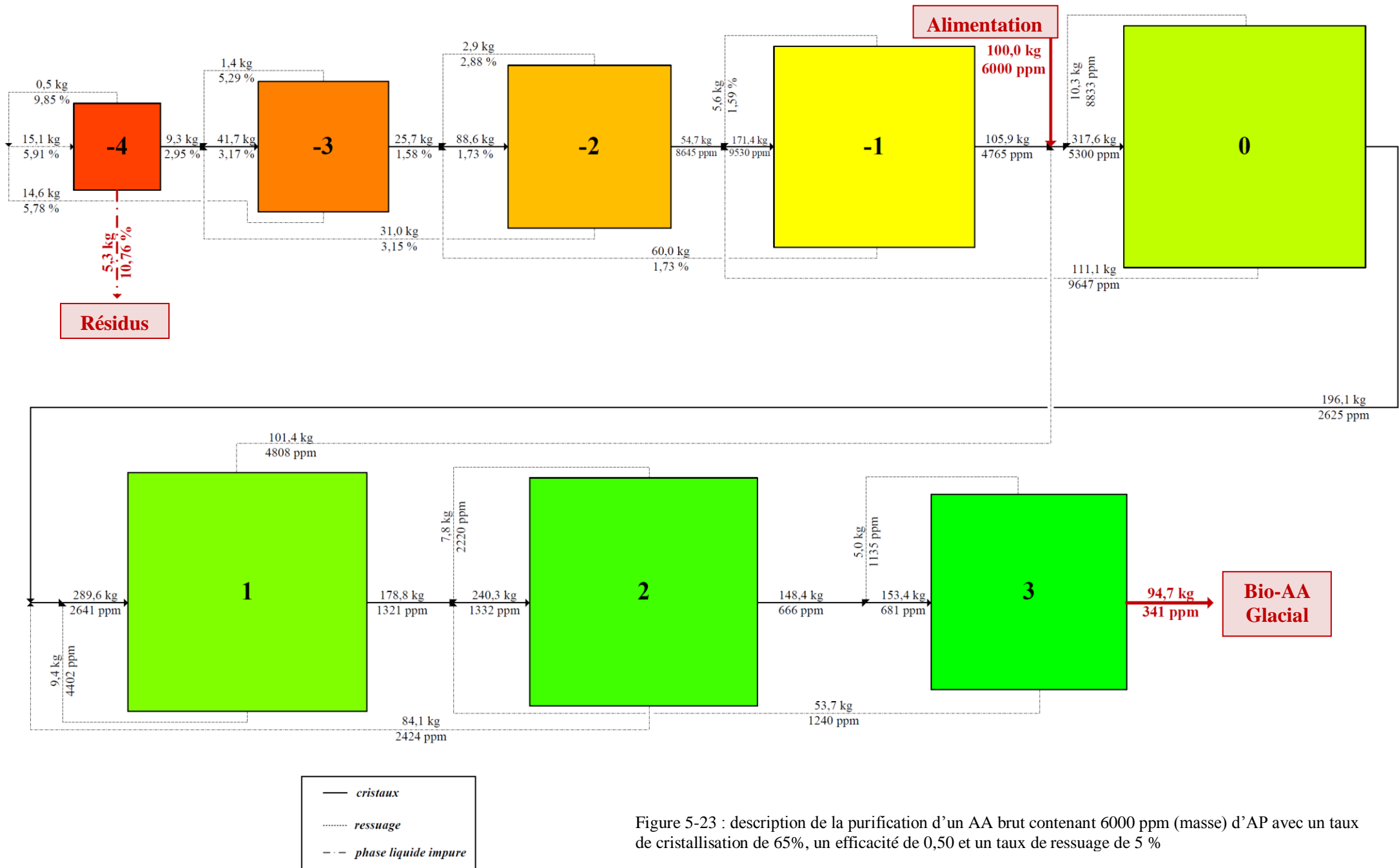


Figure 5-23 : description de la purification d'un AA brut contenant 6000 ppm (masse) d'AP avec un taux de cristallisation de 65%, un efficacité de 0,50 et un taux de ressuage de 5 %

Le diagramme 5-23 montre la faisabilité d'une purification de l'AA par plusieurs étapes de cristallisation successives, selon les couples {efficacité ; rendement} obtenus expérimentalement. L'impact des paramètres opératoires tels que le taux de cristallisation, de ressuage, et l'efficacité du procédé doit être évalué sur le nombre d'étapes de cristallisation et les masses à traiter à l'entrée de chaque cristallisoir.

### 5.2.2.2 Impact du taux de cristallisation et de l'efficacité

#### a. Impact de l'efficacité de séparation

L'impact de l'efficacité de séparation peut être évalué sur les masses des flux de matière à traiter. La figure 5-24 représente l'évolution des masses à l'entrée de chaque cristallisoir, avec l'alimentation globale du procédé au niveau du cristallisoir n°0 :

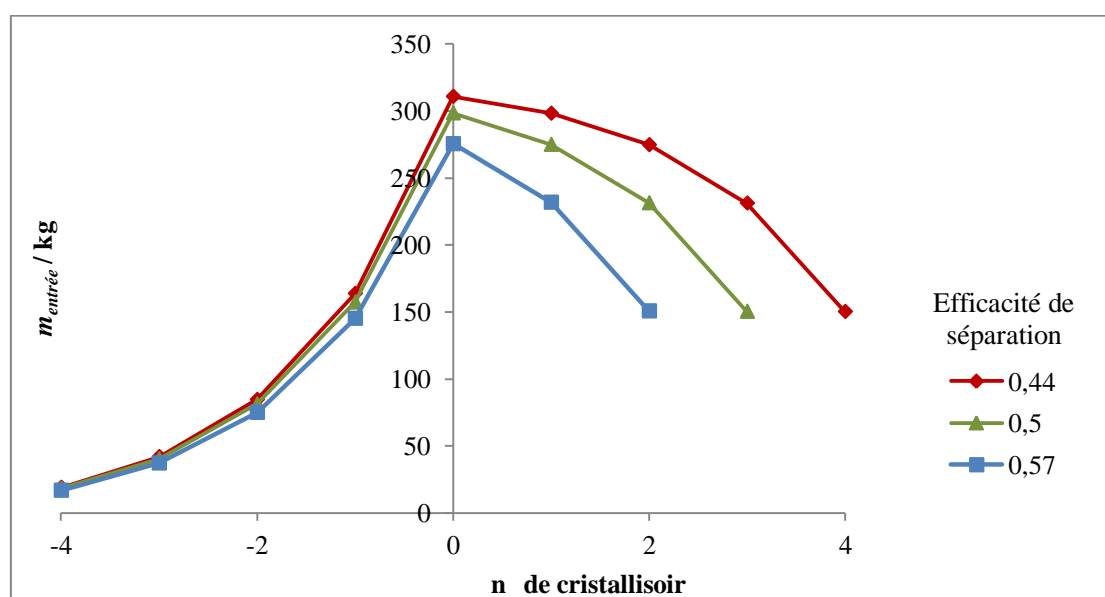


Figure 5-24 : Masse à l'entrée  $m_{entrée}$  / kg de chaque cristallisoir en fonction de l'efficacité de séparation avec l'alimentation au cristallisoir n°0 – calculs établis pour purifier 100 kg de bio-AA brut contenant 6 000 ppm d'AP avec un taux de cristallisation de 65 % et un taux de ressuage nul.

D'après la figure 5-24, il est constaté que le maximum de masse à traiter correspond au cristallisoir recevant l'alimentation du procédé, ce qui est cohérent. Par ailleurs, plus l'efficacité de séparation est faible, plus la masse à purifier dans chaque cristallisoir augmente et plus le nombre d'étapes de cristallisation en aval de l'alimentation augmente. En revanche, le nombre de cristallisoirs en amont reste constant. L'efficacité de cristallisation impacte donc en majorité, les étapes en aval de l'alimentation.

#### b. Impact du taux de cristallisation

L'impact du taux de cristallisation, à efficacité constante et avec un taux de ressuage nul, est illustré par le graphique représenté à la figure 5-25.

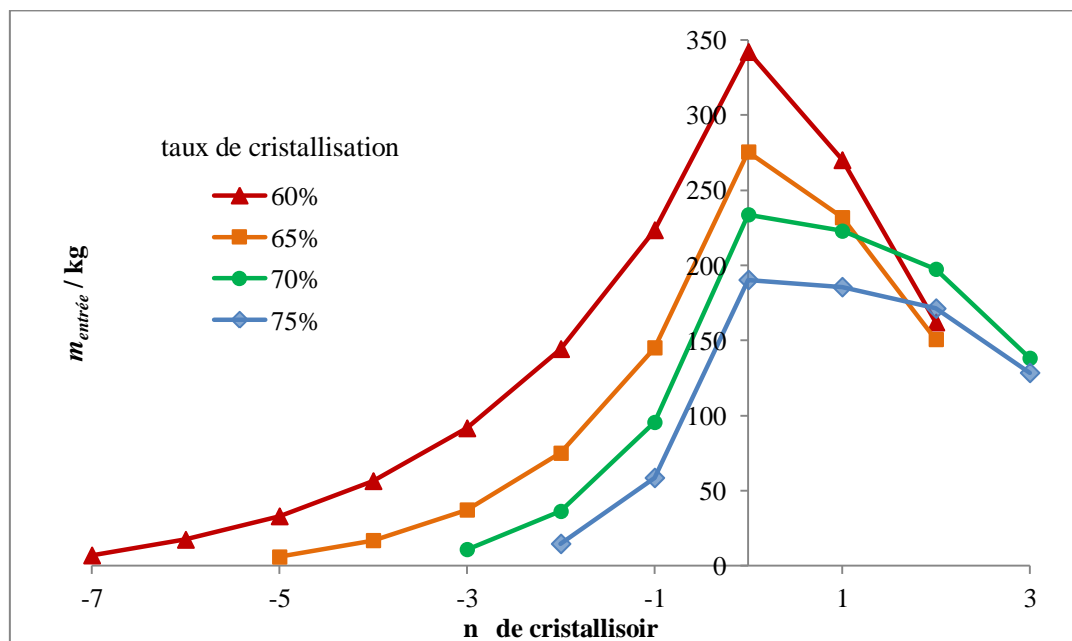


Figure 5-25 : Masse à l'entrée  $m_{\text{entrée}}$  / kg de chaque cristallisoir en fonction du taux de cristallisation avec l'alimentation au cristallisoir n°0 – calculs établis pour purifier 100 kg de bio-AA brut contenant 6000 ppm d'AP avec une efficacité de 0,57

Il est constaté que plus le taux de cristallisation augmente et :

- plus le nombre d'étapes en amont de l'alimentation diminue,
- plus le nombre de cristallisoirs en aval de l'alimentation augmente,
- plus le nombre total de cristallisoirs diminue : 10 étapes pour 60 % et 6 étapes pour 75 %,
- plus les masses à l'entrée des cristallisoirs diminuent, en aval de l'alimentation.

Lorsque le taux de cristallisation est de 60 %, la masse maximale à purifier atteint 340 kg alors que pour un taux de cristallisation de 75 %, la masse maximale à traiter est de 190 kg soit une diminution de 55 %. Le prix des cristallisoirs étant fonction de leur volume, il est plus intéressant, d'un point de vue économique, de travailler avec des cristallisoirs de faible volume.

Augmenter le taux de cristallisation permet de limiter le recyclage des phases impures et donc :

- de diminuer les masses à traiter à l'entrée de chaque cristallisoir,
- d'atteindre plus rapidement le rendement global de purification en limitant le nombre de cristallisoirs en amont de l'alimentation.

En revanche, le nombre d'étapes de cristallisation en aval de l'alimentation augmente avec le taux de cristallisation. La figure 5-26 représente la variation de la fraction massique d'AP dans la phase cristalline en fonction du taux de cristallisation et de l'étape de cristallisation.



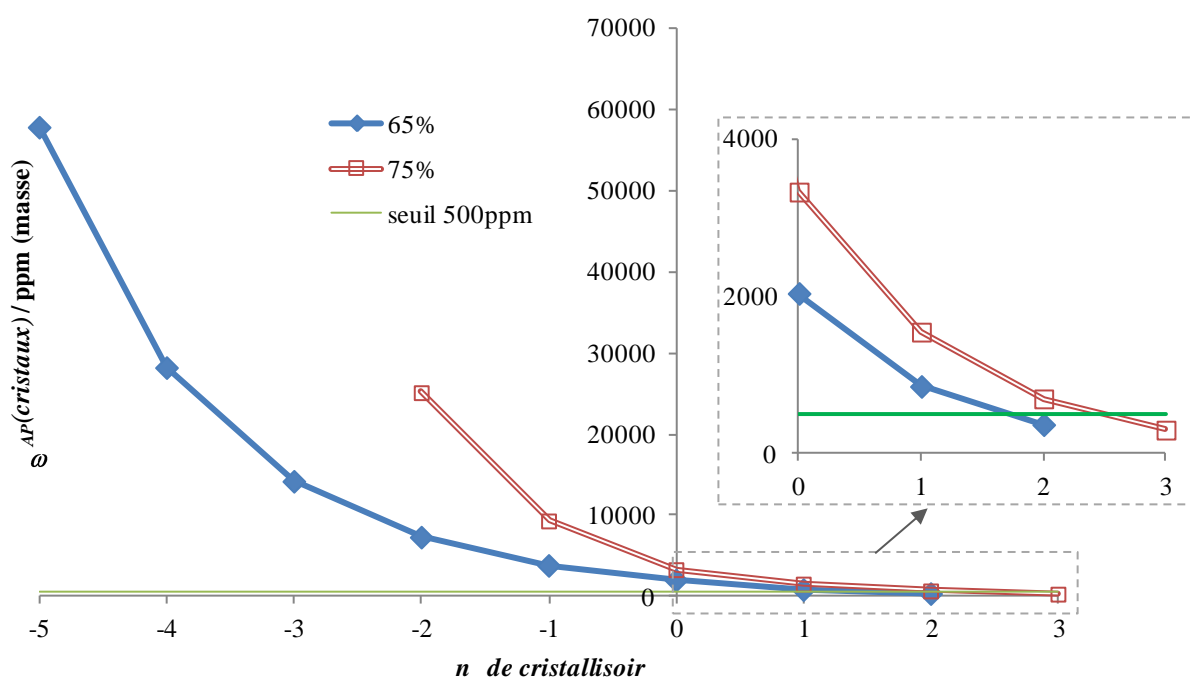


Figure 5-26 : Impact du taux de cristallisation sur la proportion en AP (ppm masse)  $\omega_{AP}(cristaux) / \text{ppm (masse)}$  dans les cristaux à la sortie de chaque cristalliseur avec l'alimentation au cristalliseur n°0 - calculs établis pour purifier un bio-AA brut contenant 6000 ppm d'AP avec une efficacité de 0,57

Ainsi, d'après la figure 5-26 on constate l'inégalité suivante, avec  $i$  la  $i^{\text{ème}}$  étape de cristallisation :

$$\forall i; \omega_{AP}^{cristaux} \left( \left. \begin{array}{c} \curvearrowright \\ 65\% \end{array} \right\} < \omega_{AP}^{cristaux} \left( \left. \begin{array}{c} \curvearrowright \\ 75\% \end{array} \right\} \quad \text{Eq 5-6}$$

Ainsi, pour un même cristalliseur, la fraction massique en AP augmente avec le taux de cristallisation, d'où des étapes supplémentaires en aval de l'alimentation pour atteindre la pureté souhaitée en AA.

c. Impact du rendement et de l'efficacité sur le nombre d'étapes

La figure 5-27 représente l'impact du taux de cristallisation et de l'efficacité sur le nombre d'étapes de cristallisation.

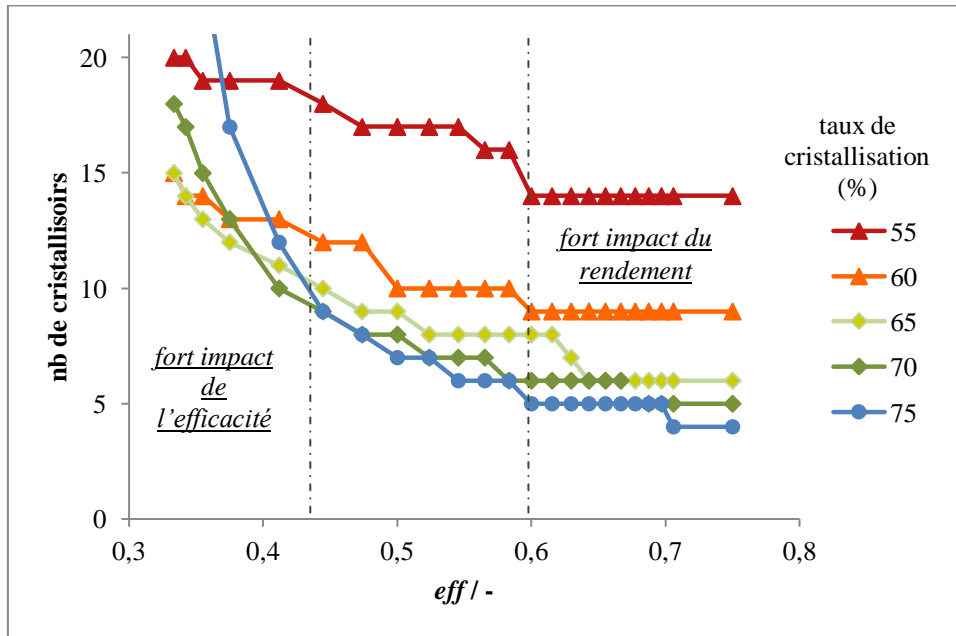


Figure 5-27 : Nombre d'étapes de cristallisation en fonction de l'efficacité  $eff / -$  et du taux de cristallisation

La figure 5-27 permet de décrire les points suivants.

- Le nombre d'étapes de cristallisation augmente fortement avec la diminution de l'efficacité de séparation, à partir d'une efficacité « seuil ». Pour un rendement de 75 %, cette efficacité seuil est d'environ 0,45. Plus l'efficacité de séparation diminue, plus le nombre de cristalliseurs en aval de l'alimentation augmente. Or le nombre d'étapes de purification augmente aussi avec le taux de cristallisation. Ainsi, l'efficacité « seuil », à partir de laquelle le nombre de cristalliseurs croît de façon exponentielle, augmente avec le taux de cristallisation. Pour des faibles efficacités, le nombre d'étapes de cristallisation est fortement impacté par l'efficacité et peu par le rendement.
- Lorsque l'efficacité est supérieure à 0,60, le nombre de cristalliseurs varie peu, à rendement fixé. Ainsi, pour des efficacités élevées, le nombre d'étapes de cristallisation est particulièrement impacté par le rendement et peu par l'efficacité.

Les résultats expérimentaux montrent que les couples {efficacité, rendement} obtenus pour le binaire AA/AP sont représentés dans le tableau 5-2.

$\eta / \%$	$eff / -$
55	0,55 – 0,60
65	0,45 – 0,55
75	0,33 – 0,42

Tableau 5-2 : Résultats expérimentaux obtenus pour la purification du binaire AA/AP : rendement  $\eta / \%$  en fonction de l'efficacité  $eff / -$

Les zones de la figure 5-27 dans lesquelles l'AA est séparé de l'AP sont représentées à la figure 5-28.

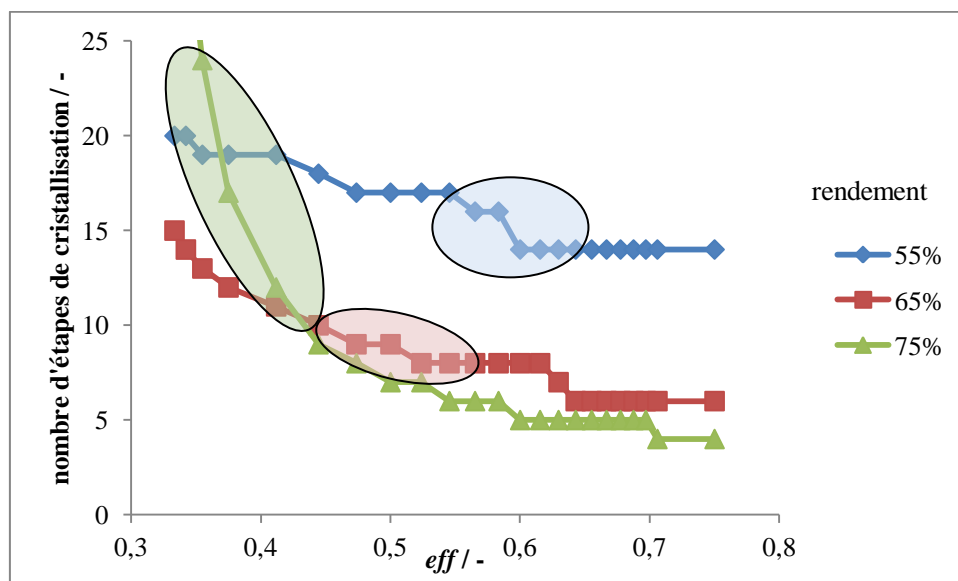


Figure 5-28 : Délimitation des zones déterminées expérimentalement au sein desquelles l'AA est séparé de l'AP. Nombre d'étapes de cristallisation en fonction de l'efficacité  $eff$  / - et du rendement  $\eta$  / %

D'après la figure 5-28, cristalliser avec une efficacité élevée mais avec de faibles rendements ne permet pas de diminuer suffisamment le nombre de cristallisoirs : avec un rendement de 55 %, plus de 15 étapes sont nécessaires. Purifier avec un haut rendement mais avec une efficacité faible ne conduit pas à un nombre minimal de cristallisoirs comme le montrent les résultats obtenus avec 75 % de rendement et 12 étapes.

Des rendements proches de 65 % offrent un bon compromis entre l'efficacité et le rendement. En effet, le nombre minimal d'étapes de cristallisation est de huit, pour une efficacité de 0,55 et des rendements proches de 65 %.

### 5.2.2.3 Variation du nombre d'étapes de cristallisation en fonction du ressuage

L'étape de ressuage permet de renouveler le film de milieu fondu à la surface des cristaux, et donc, d'augmenter l'efficacité du procédé de séparation. L'impact du ressuage sur les masses à purifier à l'entrée de chaque cristallisoir est évalué par le graphique représenté à la figure 5-29.

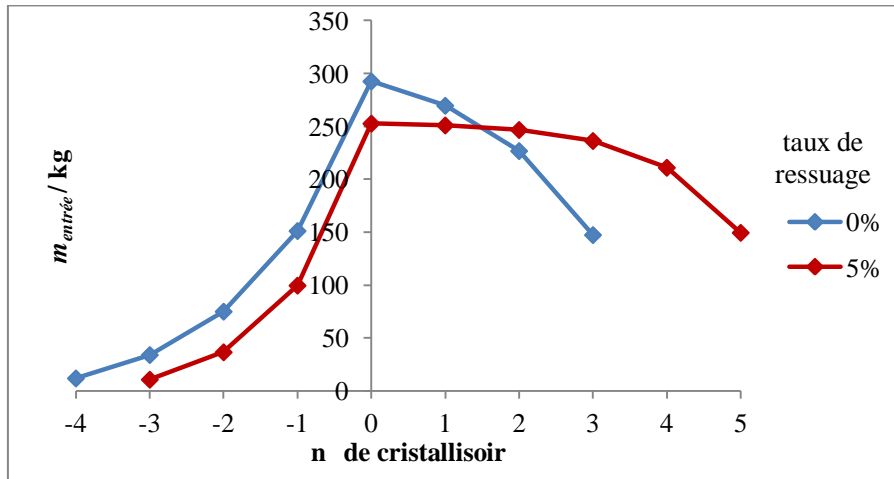


Figure 5-29 : Masse à l'entrée  $m_{entrée} / \text{kg}$  de chaque cristallisoir en fonction du taux de cristallisation avec l'alimentation au cristallisoir n°0 – calculs établis pour purifier 100 kg de bio-AA brut contenant 6000 ppm d'AP avec une efficacité de 0,50

Notons que les autres paramètres tels que le taux de cristallisation et l'efficacité de séparation sont maintenus constants. La figure 5-29 montre comment le taux de ressauge impacte la teneur en AP dans les cristaux issus de chaque cristallisoirs. On peut observer qu'en faisant fondre partiellement une quantité plus importante des cristaux, le nombre d'étapes de cristallisation en amont de l'alimentation diminue, alors que celui en aval augmente.

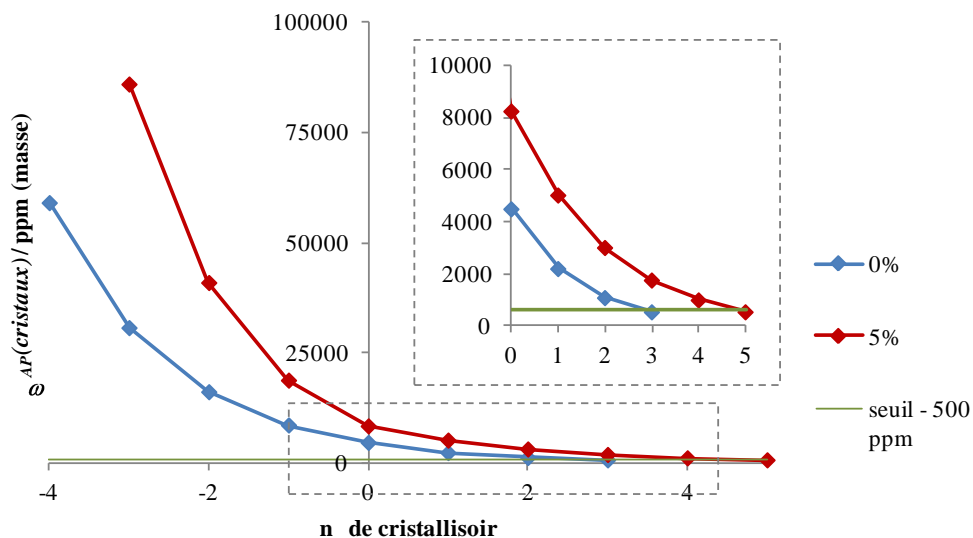


Figure 5-29 : Variation de la fraction massique en AP  $\omega_{AP}(\text{cristaux}) / \text{ppm}$  dans les cristaux à la sortie de chaque cristallisoir avec l'alimentation au cristallisoir n°0 - calculs établis pour purifier un bio-AA brut contenant 6000 ppm d'AP avec une efficacité de 0,57

En augmentant le taux de ressauge, les quantités de phases recyclées impures augmentent. Ainsi, la fraction massique en AP à l'entrée de chaque cristallisoir est plus élevée lorsque le taux de ressauge augmente.

### 5.2.3 Conclusions

L'impact des paramètres opératoires tels que le choix du taux de cristallisation, de l'efficacité du procédé et le taux de ressuage... a été évalué sur le nombre d'étapes nécessaire à la production d'un AA glacial, à la fois en amont et en aval de l'alimentation. Le tableau 5-3 récapitule l'influence de chacun de ces paramètres :

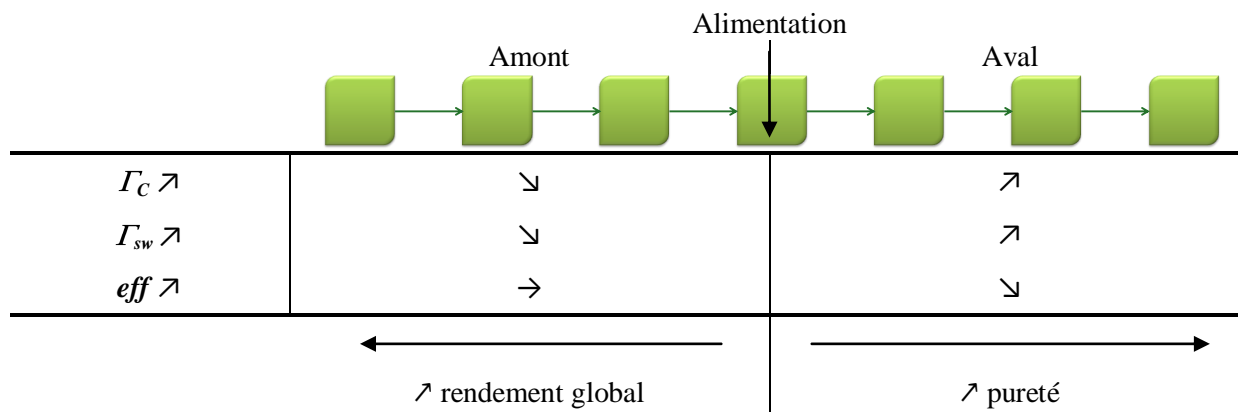


Tableau 5-3 : Influence des différents paramètres sur le nombre d'étapes de cristallisation, en aval et en amont de l'alimentation -  $\Gamma_C$  le taux de cristallisation ;  $\Gamma_{sw}$  le taux de ressuage ;  $eff$  l'efficacité de séparation

Un bon compromis entre l'efficacité et le rendement semble être atteint à 65% de rendement, avec une séparation de 0,50 et un taux de ressuage de 5 % pour lequel le nombre minimal d'étapes de cristallisation est atteint, soit au total huit cristalliseurs.

### 5.3 Conclusions

La modélisation du transfert thermique lors de différentes étapes de la cristallisation en film tombant sous ComSol montre que la disposition du doigt de cristallisation en tube coaxiaux permet de produire des températures homogènes tout le long du tube de cristallisation, même lorsque l'écart de température entre le milieu extérieur et la surface de refroidissement est élevée (jusqu'à 30 °C)

De plus, au cours de la cristallisation, la température à la surface de la couche cristalline reste relativement constante sur 85 % de la hauteur du tube de cristallisation. Le caractère isolant de la couche cristalline a été mis en évidence. En effet, le gradient de température au sein de la couche cristalline est faible mais non nul (maximum d'environ 2,5 °C) lorsque l'écart de température entre le fluide caloporteur et l'extérieur élevé (8,3 °C).

Par ailleurs, il a été démontré que l'utilisation d'ailettes soudées sur la surface du tube de cristallisation permet d'améliorer le transfert thermique. En effet, le gradient thermique au sein de la couche cristalline produite sur surface milli-structurée est quasi-nul (maximum d'environ 0,25 °C).

Le programme purification a permis de modéliser une purification d'un bio-AA brut par des étapes de cristallisation successives, chaque cristalliseur fonctionnant en mode fermé. Il permet de

déterminer le nombre d'étapes de cristallisation nécessaires à la production d'un AA glacial, en fonction des paramètres opératoires. Chacun de ces facteurs impacte directement :

- la quantité d'AP présente dans les fractions entrantes / sortantes de chaque cristalliseur,
- les masses des flux entrant / sortant de chaque étape,
- le nombre total de cristalliseurs.

Il a été montré que le nombre croissant d'étapes de cristallisation en aval de l'alimentation permet d'augmenter la pureté de l'AA produit et de manière complémentaire, le nombre croissant de cristalliseurs en amont de l'alimentation, entraînent une augmentation du rendement global de purification.

Les couples {efficacité ; rendement} de la purification AA / AP, déterminés expérimentalement, ont montré que les rendements proches de 65 % avec une efficacité de 0,50 affichent le meilleur compromis. Ainsi, la faisabilité de la purification d'un AA brut pour la production d'un AA glacial a été démontrée. En effet, huit cristalliseurs en série sont nécessaires, et avec un rendement de 65 % et une efficacité de 0,50 permettent la production d'un AA glacial ( $\omega_{AP} < 500$  ppm masse) à partir d'un AA contenant 6 000 ppm (masse) d'AP.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La cristallisation en milieu fondu permet de purifier avec succès l'acide acrylique bio-sourcé. L'étude thermodynamique du système binaire AA + AP et la détermination du diagramme de phase liquide-solide ont montré la faisabilité de la séparation de l'AA et de l'AP. En effet, de 50,0 % (mol) d'AA à 100,0 % (mol) d'AA, l'acide acrylique cristallise thermodynamiquement de façon pure alors que l'AP reste dans la phase liquide.

Les premiers essais de cristallisation sur paroi froide en mode statique ont montré que :

- l'AA et l'AP peuvent séparés par cristallisation en milieu fondu,
- l'efficacité de séparation diminue avec le rendement,
- l'efficacité de séparation diminue avec la vitesse de refroidissement de la surface de cristallisation,
- la présence d'AP favorise la formation de cavités de taille macroscopiques retenant la phase solide impure et diminuant ainsi l'efficacité de la purification,
- la surfusion, plus importante sur une paroi en verre qu'en acier, est responsable d'une vitesse de cristallisation trop élevée dans les premiers instants et donc, d'une diminution de l'efficacité de séparation.

Afin d'améliorer les transferts de chaleur et de matière, des essais de cristallisation sur paroi froide en mode dynamique ont été réalisés. Les résultats obtenus par cristallisation en film tombant montrent que :

- la couche cristalline formée est homogène et exempte de cavités macroscopiques,
- la durée d'un cycle de purification est réduite à 5 h environ contre 20 h lors des essais en mode statique,
- le procédé est donc intensifié, la productivité est multipliée par 3,9,
- le taux optimal de ressuage est réduit à 3 % de la masse cristalline contre 10 % en mode statique,
- la vitesse optimale de refroidissement de la surface de cristallisation offrant un bon compromis entre une bonne efficacité de séparation et une vitesse de cristallisation intéressante est de  $-2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- la vitesse optimale de réchauffement du tube de cristallisation lors de l'étape de ressuage est de  $5,0 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- la couche cristalline se comporte comme un isolant et constitue donc un obstacle au bon transfert thermique.

Afin d'intensifier encore le transfert de chaleur et donc le procédé, l'étude de la cristallisation sur des surfaces micro/milli-structurées est envisagée. Des protocoles de fabrication et d'optimisation de tubes

micro-rainurés ou présentant des ailettes sont proposés. Les résultats obtenus permettent de conclure que :

- la structuration de la surface permet d'augmenter la surface d'échange de 60 % à 84 %
- la vitesse de cristallisation de l'AA augmente de 62 % dans le cas des rainures et de 70 % dans le cas des ailettes,
- la vitesse de ressuage est multipliée par 1,9 dans le cas des rainures et par 5,6 dans le cas des ailettes,
- le procédé est donc intensifié, la productivité est multipliée par 2,8, par rapport au tube lisse, et par 7,5 par rapport à la cristallisation sur paroi froide en verre en mode statique,
- les ailettes traversent la couche cristalline, ce qui permet d'améliorer de transfert de chaleur tout au long de l'étape de cristallisation et de ressuage, contrairement aux rainures dont l'effet s'atténue avec l'épaisseur de la couche cristalline.

Il serait intéressant de tester de nouvelles surfaces de cristallisation afin de déterminer le type de surface permettant d'obtenir la productivité maximale. En effet, la technologie de certains échangeurs de chaleur pourrait servir de support pour une potentielle application industrielle.

La modélisation du transfert thermique dans le dispositif à film tombant, sur surface lisse et sur surface micro/milli-structurée, apportent des éléments de compréhension importants et montre notamment que les ailettes permettent de diminuer considérablement le gradient thermique dans la couche cristalline. Il serait intéressant de modéliser de façon plus précise le transfert thermique sur l'ensemble du tube de cristallisation à ailettes et de modéliser l'étape de ressuage en mode dynamique.

Dans le but de se rapprocher des conditions industrielles, l'étude de la purification de mélanges complexes d'impuretés contenant, entre autre de l'AA et de l'AP, de l'acide acétique, de l'anhydride maléique, de l'eau et du furfural, est effectuée. La présence d'impuretés supplémentaires impacte la température du liquidus du milieu mais n'entraîne pas de modification sensible de l'efficacité de séparation obtenue lors de la purification du binaire AA + AP. Ainsi les résultats sont transposables à la purification du bio-AA brut. Par ailleurs, chaque impureté testée est séparée avec une efficacité supérieure à celle obtenue avec l'AP. Cependant, il serait particulièrement intéressant de pouvoir purifier directement un bio-AA brut réel par cristallisation en film tombant sur surface micro/milli-structurée.

Enfin, le programme `purification` permet de modéliser la purification d'un bio-AA brut, par plusieurs étapes de cristallisation successives. Pour un rendement de 65 % et une efficacité de séparation de 0,50, huit cristallisoirs fermés sont nécessaires à la production d'un AA glacial à partir d'un bio-AA brut contenant 6 000 ppm (masse) d'AP, et avec un rendement global proche de 95 %.



## NOMENCLATURE

### SYMBOLES LATINS

<i>a</i>	Accélération	$\text{m.s}^{-2}$
<i>a<sub>i</sub></i>	Activité du corps i	-
<i>C<sub>p</sub></i>	Chaleur spécifique du fluide	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
<i>d<sub>a</sub></i>	Distance entre deux ailettes successives	mm
<i>d<sub>T</sub></i>	Diamètre du tube de cristallisation	m
<i>e</i>	Epaisseur de la couche cristalline	m
<i>e'</i>	Epaisseur de la baguette de fixation des ailettes	mm
<i>eff</i>	Efficacité de séparation	-
<i>F</i>	Force	N
<i>g</i>	Accélération de la pesanteur	$\text{m.s}^{-2}$
<i>G<sub>eff</sub></i>	Gain en efficacité	%
<i>H</i>	Résistance thermique par unité d'épaisseur de couche cristalline	$\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
<i>k<sub>eff</sub></i>	Coefficient de distribution	-
<i>L</i>	Longueur du tube de cristallisation	m
<i>l<sub>e</sub></i>	Largeur de la partie inférieure et de la partie supérieure d'une ailette	mm
<i>l<sub>helice</sub></i>	Largeur du plan contenu dans une rainure	mm
<i>L<sub>ai</sub></i>	Longueur de la partie inférieure d'une ailette	mm
<i>L<sub>as</sub></i>	Longueur de la partie supérieure d'une ailette	mm
<i>L<sub>helice</sub></i>	Longueur d'une hélice ou d'une spirale	mm
<i>m</i>	Masse	g ou kg
<i>M</i>	Masse molaire	$\text{g.mol}^{-1}$
<i>n</i>	Quantité de matière	mol
<i>n<sub>ailettes</sub></i>	Nombre total d'ailettes	-
<i>n<sub>c</sub></i>	Nombre total de canaux	-

$n_{fixations}$	Nombre total de supports de fixation des ailettes	-
$n_{hélices}$	Nombre total de spirales ou d'hélices	-
$n_{tours}$	Nombre total de tours d'une spirale	-
$p$	Pas d'une hélice	<b>mm</b>
$P$	Pression	<b>Pa</b>
$q$	Transfert de chaleur	<b>J.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup></b>
$Q_V$	Débit volumique de recirculation de milieu fondu	<b>mL.min<sup>-1</sup></b>
$\dot{Q}$	Flux thermique	<b>J.s<sup>-1</sup></b>
$r$	Profondeur d'une rainure	<b>mm</b>
$r'$	Distance à l'axe central (coordonnées cylindriques)	<b>m ou mm</b>
$R^2$	Coefficient de détermination	-
$S$	Surface	<b>m<sup>2</sup></b>
$t$	Temps	<b>h</b>
$T$	Température	<b>°C ou K</b>
$v$	Vitesse d'écoulement du fluide	<b>m.s<sup>-1</sup></b>
$V$	Volume	<b>m<sup>3</sup> ou L</b>
$v_{Re}$	Vitesse de réchauffement	<b>°C.h<sup>-1</sup></b>
$v_{Rf}$	Vitesse de refroidissement	<b>°C.h<sup>-1</sup></b>
$x$	Fraction molaire	-
$z$	Hauteur (coordonnées cylindriques)	<b>mm</b>

### SYMBOLES GRECS

$\alpha$	Angle	°
$\Gamma_C$	Taux de cristallisation	%
$\Gamma_{sw}$	Taux de ressuage	%
$\eta$	Rendement	-

$\eta_v$	Viscosité	<b>Pa.s</b>
$\lambda$	Conductivité thermique	<b>J.s<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>
$\mu_i$	Potentiel chimique molaire du composé i	<b>J.mol<sup>-1</sup></b>
$\rho$	Masse volumique	<b>kg.m<sup>-3</sup></b>
$\omega$	Fraction massique	-
$\Delta T$	Incertitude sur la température	<b>K ou °C</b>
$\Delta H_{fus}^i$	Enthalpie de fusion du corps i	<b>J.kg<sup>-1</sup> ou J.mol<sup>-1</sup></b>
$\Delta H_{vap}^i$	Enthalpie de vaporisation du corps i	<b>J.kg<sup>-1</sup> ou J.mol<sup>-1</sup></b>

## INDICES

<i>A, B</i>	Composés A et B
<i>Br</i>	Boucle de recirculation
<i>calc</i>	Valeur calculée d'après un modèle
<i>cris</i>	Cristaux obtenus à la fin du cycle de purification
<i>eb</i>	Ebullition
<i>enc</i>	Encombrement
<i>entrée</i>	Entrée du cristalliseur
<i>exp</i>	Valeur expérimentale
<i>ext</i>	Extérieur(e)
<i>f</i>	Final(e)
<i>fixation</i>	Partie du tube de cristallisation supportant les ailettes
<i>fond</i>	Partie constituant le socle ou le fond, du tube de cristallisation
<i>fus</i>	Fusion
<i>i</i>	Initial(e)
<i>int</i>	Interne

---

<i>l</i>	Liquidus
<i>lat</i>	Latéral(e)
<i>liq</i>	Liquide résiduel obtenu à l'issue de l'étape de cristallisation
<i>lisse</i>	Surface de cristallisation lisse
<i>purifié</i>	Composé purifié
<i>prise</i>	Partie du tube de cristallisation lisse perdue par la fixation des ailettes
<i>s</i>	Solide
<i>solide</i>	Phase solide avant ressuage
<i>t = 0</i>	Mélange initial à purifier
<i>tot</i>	Total(e)
<i>tube</i>	Tube de cristallisation (film tombant)
<i>sw</i>	Liquide issu du ressuage (sweating)
<i>V</i>	Volumique
<i>vap</i>	Vaporisation

## ABBREVIATIONS

<i>AA</i>	Acide Acrylique
<i>AcOH</i>	Acide Acétique
<i>AnMal</i>	Anhydride Maléique
<i>AP</i>	Acide Propionique
<i>ATD</i>	Analyse Thermogravimétrique
<i>DSC</i>	Differential Scanning Calorimetry
<i>Furf</i>	Furfural
<i>P</i>	Composé péritectique

## Annexes

<b>1.1</b>	<b>Production de l'acide acrylique d'origine végétale</b> .....	<b>4</b>
1.1.1	Données générales.....	4
1.1.2	De la production actuelle de l'acide acrylique à la voie végétale.....	4
1.1.3	Différences physico-chimiques entre l'acide acrylique et l'acide propionique.....	8
1.1.4	Conclusions .....	10
<b>1.2</b>	<b>La cristallisation à partir des milieux fondus</b> .....	<b>10</b>
1.2.1	Présentation générale .....	10
1.2.2	Avantages de la cristallisation à partir des milieux fondus .....	13
1.2.3	Principe de fonctionnement de la cristallisation sur surface froide .....	15
1.2.4	Paramètres utilisés.....	17
1.2.4.1	Taux de cristallisation .....	18
1.2.4.2	Taux de ressuage .....	18
1.2.4.3	Rendement.....	18
1.2.4.4	Efficacités et coefficient de distribution .....	19
<b>1.3</b>	<b>Procédés récents de cristallisation de l'acide acrylique</b> .....	<b>19</b>
1.3.1	Brevets de Nippon Shokubai (2002).....	19
1.3.2	Brevets de BASF (1998) .....	21
1.3.3	Brevets d'Evonik (2011) .....	22
1.3.4	Brevets de Sulzer (1996) .....	24
1.3.5	Brevets d'Arkema (2011).....	25
1.3.6	Brevets et publications sur la cristallisation en continu de l'acide acrylique .....	27
1.3.7	Conclusions .....	28
<b>2.1</b>	<b>Détermination du diagramme de phases liquide-solide</b> .....	<b>31</b>
2.1.1	Données générales.....	31
2.1.2	Informations disponibles dans la littérature .....	33
2.1.3	Détermination expérimentale de la courbe du liquidus du diagramme de phases liquide-solide du binaire Acide Acrylique + Acide Propionique .....	36
2.1.3.1	Détermination par la méthode analytique .....	36
2.1.3.2	Détermination par la méthode synthétique .....	39
2.1.3.3	Comparaison des résultats obtenus selon les deux méthodes .....	40
2.1.3.4	Construction du diagramme de phases .....	41
2.1.4	Comparaison avec les résultats de Lohmann et al. (1998).....	43
2.1.4.1	Comparaison des points de fusion des corps purs .....	43
2.1.4.2	Comparaison des courbes du liquidus .....	43

2.1.5	Conclusions .....	47
<b>2.2</b>	<b>Premiers essais de purification par cristallisation sur paroi froide en mode statique.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Principe et dispositifs expérimentaux .....	48
2.2.2	Expérimentations .....	50
2.2.2.1	Profils de température appliqués .....	50
2.2.2.2	Conditions expérimentales .....	51
2.2.3	Résultats .....	51
2.2.3.1	Etude de l'étape de cristallisation.....	51
2.2.3.2	Etude de l'étape de ressuage .....	57
2.2.3.3	Limitations du dispositif .....	59
<b>2.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>60</b>
3.1.1	Principes et conception du cristalliseur.....	64
3.1.2	Protocole et conditions opératoires .....	66
3.1.3	Résultats expérimentaux.....	67
3.1.3.1	Analyses chimiques des différentes fractions produites .....	67
3.1.3.2	Impact de la recirculation du milieu fondu sur la température .....	67
3.1.3.3	Couples {efficacité ; rendement} obtenus .....	68
3.1.3.4	Difficultés rencontrées .....	69
3.1.4	Conclusions .....	69
<b>3.2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en film tombant.....</b>	<b>70</b>
3.2.1	Principes et conception du cristalliseur en film tombant .....	70
3.2.1.1	Conception du dispositif expérimental .....	70
3.2.1.2	Conception du distributeur et du tube de cristallisation.....	70
3.2.1.3	Ensemble de l'appareillage expérimental .....	73
3.2.2	Protocole et conditions opératoires .....	75
3.2.2.1	Formation de la couche d'amorçage.....	75
3.2.2.2	Etape de cristallisation et de ressuage.....	75
3.2.2.3	Profil de température d'un cycle de purification .....	76
3.2.3	Résultats expérimentaux.....	76
3.2.3.1	Reproductibilité des résultats .....	76
3.2.3.2	Etude de la couche cristalline .....	77
3.2.3.3	Evaluation de l'efficacité du dispositif .....	81
3.2.3.4	Vitesses de cristallisation et de ressuage.....	86
3.2.3.5	Impact de la fraction massique en l'acide propionique .....	88
3.2.4	Modélisation de la masse cristallisée .....	89

3.2.4.1	Premier modèle établi .....	89
3.2.4.2	Second modèle et variation du coefficient d'échange thermique.....	94
3.2.5	Conclusions .....	97
<b>3.3</b>	<b>Comparaison entre le mode statique et le mode dynamique.....</b>	<b>97</b>
3.3.1	Comparaison des couples { efficacité ; rendement } .....	97
3.3.2	Capacité de production de liquide issu du ressuage.....	98
<b>3.4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>100</b>
<b>4.1</b>	<b>Cristallisation sur surfaces milli/micro-structurées .....</b>	<b>102</b>
4.1.1	Objectifs, fabrication et dimensions caractéristiques.....	102
4.1.1.1	Objectifs et présentation des surfaces milli/micro-structurées.....	102
4.1.1.2	Dimensions caractéristiques et gain de surface par hauteur de tube .....	103
4.1.1.3	Conception du dispositif de cristallisation .....	110
4.1.2	Purification par cristallisation en film tombant sur surface milli/micro-structurée	112
4.1.2.1	Protocole expérimental .....	112
4.1.2.2	Résultats .....	113
4.1.2.3	Comparaison des différents dispositifs .....	120
4.1.3	Conclusion et perspectives .....	122
<b>4.2</b>	<b>Purification d'un bio-AA brut synthétique.....</b>	<b>123</b>
4.2.1	Caractéristiques du bio-AA brut synthétique .....	123
4.2.1.1	Composition chimique .....	123
4.2.1.2	Diagramme de phases des mélanges binaires AA + impuretés.....	124
4.2.2	Purification par cristallisation en film tombant .....	127
4.2.2.1	Protocole expérimental .....	127
4.2.2.2	Méthodes analytiques.....	128
4.2.2.3	Résultats .....	128
4.2.2.4	Conclusion.....	132
4.2.3	Comparaison avec le binaire AA + AP .....	132
<b>4.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>133</b>
<b>5.1</b>	<b>Modélisation du transfert de chaleur dans la cristallisation en film tombant .....</b>	<b>135</b>
5.1.1	Contexte de l'étude et description des conditions opératoires .....	135
5.1.2	Modèles mathématiques utilisés .....	136
5.1.3	Transfert de chaleur dans le tube de cristallisation .....	138
5.1.4	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube lisse.....	140
5.1.4.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	140
5.1.4.2	Gradient de température dans le système.....	141

5.1.4.3	Conclusions .....	144
5.1.5	Transfert de chaleur dans la couche cristalline avec le tube à ailettes .....	145
5.1.5.1	Définition du système étudié et maillage de la géométrie .....	145
5.1.5.2	Gradient de température dans le système.....	147
5.1.5.3	Conclusions .....	148
5.1.6	Comparaison entre tube lisse et tube à ailettes .....	148
<b>5.2</b>	<b>Schéma optimal de purification à l'échelle industrielle par simulation d'une succession de cristalliseurs fermés avec recyclages .....</b>	<b>150</b>
5.2.1	Programmation sous Fortran – Ecriture du programme purification.....	150
5.2.1.1	Considérations générales.....	150
5.2.1.2	Description des différents éléments du programme .....	151
5.2.1.3	Fonctionnement du programme.....	155
5.2.2	Résultats de la modélisation .....	156
5.2.2.1	Exemple d'une simulation de la purification d'un acide acrylique brut.....	156
5.2.2.2	Impact du taux de cristallisation et de l'efficacité.....	158
5.2.2.3	Variation du nombre d'étapes de cristallisation en fonction du ressuage.....	162
5.2.3	Conclusions .....	164
<b>5.3</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>164</b>
<b>1</b>	<b>Résultats obtenus par cristallisation sur paroi froide en mode statique dans un cristalliseur tube-calandre .....</b>	<b>172</b>
1.2	Cristallisation en mode statique sur une paroi en acier .....	173
<b>2</b>	<b>Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique .....</b>	<b>174</b>
2.1	Dessin technique du cristalliseur monotube.....	174
2.2	Résultats obtenus en mode dynamique en cristalliseur monotube en acier .....	175
2.3	Dessin technique du distributeur – cristallisation en film tombant.....	176
2.4	Dessin technique du couvercle + distributeur – cristallisation en film tombant ....	177
2.5	Résultats obtenus en film tombant sur surface lisse .....	178
<b>3</b>	<b>Cristallisation sur surface micro- et milli-structurées et purification de mélange complexes .....</b>	<b>183</b>
3.1	Dessin technique du dispositif modifié - flexible et modulaire .....	183
3.2	Dessin technique du dispositif à ailettes .....	184
3.3	Résultats obtenus par cristallisation sur surfaces micro/milli-structurées .....	185
3.4	Résultats obtenus lors de la purification de mélanges complexes - cristallisation sur surfaces milli-structurées .....	187



3.5	Points de la courbe de liquidus des équilibres liquide-solide issus de la littérature	189
3.5.1.1	Binaire acide acrylique (AA) + eau .....	189
3.5.1.2	Binaire acide acrylique (AA) + acide acétique (AcOH).....	189
3.5.1.3	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide acétique (AcOH).....	190
3.5.1.4	Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide propionique (AP) .....	191
<b>4</b>	<b>Modélisation de l'ensemble du procédé de purification .....</b>	<b>192</b>
4.1	Code du programme purification .....	192
4.2	Exemple de simulation obtenue par le programme purification.....	196



# 1 Résultats obtenus par cristallisation sur paroi froide en mode statique dans un cristalliseur tube-calandre

## 1.1 Cristallisation en mode statique sur une paroi en verre

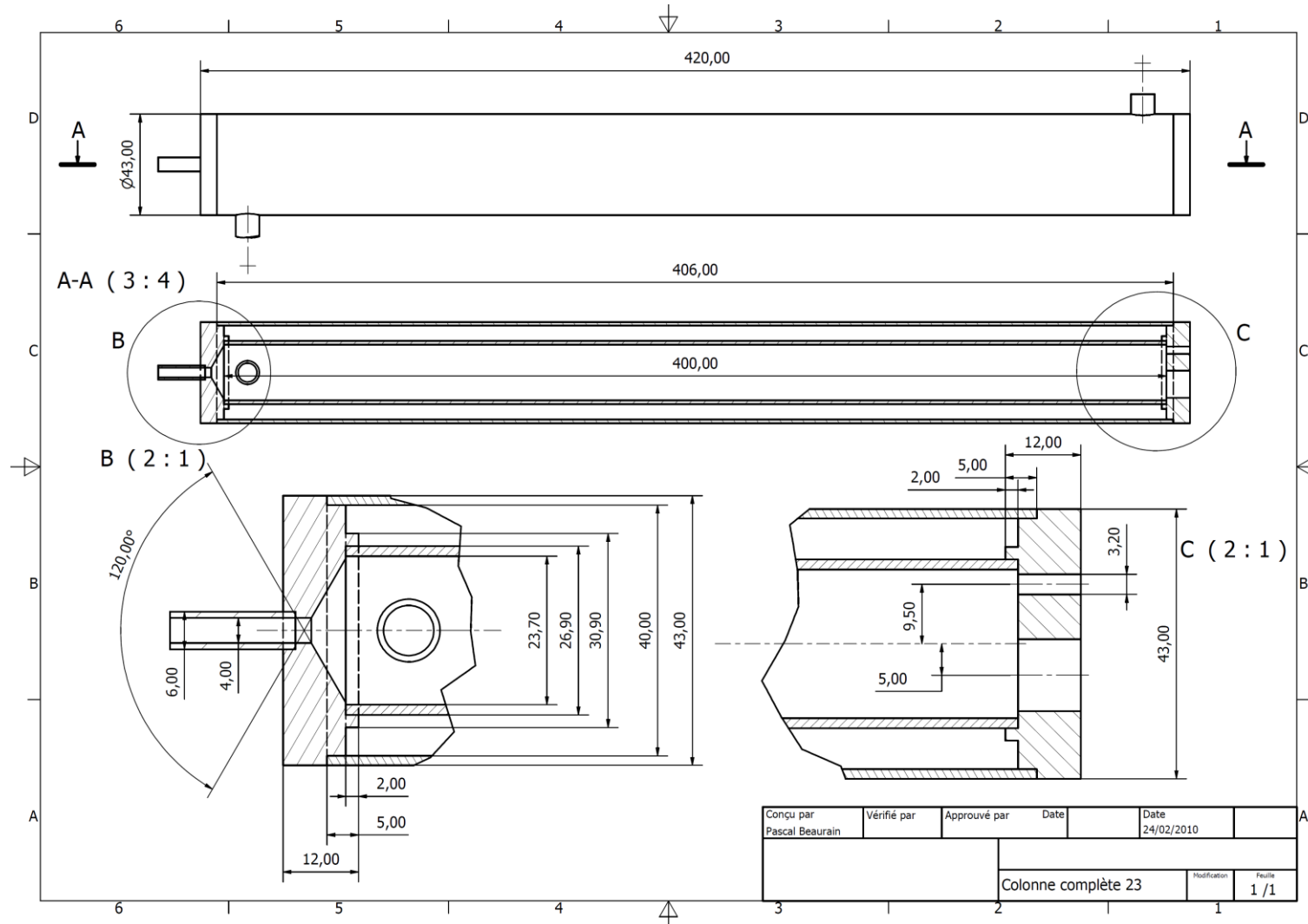
$T_{i=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_c / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_s / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$x_{t=0}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{liq} / \text{g}$	$x_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sw} / \text{g}$	$x_{sw}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sol} / \text{g}$	$x_{sol}^{AP} / \text{ppm mol}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_c / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	$Eff$	$\eta$ (%)
13,00	10,40	-0,50	<b>18</b>	0,27	<b>6</b>	195,11	9 650	22,03	30 000	20,98	11 800	146,86	6 500	<b>24</b>	86,0	12,5	<b>0,32</b>	<b>75,5</b>
13,00	11,90	-0,20	<b>30</b>	0,18	<b>4</b>	158,40	7 900	50,35	16 600	5,77	7 500	101,75	2 900	<b>34</b>	67,9	5,4	<b>0,63</b>	<b>64,6</b>
13,00	11,55	-1,50	<b>18</b>	0,30	<b>6</b>	195,10	5 970	55,60	9 150	11,01	8 250	126,93	2 800	<b>24</b>	70,7	8,0	<b>0,53</b>	<b>65,3</b>
12,60	12,30	-0,03	<b>24</b>	1,00	<b>3</b>	189,87	5 900	102,54	9 800	10,49	5 230	76,58	1 960	<b>27</b>	44,6	12,0	<b>0,67</b>	<b>39,4</b>
13,00	11,40	-0,90	<b>18</b>	0,70	<b>3</b>	195,02	5 900	64,00	12 040	30,42	5 350	98,61	2 410	<b>21</b>	66,2	23,6	<b>0,59</b>	<b>50,7</b>
12,50	12,00	-0,06	<b>27</b>	0,70	<b>3</b>	189,80	6 450	55,60	15 400	9,86	9 300	121,48	2 550	<b>30</b>	69,2	7,5	<b>0,60</b>	<b>64,2</b>
12,80	12,00	-0,07	<b>24</b>	<b>Pas d'amorçage → Pas de formations de cristaux (dû à la surfusion sur le verre)</b>														

## 1.2 Cristallisation en mode statique sur une paroi en acier

$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_c / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_s / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$x_{t=0}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{liq} / \text{g}$	$x_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sw} / \text{g}$	$x_{sw}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sol} / \text{g}$	$x_{sol}^{AP} / \text{ppm mol}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	<i>Eff</i>	$\eta$ (%)
12,70	11,90	-0,20	<b>20</b>	0,20	<b>10</b>	188,82	5 750	27,27	15 000	30,42	7 960	124,83	2 650	<b>30</b>	82,2	19,6	<b>0,54</b>	<b>66,3</b>
12,90	11,30	-0,68	<b>48</b>	0,90	<b>3,0</b>	200,30	6 760	69,19	11 450	20,97	7 350	115,02	2 660	<b>51</b>	67,9	15,4	<b>0,61</b>	<b>57,7</b>
12,90	11,15	-0,70	<b>18,5</b>	0,60	<b>3,5</b>	198,30	5 960	73,50	11 300	21,30	4 800	102,00	2 350	<b>20</b>	62,2	17,3	<b>0,61</b>	<b>51,6</b>
12,90	11,15	-0,70	<b>18,5</b>	0,60	<b>2,5</b>	196,90	5 960	76,50	10 940	13,20	5 850	106,00	2 410	<b>20</b>	60,5	11,1	<b>0,60</b>	<b>54,0</b>

## 2 Cristallisation sur paroi froide en mode dynamique

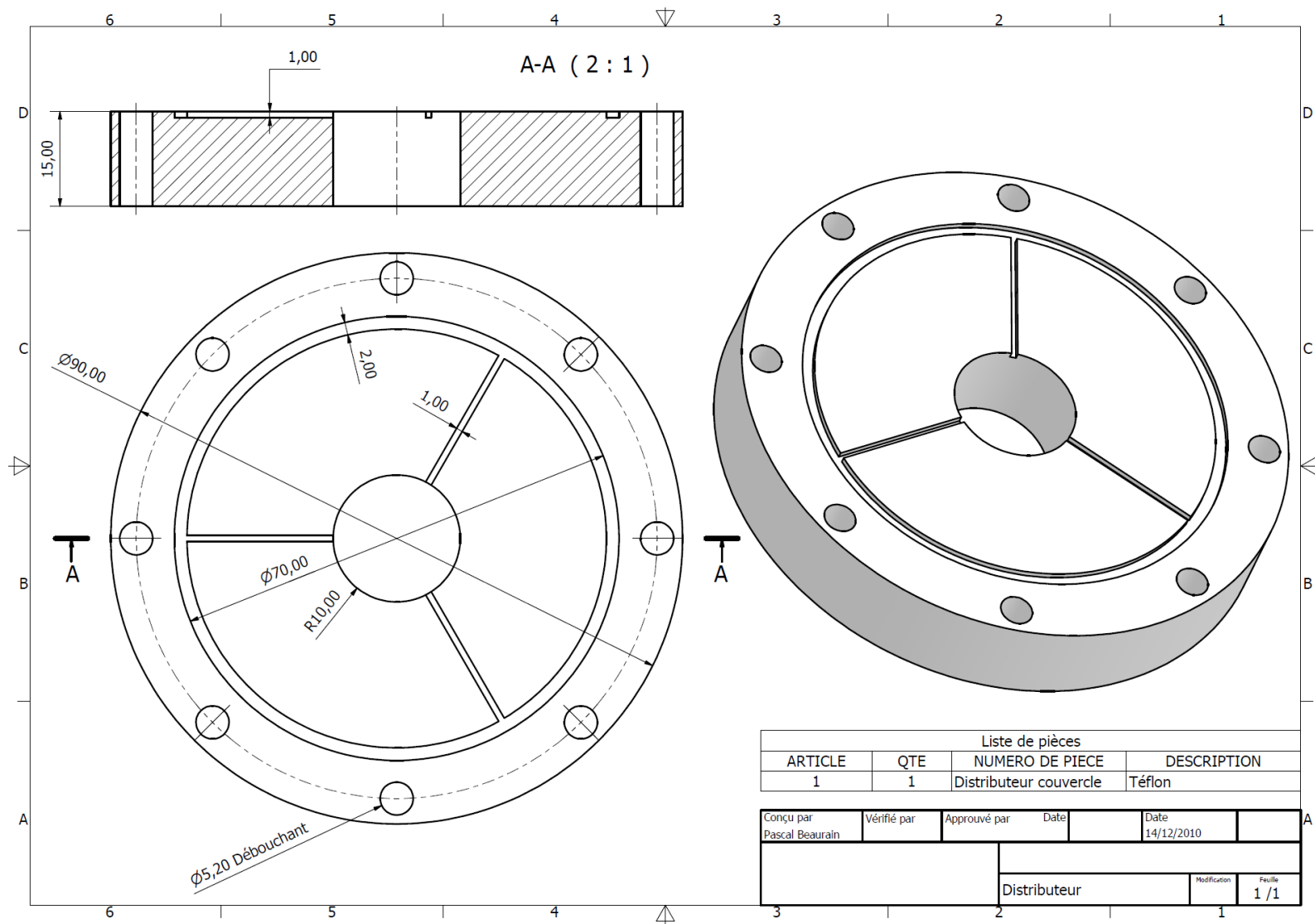
### 2.1 Dessin technique du cristallisateur monotube



## 2.2 Résultats obtenus en mode dynamique en cristalliseur monotube en acier

$Q / \text{mL.h}^{-1}$	$T_{i=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{liq} / \text{g}$	$\omega_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sw} / \text{g}$	$\omega_{sw}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sol} / \text{g}$	$\omega_{sol}^{AP} / \text{ppm mol}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	$Eff$	$\eta$ (%)
10,3	12,40	10,50	-1,20	<b>18</b>															
<b>Pas de cristallisation</b>																			
10,3	12,40	9,50	-1,20	<b>18</b>															
<b>Pas de cristallisation</b>																			
10,3	12,40	8,50	-1,20	<b>18</b>	0,60	<b>2,5</b>	200,05	6 160	87,05	10 047	11,94	6 330	100,05	2 820	<b>20,5</b>	55,6	10,7	<b>0,54</b>	<b>50,2</b>
10,3	12,40	7,50	-1,20	<b>18</b>															
<b>Evacuation de la phase liquide obstruée – Bouchage</b>																			
7,5	12,40	9,50	-1,20	<b>18</b>	0,60	<b>2,5</b>	192,40	6 130	80,51	10 543	11,99	5 960	98,90	2 620	<b>20,5</b>	57,3	10,9	<b>0,57</b>	<b>51,6</b>
7,5	12,40	9,20	-1,20	<b>18</b>	0,60	<b>2,5</b>	199,10	5 980	81,56	10 404	9,84	5 940	106,62	2 660	<b>20,5</b>	58,2	8,5	<b>0,56</b>	<b>53,7</b>
7,5	12,40	8,50	-1,20	<b>18</b>															
<b>Evacuation de la phase liquide obstruée – Bouchage</b>																			
4,5	12,40	9,00	-1,20	<b>18</b>															
<b>Evacuation de la phase liquide obstruée – Bouchage</b>																			
4,5	12,60	10,00	-1,20	<b>18</b>	0,60	<b>2,5</b>	197,87	6 270	87,07	10 179	12,92	6 130	96,90	2 840	<b>20,5</b>	55,1	11,9	<b>0,55</b>	<b>49,1</b>

2.3 Dessin technique du distributeur – cristallisation en film tombant

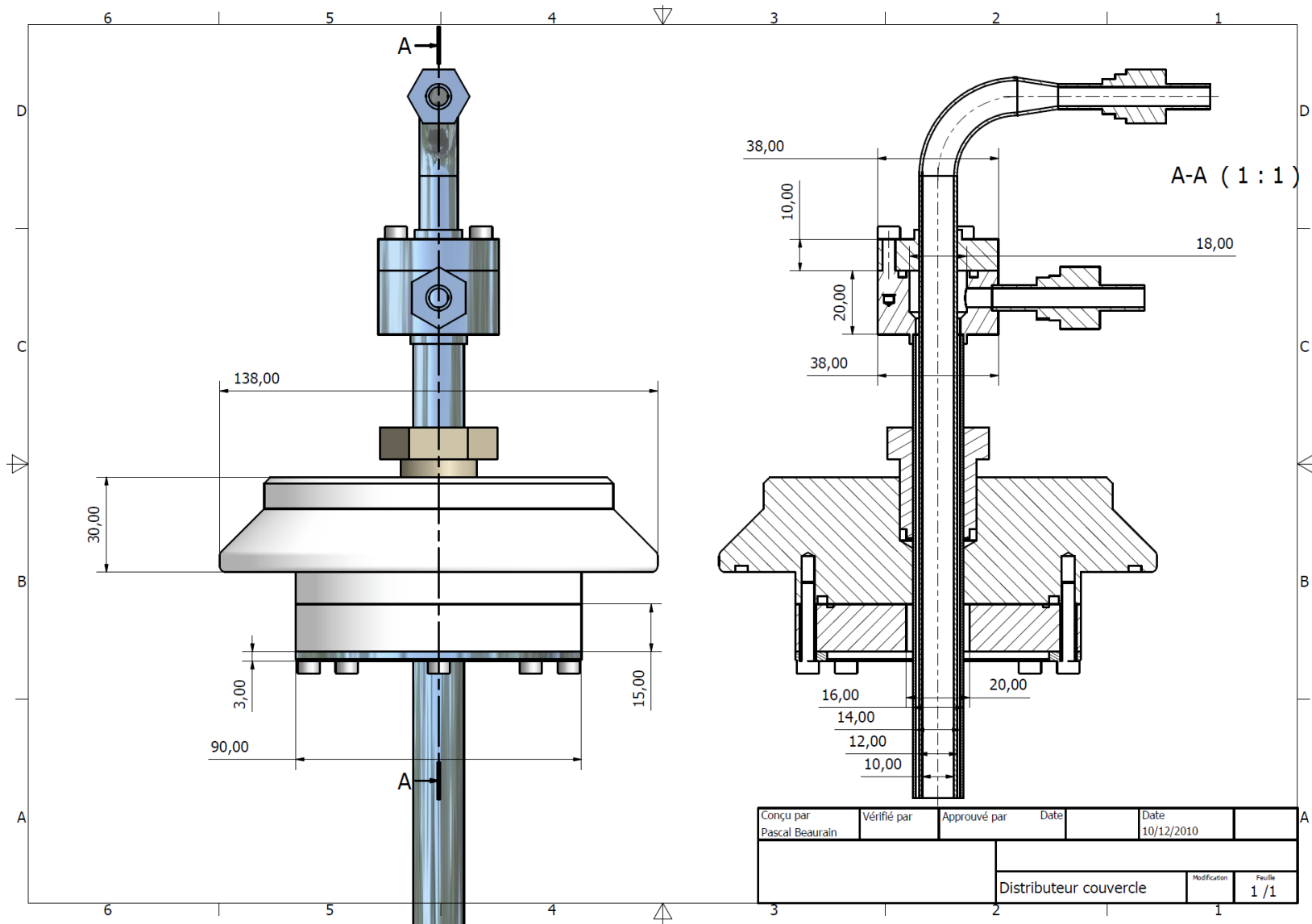


Liste de pièces			
ARTICLE	QTE	NUMERO DE PIECE	DESCRIPTION
1	1	Distributeur couvercle	Téflon

Conçu par Pascal Beaurain	Vérifié par	Approuvé par	Date	Date	
				14/12/2010	
			Distributeur	Modification	Feuille 1 / 1

2.4 Dessin technique du couvercle + distributeur – cristallisation en film tombant





## 2.5 Résultats obtenus en film tombant sur surface lisse

$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{liq} / \text{g}$	$\omega_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sw} / \text{g}$	$\omega_{sw}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sol} / \text{g}$	$\omega_{sol}^{AP} / \text{ppm mol}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	$Eff$	$\eta$ (%)
8,50	-2,50	-4,00	<b>3</b>	5,00	<b>0,68</b>	261,16	5 940	60,67	12 655	5,14	17 660	192,05	3 845	<b>1,2</b>	75,5	2,6	<b>0,35</b>	<b>73,7</b>
11,00	-1,00	-10,00	<b>1,2</b>	5,00	<b>0,68</b>	260,89	6 000	110,34	9 510	3,67	16 145	152,14	3 280	<b>1,2</b>	59,7	2,4	<b>0,45</b>	<b>58,5</b>
11,90	10,30	-0,32	<b>15</b>	1,00	<b>10</b>	325,81	6 350	150,41	9 455	12,23	10 230	161,67	2 373	<b>25</b>	53,4	7,0	<b>0,63</b>	<b>49,8</b>
11,90	9,90	-0,35	<b>16</b>	1,00	<b>4</b>	295,28	5 970	160,49	9 630	3,81	9 352	160,75	2 600	<b>20</b>	55,7	2,3	<b>0,56</b>	<b>54,6</b>
11,90	9,50	-0,32	<b>18</b>	1,00	<b>3</b>	300,52	5 770	136,25	8 930	4,02	10 270	156,62	2 690	<b>21</b>	53,5	2,5	<b>0,53</b>	<b>52,3</b>
11,90	8,00	-0,39	<b>16</b>	1,47	<b>4</b>	296,08	5 990	123,52	10 040	5,41	9 590	159,59	2 650	<b>20</b>	55,7	3,3	<b>0,56</b>	<b>54,1</b>
12,20	10,20	-1,00	<b>4</b>	1,60	<b>1,5</b>	154,02	2 650	58,34	4 895	1,007	5 010	90,43	1 130	<b>5,5</b>	59,4	1,1	<b>0,57</b>	<b>58,8</b>
12,20	6,00	-0,80	<b>18</b>	1,00	<b>3,5</b>	241,32	2 960	1,05	12 540	15,72	12 520	223,23	2 080	<b>21,5</b>	99,0	6,6	<b>0,30</b>	<b>92,6</b>
12,20	-0,30	-2,50	<b>5</b>	-	-	254,12	5 870	62,83	11 670	-	-	190,59	3 940	<b>5</b>	75,0	-	<b>0,33</b>	<b>75,1</b>
12,20	2,2	-2,50	<b>4</b>	-	-	231,65	5 970	91,83	10 640	-	-	139,45	2 840	<b>4</b>	60,2	-	<b>0,52</b>	<b>60,4</b>
12,20	3,45	-2,50	<b>3,5</b>	-	-	221,75	6 020	101,34	9 860	-	-	119,08	2 740	<b>3,5</b>	53,7	-	<b>0,54</b>	<b>53,9</b>
12,20	-2,80	-2,50	<b>6</b>	-	-	243,89	5 980	48,00	12 890	-	-	195,11	4 270	<b>6</b>	80,0	-	<b>0,29</b>	<b>80,1</b>
12,20	4,7	-2,50	<b>3</b>	-	-	219,74	5 930	109,65	9 590	-	-	109,65	2 200	<b>3</b>	49,9	-	<b>0,63</b>	<b>50,1</b>
12,20	2,2	-2,50	<b>4</b>	-	-	210,37	5 940	89,53	10 110	-	-	120,12	2 790	<b>4</b>	57,1	-	<b>0,53</b>	<b>57,3</b>

$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{liq} / \text{g}$	$\omega_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sw} / \text{g}$	$\omega_{sw}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sol} / \text{g}$	$\omega_{sol}^{AP} / \text{ppm mol}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	<i>Eff</i>	$\eta$ (%)
12,20	-2,80	-2,50	<b>6</b>	-	-	302,20	5 880	60,19	12 570	-	-	241,15	4 200	<b>6</b>	79,8		<b>0,29</b>	<b>79,9</b>
12,20	3,45	-2,50	<b>3,5</b>	-	-	198,25	6 040	89,86	9 780	-	-	107,85	2 880	<b>3,5</b>	54,4		<b>0,52</b>	<b>54,6</b>
12,20	4,7	-2,50	<b>3</b>	-	-	187,64	6 130	92,70	9 920	-	-	94,01	2 360	<b>3</b>	50,1		<b>0,62</b>	<b>50,3</b>
12,20	3,45	-2,50	<b>3,5</b>	-	-	256,64	6 220	118,02	10 280	-	-	137,30	2 700	<b>3,5</b>	53,5		<b>0,57</b>	<b>53,7</b>
12,20	3,45	-2,50	<b>3,5</b>	-	-	245,57	6 140	111,74	10 090	-	-	132,36	2 790	<b>3,5</b>	53,9		<b>0,55</b>	<b>54,1</b>
11,50	6,50	-2,50	<b>2</b>	-	-	306,30	6 525	201,60	7 735	-	-	101,00	2 950	<b>2</b>	33,0		<b>0,55</b>	<b>33,1</b>
11,50	1,5	-2,50	<b>4</b>	-	-	291,70	5 945	68,00	12 420	-	-	222,70	3 985	<b>4</b>	76,3		<b>0,33</b>	<b>76,5</b>
12,20	9,00	-0,32	<b>10</b>	1,00	<b>3,5</b>	234,64	2 550	32,56	7 150	6,85	6 525	183,59	1 950	<b>13,5</b>	81,2	3,6	<b>0,24</b>	<b>78,3</b>
12,20	2,95	-1,00	<b>9,75</b>	-	-	315,27	5 570	102,68	10 120	-	-	205,03	3 200	<b>9,8</b>	65,0		<b>0,43</b>	<b>65,2</b>
11,50	4,00	-2,50	<b>3</b>	-	-	302,05	6 030	148,62	8 600	-	-	149,00	3 170	<b>3</b>	49,3		<b>0,47</b>	<b>49,5</b>
12,20	2,95	-5,00	<b>1,85</b>	-	-	296,53	5 500	131,78	8 870	-	-	163,40	3 050	<b>1,8</b>	55,1		<b>0,45</b>	<b>55,2</b>
12,20	2,95	-10,00	<b>0,92</b>	-	-	253,65	5 500	170,5	7 535	-	-	130,67	2 990	<b>0,9</b>	51,5		<b>0,46</b>	<b>51,6</b>
11,00	-4,00	-5,00	<b>3</b>	-	-	279,00	5 540	95,12	9 820	-	-	180,76	3 290	<b>3</b>	64,8		<b>0,41</b>	<b>64,9</b>
11,00	-1,50	-5,00	<b>2,5</b>	-	-	273,3	5 520	105,88	8 950	-	-	162,60	3 110	<b>2,5</b>	59,5		<b>0,44</b>	<b>59,6</b>
11,00	-5,20	-10,00	<b>1,62</b>	-	-	261,98	5 620	85,35	10 530	-	-	178,00	3 280	<b>1,6</b>	67,9		<b>0,42</b>	<b>68,1</b>

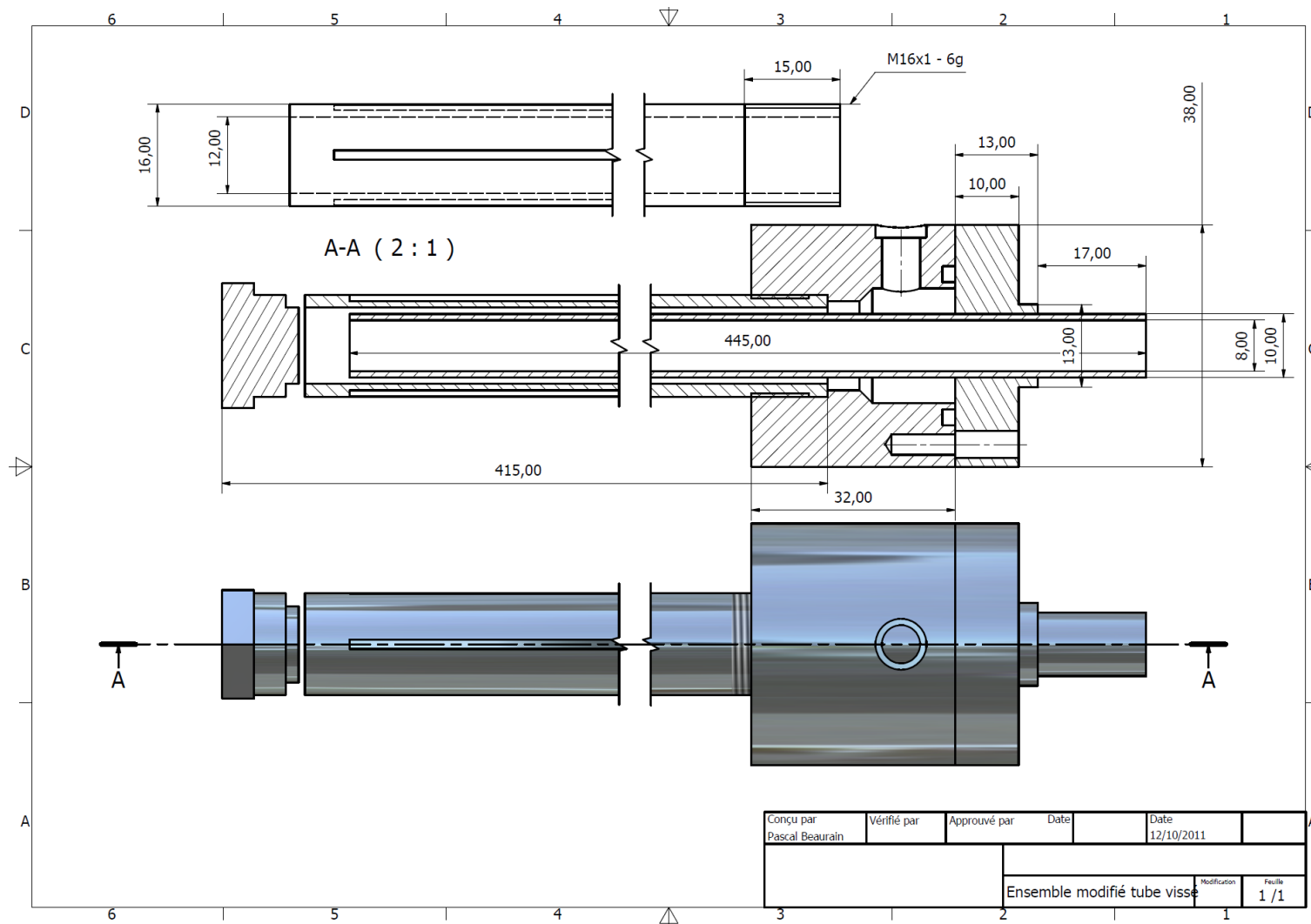
$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{liq} / \text{g}$	$\omega_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sw} / \text{g}$	$\omega_{sw}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sol} / \text{g}$	$\omega_{sol}^{AP} / \text{ppm mol}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	<i>Eff</i>	$\eta$ (%)
9,00	-1,00	-4,00	<b>2,5</b>	-	-	262,09	5 480	95,82	9 075	-	-	158,51	3 210	<b>2,5</b>	60,5		<b>0,42</b>	<b>60,6</b>
9,00	-2,00	-3,00	<b>3,67</b>	-	-	410,54	7 500	177,43	11 420	-	-	229,26	4 160	<b>3,7</b>	55,8		<b>0,45</b>	<b>56,0</b>
9,00	-3,00	-2,00	<b>6</b>	-	-	404,08	7 390	169,24	11 360	-	-	231,97	4 430	<b>6</b>	57,4		<b>0,40</b>	<b>57,6</b>
11,50	0,00	-2,50	<b>4,6</b>	-	-	398,02	7 540	138,83	14 490	-	-	255,87	3 750	<b>4,6</b>	64,3		<b>0,50</b>	<b>64,5</b>
11,50	-0,70	-2,50	<b>4,9</b>	-	-	392,83	7 390	124,41	15 650	-	-	265,31	4 330	<b>4,9</b>	67,5		<b>0,41</b>	<b>67,7</b>
11,50	-1,00	-2,50	<b>5</b>	5,00	<b>0,55</b>	388,44	7 160	113,16	14 750	5,07	16 820	265,80	4 007	<b>5,6</b>	69,7	1,9	<b>0,44</b>	<b>68,6</b>
9,00	3,50	-1,00	<b>6,5</b>	-	-	400,14	7 470	153,40	13 590	-	-	245,72	3880	<b>6,5</b>	61,4		<b>0,48</b>	<b>61,6</b>
11,50	-1,25	-2,50	<b>5</b>	2,50	<b>1,62</b>	381,63	7 530	176,61	11 280	6,77	11 790	197,19	3 630	<b>6,6</b>	53,4	3,3	<b>0,52</b>	<b>51,9</b>
11,50	-1,00	-2,50	<b>5</b>	1,00	<b>7,65</b>	377,70	7 260	176,00	10 610	9,22	10 610	205,10	3 600	<b>13,7</b>	56,7	4,3	<b>0,50</b>	<b>54,5</b>
11,50	-1,00	-2,50	<b>5</b>	5-2,5-1	<b>3</b>	372,49	7 310	133,46	13 380	12,55	11 870	224,18	3 440	<b>8</b>	63,6	5,3	<b>0,53</b>	<b>60,4</b>
11,50	-1,00	-2,50	<b>5</b>	1-5	<b>2,5</b>	368,49	7 440	140,23	12 600	11,07	10 970	212,42	3 650	<b>7,5</b>	60,7	5,0	<b>0,51</b>	<b>57,9</b>
9,00	-3,50	-2,50	<b>5</b>	5,00	<b>2,5</b>	316,99	70 390	107,47	125 440	5,10	128 135	201,48	33 060	<b>7,5</b>	65,2	2,5	<b>0,53</b>	<b>66,1</b>
9,00	-1,00	-2,50	<b>4</b>	5,00	<b>1,5</b>	312,75	64 330	149,34	104 711	3,46	110 473	155,55	30 210	<b>5,5</b>	50,8	2,2	<b>0,53</b>	<b>51,5</b>
12,00	3,69	-2,50	<b>3,3</b>	2,5-5	<b>1,2</b>	289,23	2 450	86,78	4 880	6,31	5 200	188,46	1 230	<b>4,5</b>	67,3	3,2	<b>0,50</b>	<b>65,2</b>
12,00	4,80	-2,50	<b>2,5</b>	5-1	<b>1,5</b>	278,88	2 550	125,95	4 360	3,17	4 180	147,75	1 120	<b>4</b>	54,1	2,1	<b>0,56</b>	<b>53,1</b>

$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{liq} / \text{g}$	$\omega_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sw} / \text{g}$	$\omega_{sw}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sol} / \text{g}$	$\omega_{sol}^{AP} / \text{ppm mol}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	<i>Eff</i>	$\eta$ (%)
9,50	-2,50	-6,00	<b>2</b>	-	-	359,86	49 100	207,88	71 810	-	-	147,90	23 910	<b>2</b>	41,1	-	<b>0,51</b>	<b>42,2</b>
9,50	-2,50	-8,00	<b>1,5</b>	-	-	354,66	49 700	223,03	64 640	-	-	124,85	25 380	<b>1,5</b>	35,2	-	<b>0,49</b>	<b>36,1</b>
9,50	-2,50	-10,00	<b>1,2</b>	-	-	348,42	51 730	227,59	65 540	-	-	116,79	24 745	<b>1,2</b>	33,5	-	<b>0,52</b>	<b>34,5</b>
12,00	5,20	-2,50	<b>2,67</b>	5-1	<b>1,5</b>	262,19	930	108,48	1 430	3,05	1 680	171,74	420	<b>4,2</b>	66,7	1,7	<b>0,55</b>	<b>65,5</b>
12,00	2,20	-2,50	<b>3,9</b>	5-1	<b>2</b>	260,06	910	45,99	2 390	5,31	2 583	205,11	540	<b>6</b>	80,9	2,5	<b>0,41</b>	<b>78,9</b>
12,00	4,00	-2,50	<b>3,2</b>	1-5	<b>1,5</b>	254,82	920	95,33	1690	5,65	1 530	151,24	480	<b>4,7</b>	61,6	3,6	<b>0,48</b>	<b>59,4</b>
11,00	-1,00	-2,00	<b>6</b>	-	-	391,03	5 920	125,71	10 840	-	-	264,86	3 570	<b>6</b>	67,7	-	<b>0,40</b>	<b>67,9</b>
11,00	-1,00	-4,00	<b>3</b>	-	-	388,83	6 040	178,58	8 950	-	-	202,84	3 490	<b>3</b>	52,2	-	<b>0,42</b>	<b>52,3</b>
11,00	-1,00	-6,00	<b>2</b>	-	-	382,21	5 960	189,78	8 490	-	-	190,61	3 100	<b>2</b>	49,9	-	<b>0,48</b>	<b>50,0</b>
11,00	-1,00	-8,00	<b>1,5</b>	-	-	376,60	5 760	210,77	8 000	-	-	163,84	2 920	<b>1,5</b>	43,5	-	<b>0,49</b>	<b>43,6</b>
11,00	-1,00	-10,00	<b>1,2</b>	-	-	373,00	5 680	230,05	7 620	-	-	142,01	2 850	<b>1,2</b>	38,1	-	<b>0,50</b>	<b>38,2</b>
11,00	-1,00	-4,00	<b>3</b>	5,00	<b>0,68</b>	267,21	5 865	158,72	9 435	3,34	12 450	199,79	2 860	<b>3,7</b>	76,0	1,6	<b>0,51</b>	<b>75,0</b>
11,00	-1,00	-10,00	<b>1,2</b>	5,00	<b>0,73</b>	359,10	5 700	209,10	8 030	3,28	10 455	148,34	2 725	<b>2</b>	42,2	2,2	<b>0,52</b>	<b>41,4</b>
11,00	1,00	-2,00	<b>5</b>	-	-	279,98	23 645	48,39	67 540	-	-	214,44	14 710	<b>5</b>	76,6	-	<b>0,38</b>	<b>77,3</b>
11,00	-1,00	-4,00	<b>3</b>	-	-	264,00	22 310	58,70	54 530	-	-	198,10	13 400	<b>3</b>	75,0	-	<b>0,40</b>	<b>78,3</b>

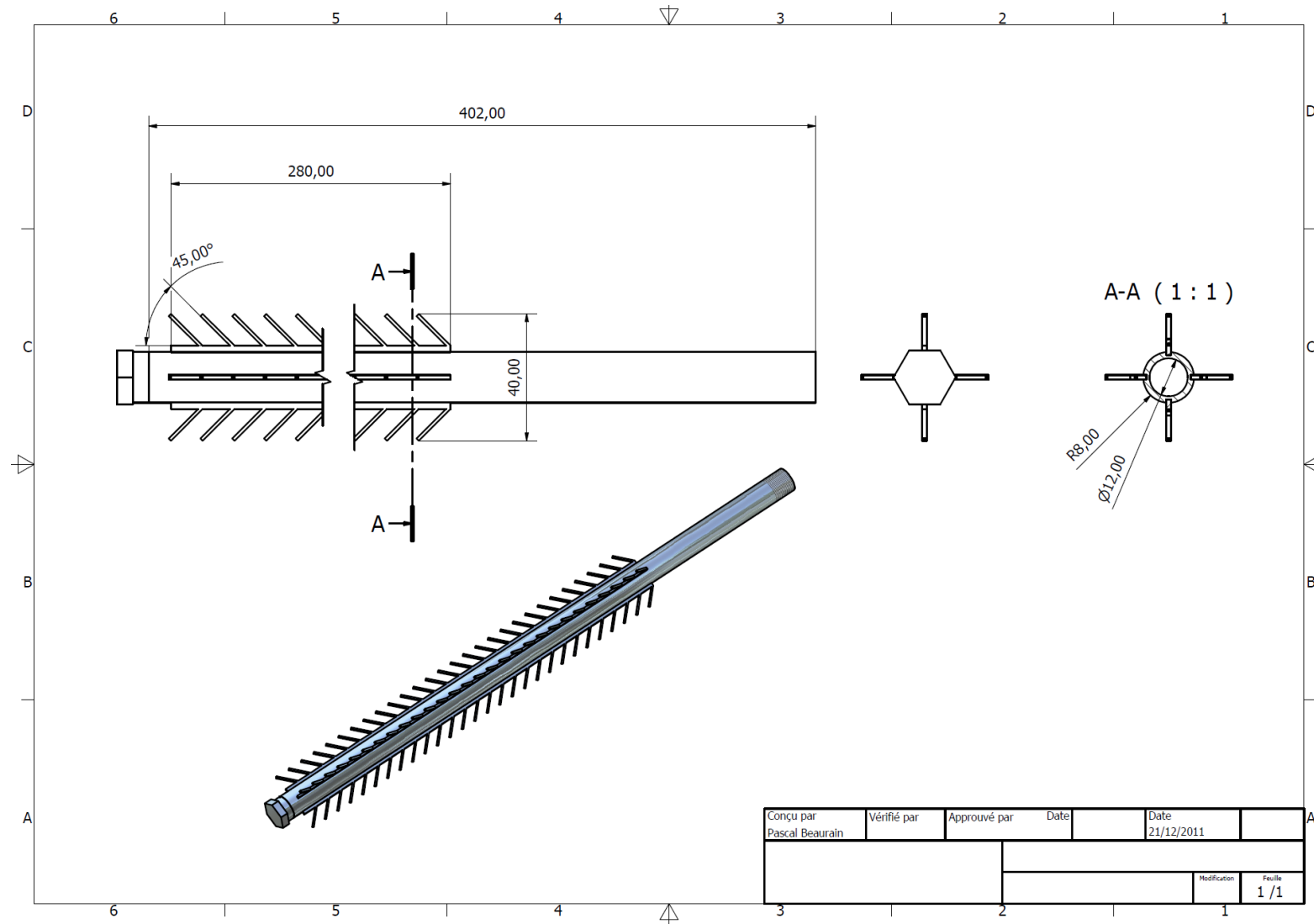
$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{liq} / \text{g}$	$\omega_{liq}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sw} / \text{g}$	$\omega_{sw}^{AP} / \text{ppm mol}$	$m_{sol} / \text{g}$	$\omega_{sol}^{AP} / \text{ppm mol}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	<i>Eff</i>	$\eta$ (%)
11,00	-1,00	-6,00	<b>2</b>	-	-	250,95	22 460			-	-	174,27	13 360	<b>2</b>	69,4		<b>0,41</b>	<b>70,1</b>
11,00	-1,00	-8,00	<b>1,5</b>	-	-	250,67	23 890	94,77	38 670	-	-	152,86	13 360	<b>1,5</b>	61,0	-	<b>0,44</b>	<b>61,6</b>
11,00	-1,00	-10,00	<b>1,2</b>	-	-	247,46	22 870	95,53	40 950	-	-	150,03	13 315	<b>1,2</b>	60,6	-	<b>0,42</b>	<b>61,2</b>
9,50	-2,50	-2,00	<b>6</b>	-	-	360,39	50 980	128,98	83 390	-	-	225,01	26 140	<b>6</b>	62,4	-	<b>0,49</b>	<b>64,1</b>
9,50	-2,50	-4,00	<b>3</b>	-	-	364,07	51 010	171,72	78 224	-	-	185,51	24 810	<b>3</b>	51,0	-	<b>0,51</b>	<b>52,4</b>

### 3 Cristallisation sur surface micro- et milli-structurées et purification de mélange complexes

#### 3.1 Dessin technique du dispositif modifié - flexible et modulaire



### 3.2 Dessin technique du dispositif à ailettes



### 3.3 Résultats obtenus par cristallisation sur surfaces micro/milli-structurées

RH : Tube présentant des rainures hélicoïdales ; ailettes : Tube doté d'ailettes

Type	$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$v_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$v_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm masse}$	$m_{liq} / \text{g}$	$\omega_{liq}^{AP} / \text{ppm masse}$	$m_{sw} / \text{g}$	$\omega_{sw}^{AP} / \text{ppm masse}$	$m_{crist} / \text{g}$	$\omega_{sol}^{AP} / \text{ppm masse}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	eff	$\eta$ (%)
RH	12,00	9,50	-2,50	<b>1</b>	-	-	315,7	5 690	253,2	6 330	-	-	62,0	2 895	<b>1</b>	19,6	-	<b>0,49</b>	<b>19,7</b>
RH	11,50	7,75	-2,50	<b>1,5</b>	-	-	310,2	6 080	234,1	7 010	-	-	75,0	2 910	<b>1,5</b>	24,2	-	<b>0,52</b>	<b>24,3</b>
RH	11,50	6,50	-2,50	<b>2</b>	-	-	306,3	6 525	201,6	7 735	-	-	101,0	2 950	<b>2</b>	33,0	-	<b>0,55</b>	<b>33,1</b>
RH	11,50	4,00	-2,50	<b>3</b>	-	-	302,0	6 030	148,6	8 600	-	-	149,0	3 170	<b>3</b>	49,3	-	<b>0,47</b>	<b>49,5</b>
RH	11,50	1,5	-2,50	<b>4</b>	-	-	291,7	5 945	68,0	12 420	-	-	222,7	3 985	<b>4</b>	75,6	-	<b>0,33</b>	<b>76,5</b>
RH	12,00	7,0	-2,50	<b>2</b>	5,00	<b>0,5</b>	244,86	2 505	94,76	4 505	6,54	4 500	139,67	1 175	<b>2,75</b>	59,7	4,5	<b>0,53</b>	<b>57,1</b>
RH	12,00	2,50	-2,50	<b>3,8</b>	5,00	<b>0,5</b>	252,29	2 500	5,04	23 110	10,74	9 950	232,29	1 680	<b>4,55</b>	96,3	4,4	<b>0,33</b>	<b>92,1</b>
RH	11,00	6,00	-2,50	<b>2</b>	5,00	<b>0,5</b>	244,15	2 475	110,32	3 900	7,54	3 740	122,42	1 170	<b>2,75</b>	53,2	5,8	<b>0,53</b>	<b>50,2</b>
ailettes	11,50	6,00	-2,50	<b>2,2</b>	5,00	<b>0,3</b>	233,80	4 300	121,22	6 481	4,93	6 930	100,50	1 990	<b>2,5</b>	45,0	4,7	<b>0,54</b>	<b>43,1</b>
ailettes	11,00	4,00	-2,50	<b>3</b>	5,00	<b>0,3</b>	228,38	5 860	64,0	10 925	6,82	11 610	155,51	2 930	<b>3,3</b>	71,1	4,2	<b>0,50</b>	<b>68,3</b>
ailettes	11,50	6,50	-2,50	<b>2</b>	5,00	<b>0,3</b>	222,47	4 510	119,23	6 140	10,20	6 930	86,99	1 995	<b>2,3</b>	43,7	10,5	<b>0,56</b>	<b>39,2</b>
ailettes	11,50	4,00	-2,50	<b>3</b>	5,00	<b>0,3</b>	263,44	3 705	99,09	5 800	8,14	6 300	130,92	1 970	<b>3,3</b>	57,2	5,9	<b>0,47</b>	<b>54,0</b>
ailettes	11,00	1,50	-2,50	<b>4</b>	5,00	<b>0,3</b>	231,68	3 860	59,27	6 780	14,97	5 910	146,90	1 980	<b>4,3</b>	69,9	9,2	<b>0,49</b>	<b>63,5</b>



Type	$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$v_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$v_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$\omega_{t=0}^{AP} / \text{ppm masse}$	$m_{liq} / \text{g}$	$\omega_{liq}^{AP} / \text{ppm masse}$	$m_{sw} / \text{g}$	$\omega_{sw}^{AP} / \text{ppm masse}$	$m_{crist} / \text{g}$	$\omega_{sol}^{AP} / \text{ppm masse}$	$\Delta t_{tot} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{sw} / \%$	$eff$	$\eta$ (%)
aillettes	11,50	1,50	-5,00	<b>1,75</b>	5,00	<b>0,3</b>	285,02	5 860	125,60	7 710	5,23	10 940	149,55	2 900	<b>1,7</b>	54,3	3,4	<b>0,50</b>	<b>54,3</b>
aillettes	11,50	1,50	-2,50	<b>4</b>	5,00	<b>0,3</b>	242,11	5 380	8,63	20 160	16,86	15 330	216,62	3 640	<b>4,3</b>	96,4	7,2	<b>0,32</b>	<b>89,6</b>
aillettes	11,50	1,50	-5,00	<b>2</b>	5,00	<b>0,3</b>	235,15	5 060	76,09	8 840	6,96	11 430	150,55	3 205	<b>2,3</b>	64,0	4,42	<b>0,37</b>	<b>64,1</b>
aillettes	11,50	0,25	-5,00	<b>2,25</b>	5,00	<b>0,3</b>	234,12	5 290	58,21	9 690	9,82	12 180	163,07	3 245	<b>2,5</b>	73,5	5,7	<b>0,39</b>	<b>69,5</b>
aillettes	11,50	-3,50	-10,00	<b>1,5</b>	5,00	<b>0,3</b>	229,74	4 950	80,93	7 820	11,19	10 320	135,98	3 235	<b>1,8</b>	64,1	7,6	<b>0,35</b>	<b>59,3</b>
aillettes	11,50	-6,00	-10,00	<b>1,75</b>	5,00	<b>0,3</b>	304,18	4 925	129,27	6 950	10,28	9 555	160,39	2 930	<b>2,0</b>	56,1	6,0	<b>0,40</b>	<b>52,8</b>
aillettes	11,50	-8,50	-10,00	<b>2</b>	5,00	<b>0,3</b>	299,78	5 100	128,71	6 810	10,62	9 050	159,07	3 245	<b>2,3</b>	56,6	6,3	<b>0,36</b>	<b>53,2</b>
aillettes	11,50	-6,00	-10,00	<b>1,75</b>	5,00	<b>0,3</b>	239,19	4 990	57,52	9 270	15,98	9 890	161,80	3 140	<b>2,0</b>	74,3	9,0	<b>0,37</b>	<b>67,8</b>
aillettes	11,50	6,50	-1,00	<b>5</b>	5,00	<b>0,3</b>	286,92	4 850	154,84	6 730	6,09	7 665	112,14	2 235	<b>5,3</b>	41,2	5,2	<b>0,54</b>	<b>39,2</b>
aillettes	11,50	6,25	-1,00	<b>5,25</b>	5,00	<b>0,3</b>	224,76	5 015	84,62	8 435	6,18	7 730	131,66	2 320	<b>5,5</b>	61,3	4,5	<b>0,54</b>	<b>58,7</b>
aillettes	11,50	5,50	-1,00	<b>6</b>	5,00	<b>0,3</b>	225,55	4 900	92,27	8 015	7,35	7 080	123,66	2 310	<b>6,3</b>	58,1	5,6	<b>0,53</b>	<b>55,0</b>
aillettes	11,50	5,50	-0,33	<b>10</b>	5,00	<b>0,3</b>	219,41	6 840	59,47	12 030	3,65	12 030	154,36	3 150	<b>10,3</b>	72,0	2,3	<b>0,54</b>	<b>70,6</b>

### 3.4 Résultats obtenus lors de la purification de mélanges complexes - cristallisation sur surfaces milli-structurées

Type	$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$m_{\text{liq}} / \text{g}$	$m_{\text{sw}} / \text{g}$	$m_{\text{crist}} / \text{g}$	Composé	$\omega_{t=0}^{\text{AP}} / \text{ppm wt}$	$\omega_{\text{liq}}^{\text{AP}} / \text{ppm wt}$	$\omega_{\text{sw}}^{\text{AP}} / \text{ppm masse}$	$\omega_{\text{sol}}^{\text{AP}} / \text{ppm masse}$	eff	$\Delta t_{\text{tot}} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{\text{sw}} / \%$	$\eta$ (%)
RH	11,0	-2,5	2,6	5,0	0,5	232,48	87,43	6,21	136,89	AP	2 545	4 855	4712	1 045	0,59	3,1	61,6	4,3	59,6
										AcOH	3 750	7 320	7 310	1 230	0,67				
										Eau	8 700	16 200	17 400	1 800	0,79				
										Furf	580	1 482	1 422	108	0,81				
										An. Mal	2 229	-	-	-	-				
ailettes	11,0	-2,5	3	5,0	0,5	278,92	87,55	9,90	179,50	AP	2 400	4 755	4 510	1 132	0,53	3,5	67,9	5,2	65,2
										AcOH	3 800	7 200	7 300	1 502	0,60				
										Eau	8 400	16 600	19 300	1 900	0,77				
										Furf	550	914	1 231	88	0,84				
										An. Mal	2 085	3 420	4 859	347	0,83				
ailettes	5,0	-2,5	3	5,0	0,5	254,51	55,24	12,94	181,21	AP	5 215	11 820	10 850	2 897	0,44	3,5	76,3	6,7	74,0
										AcOH	49 300	126 700	110 600	22 308	0,55				
										Eau	6 000	16 400	15 200	2 299	0,62				
										Furf	341	1 233	822	86	0,75				
										An. Mal	4 273	15 045	10 200	348	0,92				
ailettes	-7,0	-2,5	4	5,0	0,5	250,71	145,23	9,67	93,52	AP	69 300	91 100	90 600	31 900	0,54	4,5	41,1	9,4	47,0
										AcOH	143 700	199 500	195 300	47 300	0,67				
										Eau	21 700	29 300	25 400	7 900	0,64				
										Furf	18 900	22 700	20 800	6 526	0,65				
										An. Mal	49 980	-	-	-	-				
ailettes	6,1	-2,5	3	5,0	0,3	242,35	123,82	13,51	105,01	AP	5 405	7 660	6 280	2 730	0,49	3,3	48,9	12,9	43,8
										AcOH	5 355	8 385	7 490	2 190	0,59				
										Furf	5 170	8 670	6 855	740	0,86				
ailettes	6,1	-2,5	4	5,0	0,3	229,25	136,08	21,39	75,54	AP	5 390	6 845	4 940	2 470	0,54	4,3	42,3	28,3	33,3
										AcOH	5 750	9 280	6 450	1 990	0,65				
										Furf	5 230	8 040	4 870	640	0,88				

Type	$T_{t=0} / ^\circ\text{C}$	$V_{Rf} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_C / \text{h}$	$V_{Rc} / \text{K.h}^{-1}$	$\Delta t_S / \text{h}$	$m_{t=0} / \text{g}$	$m_{\text{liq}} / \text{g}$	$m_{\text{sw}} / \text{g}$	$m_{\text{crist}} / \text{g}$	Composé	$\omega_{t=0}^{\text{AP}} / \text{ppm wt}$	$\omega_{\text{liq}}^{\text{AP}} / \text{ppm wt}$	$\omega_{\text{sw}}^{\text{AP}} / \text{ppm masse}$	$\omega_{\text{sol}}^{\text{AP}} / \text{ppm masse}$	eff	$\Delta t_{\text{tot}} / \text{h}$	$\Gamma_C / \%$	$\Gamma_{\text{sw}} / \%$	$\eta$ (%)
ailettes	4,1	-2,5	5	5,0	0,3	220,92	97,02	30,75	97,73	AP	5 500	7 680	5 760	2 625	0,52		58,2	31,5	44,7
										AcOH	6 000	10 422	6 750	2 125	0,65				
										Furf	5 310	10 570	5 570	760	0,86				
ailettes	3,0	-2,5	4	5,0	0,3	220,63	104,36	12,07	96,56	AP	5 550	7 355	6 670	2 410	0,57	4,3	49,2	12,5	44,2
										AcOH	5 610	8 865	8 325	2 640	0,53				
										Furf	5 195	8 765	7 745	3 065	0,41				

### 3.5 Points de la courbe de liquidus des équilibres liquide-solide issus de la littérature

#### 3.5.1.1 Binaire acide acrylique (AA) + eau

$\omega_{H_2O} / -$	$\omega_{AA} / -$	$T_l / K$	$T_l / ^\circ C$
1,0000	0,0000	273,15	0
0,9000	0,1000	270,95	-2,2
0,8000	0,2000	268,95	-4,2
0,7000	0,3000	267,35	-5,8
0,6000	0,4000	265,35	-7,8
0,5000	0,5000	263,75	-9,4
0,4000	0,6000	262,65	-10,5
0,3800	0,6200	262,15	-11
0,3000	0,7000	265,65	-7,5
0,2000	0,8000	271,15	-2
0,1000	0,9000	277,35	4,2
0,0000	1,0000	286,15	13

Tableau 3.5.1 : Equilibre liquide-solide du binaire AA + H<sub>2</sub>O avec  $\omega_{H_2O} / -$  la fraction massique en acide acétique,  $\omega_{AA} / -$  la fraction massique en acide acrylique,  $T_l$  la température du liquidus (Chubarov et al. 1978)

#### 3.5.1.2 Binaire acide acrylique (AA) + acide acétique (AcOH)

$\omega_{AcOH} / -$	$\omega_{AA} / -$	$T_l / K$	$T_l / ^\circ C$
1,0000	0,0000	289,75	16,60
0,8900	0,1100	282,15	9,00
0,8450	0,1550	279,55	6,40
0,8170	0,1830	277,45	4,30
0,7550	0,2450	273,65	0,50
0,6000	0,4000	263,35	-9,80
0,5000	0,5000	255,95	-17,20
0,4800	0,5200	253,15	-20,00
0,4000	0,6000	258,95	-14,20
0,3000	0,7000	266,65	-6,50
0,2000	0,8000	273,45	0,30
0,1550	0,8450	276,35	3,20
0,1250	0,8750	278,25	5,10
0,1100	0,8900	279,05	5,90
0,0000	1,0000	285,9	12,75

Tableau 3.5.2 : Equilibre liquide-solide du binaire AA + AcOH avec  $\omega_{AcOH}$  / - la fraction massique en acide acétique,  $\omega_{AA}$  / - la fraction massique en acide acrylique,  $T_l$  la température du liquidus (Chubarov et al. 1978)

### 3.5.1.3 Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide acétique (AcOH)

$\omega_{AcOH}$ / -	$\omega_{AA}$ / -	$\omega_{H_2O}$ / -	$T_l$ / K	$\omega_{AcOH}$ / -	$\omega_{AA}$ / -	$\omega_{H_2O}$ / -	$T_l$ / K
0,4060	0,3290	0,2650	237,75	0,5000	0,2500	0,2500	255,95
0,4480	0,2990	0,2530	239,75	0,4410	0,2000	0,3590	260,05
0,4760	0,3000	0,2240	241,55	0,3040	0,0660	0,6300	260,75
0,4000	0,3170	0,2830	242,05	0,7000	0,0250	0,2750	260,85
0,3850	0,3010	0,3140	242,75	0,2000	0,1460	0,6540	261,35
0,3990	0,1640	0,4370	242,85	0,7010	0,0570	0,2420	262,15
0,4070	0,2920	0,3010	244,65	0,4680	0,1500	0,3820	262,65
0,3310	0,3990	0,2700	244,95	0,6000	0,1600	0,2400	263,35
0,4010	0,2180	0,3810	245,75	0,1990	0,4380	0,3630	263,75
0,4320	0,2340	0,3340	246,15	0,3000	0,4900	0,2100	266,65
0,3710	0,3240	0,3050	246,25	0,1000	0,2950	0,6050	266,95
0,3070	0,4960	0,1970	248,35	0,8000	0,1820	0,0180	271,75
0,5020	0,2270	0,2710	248,55	0,1990	0,7300	0,0710	272,55
0,3510	0,3000	0,3490	250,65	0,2000	0,6400	0,1600	273,45
0,6000	0,0360	0,3640	251,35	0,7550	0,0600	0,1850	273,65
0,3500	0,2780	0,3720	251,55	0,1000	0,6630	0,2370	274,65
0,3610	0,2400	0,3990	252,55	0,1550	0,7140	0,1310	276,35
0,5990	0,0730	0,3280	252,55	0,1250	0,7660	0,1090	278,25
0,4800	0,2700	0,2500	253,15	0,1100	0,7920	0,0980	279,05
0,3000	0,2550	0,4450	254,35	0,8900	0,0120	0,0980	282,15

Tableau 3.5.3 : Equilibre liquide-solide du binaire AA + AcOH avec  $\omega_{AcOH}$  / - la fraction massique en acide acétique,  $\omega_{AA}$  / - la fraction massique en acide acrylique,  $\omega_{H_2O}$  / - la fraction massique en eau,  $T_l$  la température du liquidus (Chubarov et al. 1978)

## 3.5.1.4 Ternaire acide acrylique (AA) + eau + acide propionique (AP)

$\omega_{AA} / -$	$\omega_{H_2O} / -$	$\omega_{AP} / -$	$T_l / K$	$\omega_{AA} / -$	$\omega_{H_2O} / -$	$\omega_{AP} / -$	$T_l / K$
0,2330	0,1170	0,6500	241,75	0,0590	0,2910	0,6500	255,05
0,2500	0,2500	0,5000	242,25	0,4810	0,1200	0,3990	255,75
0,2930	0,0590	0,6480	243,65	0,3500	0,3500	0,3000	256,85
0,1250	0,1250	0,7500	244,15	0,2400	0,3610	0,3990	257,75
0,3360	0,1660	0,4980	244,15	0,0680	0,3800	0,5520	258,15
0,1870	0,0630	0,7500	244,35	0,5820	0,1160	0,3020	258,15
0,1750	0,1740	0,6510	245,65	0,6210	0,2790	0,1000	260,25
0,3130	0,1370	0,5500	246,25	0,0840	0,4160	0,5000	260,75
0,2670	0,1830	0,5500	246,85	0,6410	0,1600	0,1990	261,55
0,0630	0,1880	0,7490	248,45	0,4520	0,4480	0,1000	261,85
0,3810	0,0690	0,5500	248,95	0,2330	0,4670	0,3000	262,45
0,4190	0,0830	0,4980	248,95	0,1210	0,4790	0,4000	262,55
0,1170	0,2330	0,6500	249,85	0,3210	0,4800	0,1990	262,85
0,0760	0,0750	0,8490	250,05	0,1280	0,5750	0,2970	264,65
0,2260	0,2240	0,5500	250,05	0,2800	0,6200	0,1000	265,75
0,4690	0,2310	0,3000	250,35	0,1650	0,6320	0,2030	265,85
0,3590	0,2410	0,4000	251,85	0,7470	0,1500	0,1030	267,75
0,1830	0,2670	0,5500	252,85	0,0900	0,8100	0,1000	268,75
0,1660	0,3320	0,5020	253,65	0,8090	0,0910	0,1000	272,45
0,4800	0,3200	0,2000	253,95				

Tableau 3.5.4 : Equilibre liquide-solide du binaire AA + AcOH avec  $\omega_{AP} / -$  la fraction massique en acide propionique,  $\omega_{AA} / -$  la fraction massique en acide acrylique,  $\omega_{H_2O} / -$  la fraction massique en eau,  $T_l$  la température du liquidus (Chubarov et al. 1978)

## 4 Modélisation de l'ensemble du procédé de purification

### 4.1 Code du programme purification

```

program purification
real      :: m_entree
real      :: w_ap_entree
real      :: eff,tc,t_sw,eff_sw
real, dimension (8,60) :: C=0
integer   :: i,k1,k2,k3,k4,j,K
character(len=20)  :: nomfic
character(len=1)   :: rep
character(len=1)   :: rep2

do
print*, 'entrez la masse d AA a purifier en kg'
read*, m_entree

print*, 'quelle est proportion initiale en AP ppm'
read*, w_ap_entree

print*, 'quelle est l efficacite du procede'
read*, eff

print*, 'quel est le taux de cristallisation'
read*, tc

    print*, 'quelle est l efficacite du ressuage'
    print*, '(la phase ressuée contient combien de fois moins d AA que la phase initiale a purifier)'
read*, eff_sw

print*, 'donnez le taux de ressuage'
    print*, '(quantite de phase solide qui est partiellement fondue en %)'
read*, t_sw

C(1,30) = m_entree
C(2,30) = w_ap_entree

    call cristallisoir(C(1,30),C(2,30),eff,tc,C(3,30),C(4,30),C(5,30),C(6,30),C(7,30),C(8,30),eff_sw,t_sw)
i=30
do
i=i-1
C(1,i) = C(3,i+1)
C(2,i) = C(4,i+1)
call cristallisoir(C(1,i),C(2,i),eff,tc,C(3,i),C(4,i),C(5,i),C(6,i),C(7,i),C(8,i),eff_sw,t_sw)
if (i=1) exit
end do

i=(30-1)
do
i=i-1
call cristallisoir(C(1,i),C(2,i),eff,tc,C(3,i),C(4,i),C(5,i),C(6,i),C(7,i),C(8,i),eff_sw,t_sw)
C(1,i+1) = C(5,i)
C(2,i+1) = C(6,i)
if (i==(60-1)) exit
end do

K=30
call iteration (C,1,60,m_entree,w_ap_entree,1000,eff,tc,eff_sw,t_sw,K)

call elimination(C,m_entree,0.01,500.0,k1,k2,K)
call iteration (C,k1,k2,m_entree,w_ap_entree,1000,eff,tc,eff_sw,t_sw,K)

i=0
do
i=i+1
    call elimination(C,m_entree,0.1,500.0,k1,k2,K)
    call iteration (C,k1,k2,m_entree,w_ap_entree,1000,eff,tc,eff_sw,t_sw,K)
    call verification(C,m_entree,0.1,500.0,k1,k2,eff,tc,eff_sw,t_sw,k3,k4,w_ap_entree,K)
    k1=k3
    k2=k4
    if (i==50) exit
end do

call imprimer_tableau(C)

print*, k2-k1+1, tc, eff
print*, ' '
print*, 'voulez-vous enregistrer les donnees? Y/N'
read*, rep
rep='Y'
if (rep=='Y') then
    print*, 'entrez le nom du fichier'
read*, nomfic
open(unit=1, file=nomfic)

i=i+1
    write(1,*) '-----'
    write(1,*) '
write(1,*) '
write(1,*) '
write(1,*) 'CARACTERISTIQUES DE CRISTALLISATION'
write(1,*) '-----'
    write(1,*) 'Taux de cristallisation =',tc,'%
write(1,*) 'Efficacité de la cristallisation =',eff
write(1,*) 'Taux de ressuage =',t_sw,'%
write(1,*) 'Efficacité du ressuage =',eff_sw
write(1,*) 'Proportion initiale en AP',w_ap_entree, 'ppm(masse)'
write(1,*) 'Masse initiale à purifier',m_entree,'kg'
write(1,*) 'Alimentation au niveau du cristallisoir #'
write(1,*) '

```

```

write(1,*)'-----'
write(1,*)' '
write(1,*)'tableau des masses des flux entrants et sortants de chaque cristalliseur'
write(1,*)' '
write(1,*)'-----'
write(1,*)' nb crist ', ' masse(entree) ', ' masse(liq)', ' masse(cristaux)', ' masse (sw)'
write(1,*)'-----'
i=k1-1
j=0
do
  i=i+1
  j=j+1
  if (i==K) then
    write(1,*)j,anint(10*C(1,i))/10,anint(10*C(3,i))/10,anint(10*C(5,i))/10,anint(10*C(7,i))/10,'#'
  else
    write(1,*)j,anint(10*C(1,i))/10,anint(10*C(3,i))/10,anint(10*C(5,i))/10,anint(10*C(7,i))/10
  end if
  if (i==k2) exit
end do
write(1,*)' '
write(1,*)' '
write(1,*)'tableau des composition en AP des flux entrants et sortants de chaque cristalliseur'
write(1,*)' '
write(1,*)'-----'
write(1,*)' nb crist', ' w_ap(entree) ', ' w_ap(liq)', ' w_ap(cristaux)', ' w_ap(sw)'
write(1,*)'-----'
i=k1-1
j=0
do
  i=i+1
  j=j+1
  if (i==K) then
    write(1,*)j,anint(C(2,i)),anint(C(4,i)),anint(C(6,i)),anint(C(8,i)), '#'
  else
    write(1,*)j,anint(C(2,i)),anint(C(4,i)),anint(C(6,i)),anint(C(8,i))
  end if
  if (i==k2) exit
end do
write(1,*)' '
write(1,*)'BILAN'
write(1,*)' '
write(1,*)'le nombre d etapes de cristallisation est de', (k2-k1+1)
write(1,*)' '
write(1,*)'pour un rendement global de', ((anint(100*(C(5,k2)*100/m_entree)))/100), '%'
write(1,*)'avec une production d AA glacial dont la teneur en AP est de', int(C(6,k2)), 'ppm (masse)'
close(1)
exit
end if
print*, 'voulez vous refaire une simulation? Y/N'
read*, rep2
rep2='Y'
if (rep2=='N') exit

end do
end program

!-----
! SUBROUTINES
!-----

subroutine cristalliseur (m_entree,w_ap_entree,eff,tc,m_liq,w_ap_liq,m_crist,w_ap_crist,m_sw,w_ap_sw,eff_sw,t_sw)
real m_entree,m_liq,m_crist,m_sw
real w_ap_entree,w_ap_liq,w_ap_crist,w_ap_sw
real eff,tc,eff_sw,t_sw

m_crist = m_entree*tc/100

w_ap_crist = w_ap_entree*(1-eff)

m_sw = (m_entree+m_crist)*t_sw/100

m_liq = m_entree - m_sw - m_crist

w_ap_liq = (m_entree*w_ap_entree - m_crist*w_ap_crist)/(m_liq+m_sw)

w_ap_sw = w_ap_liq

end subroutine cristalliseur

!-----
subroutine imprimer_tableau(C)
integer i
real, dimension (8,60) :: C
print*, '-----'
print*, ' ALIMENTATION AU CRISTALLISOIR N° 30'
print*, '-----'
print*, ' nb crist ', ' masse (entree) ', ' masse (liq)', ' masse (cristaux)', ' masse (sw)'
i=0
do
  i=i+1
  print*,i,C(1,i),C(3,i),C(5,i),C(7,i)
  if (i==(60-1)) exit
end do
print*, ' nb crist', ' w_ap (entree) ', ' w_ap (liq)', ' w_ap (cristaux)', ' w_ap (sw)'
i=0
do
  i=i+1
  print*,i,C(2,i),C(4,i),C(6,i),C(8,i)
  if (i==(60-1)) exit
end do

```



```

end do
end subroutine imprimer_tableau

!-----
subroutine elimination(C,n_entree,seuil_masse,seuil_w_ap,k1,k2,K)
real m_entree,seuil_masse,seuil_w_ap
integer i,k1,k2,K
real, dimension (8,60) :: C

i=K
do
i=i-1
if (C(1,i) < (seuil_masse*m_entree)) then
C(1,i) = 0
C(2,i) = 0
C(3,i) = 0
C(4,i) = 0
C(5,i) = 0
C(6,i) = 0
C(7,i) = 0
C(8,i) = 0
end if
if (i==1) exit
end do

i=K-1
do
i=i+1
if (C(6,i) < (seuil_w_ap)) then
C(1,i+1) = 0
C(2,i+1) = 0
C(3,i+1) = 0
C(4,i+1) = 0
C(5,i+1) = 0
C(6,i+1) = 0
C(7,i+1) = 0
C(8,i+1) = 0
end if
if (i==(60-1)) exit
end do

i=0
do
i=i+1
if ((C(1,i))/=0) then
k1=i
exit
end if
end do
i=60
do
i=i-1
if ((C(1,i+1))/=0) then
k2=i+1
exit
end if
end do
end subroutine elimination

!-----
subroutine iteration (C,k1,k2,m_entree,w_ap_entree,nb,eff,tc,eff_sw,t_sw,K)
real, dimension (8,60) :: C
integer k1,k2,nb,K
real m_entree,w_ap_entree,eff,tc,eff_sw,t_sw
integer i,j

j=0
do
j=j+1

i=k1-1
do
i=i+1
if (i==k1) then
C(1,i) = C(3,i+1)+ C(7,i)
C(2,i) = (C(3,i+1)*C(4,i+1)+ C(7,i)*C(8,i)) / C(1,i)
end if

if ((i>k1).and.(i<K)) then
C(1,i) = C(5,i-1)+C(3,i+1)+ C(7,i)
C(2,i) = (C(5,i-1)*C(6,i-1) + C(3,i+1)*C(4,i+1) + C(7,i)*C(8,i)) / C(1,i)
end if

if (i==K) then
C(1,i) = m_entree + C(5,i-1)+C(3,i+1)+ C(7,i)
C(2,i) = C(5,i-1)*C(6,i-1)+C(3,i+1)*C(4,i+1)
C(2,i) = (C(2,i)+ m_entree*w_ap_entree + C(7,i)*C(8,i)) /C(1,i)
end if

if ((i>K).and.(i<k2)) then
C(1,i) = C(5,i-1)+C(3,i+1)+ C(7,i)
C(2,i) = (C(5,i-1)*C(6,i-1) + C(3,i+1)*C(4,i+1) + C(7,i)*C(8,i)) / C(1,i)
end if

if (i==k2) then
C(1,i) = C(5,i-1) + C(7,i)
C(2,i) = (C(5,i-1)*C(6,i-1)+ C(7,i)*C(8,i)) / C(1,i)
exit
end if
end do
end do

```

```

i=k1-1
do
  i=i+1
  call cristallisoir( C(1,i),C(2,i),eff,tc,C(3,i),C(4,i),C(5,i),C(6,i),C(7,i),C(8,i),eff_sw,t_sw )
  if (i==k2) exit
end do

if (j==nb) exit
end do
end subroutine iteration

!-----
subroutine verification(C,m_entree,seuil_masse,seuil_w_ap,k1,k2,eff,tc,eff_sw,t_sw,k7,k8,w_ap_entree,K)
real m_entree,seuil_masse,seuil_w_ap,w_ap_entree
integer k1,k2,K,k7,k8,i
real eff,tc,eff_sw,t_sw
real, dimension (8,60) :: C
k7=k1
k8=k2
if (C(6,k8) > (seuil_w_ap)) then
  k8=k2+1
  call iteration(C,k7,k8,m_entree,w_ap_entree,1000,eff,tc,eff_sw,t_sw,K)
end if

if (C(1,k7) < (seuil_masse*m_entree)) then
  C(1,k7) = 0
  C(2,k7) = 0
  C(3,k7) = 0
  C(4,k7) = 0
  C(5,k7) = 0
  C(6,k7) = 0
  C(7,k7) = 0
  C(8,k7) = 0
  k7=k1+1
  call iteration(C,k7,k8,m_entree,w_ap_entree,1000,eff,tc,eff_sw,t_sw,K)
end if
end subroutine verification

```

## 4.2 Exemple de simulation obtenue par le programme purification

```

=====
                    Résultat du programme Purification
=====
                    MODELISATION DES ETAPES DE CRISTALLISATION DU BIO AA
=====

CARACTERISTIQUES DE CRISTALLISATION
-----
Taux de cristallisation = 65.0000 %
Efficacité de la cristallisation = 0.500000
Taux de ressuage = 5.00000 %
Efficacité du ressuage = 0.450000
Proportion initiale en AP 6000.00 ppm(masse)
Masse initiale à purifier 100.000 kg
Alimentation au niveau du cristalliseur #

-----

tableau des masses des flux entrants et sortants de chaque cristalliseur

-----
nb crist  masse(entree)  masse(liq)  masse(cristaux)  masse (sw)
-----
1         15.1000         5.30000    9.30000          0.500000
2         41.7000         14.6000    25.7000          1.40000
3         88.6000         31.0000    54.7000          2.90000
4         171.400        60.0000    105.900          5.60000
5         317.600        111.100    196.100          10.3000 #
6         289.600        101.400    178.800          9.40000
7         240.300        84.1000    148.400          7.80000
8         153.400        53.7000    94.7000          5.00000

-----

tableau des composition en AP des flux entrants et sortants de chaque
cristalliseur

-----
nb crist  w_ap(entree)  w_ap(liq)  w_ap(cristaux)  w_ap(sw)
-----
1         60411.0       106847.    30206.0         134248.
2         32754.0       57931.0    16377.0         72788.0
3         17963.0       31771.0    8982.00         39919.0
4         9945.00       17590.0    4973.00         22101.0
5         5547.00       9811.00    2773.00         12327.0 #
6         2832.00       5009.00    1416.00         6294.00
7         1460.00       2582.00    730.000         3244.00
8         761.000      1346.00    381.000         1692.00

-----

BILAN

le nombre d etapes de cristallisation est de 8

pour un rendement global de 94.7200 %
avec une production d AA glacial dont la teneur en AP est de 380ppm
(masse)

```

## **BIBLIOGRAPHIE**

Beilles S., Franke R., Nordhoff S., « Influence of Water as an Impurity on Acrylic Acid Melt Crystallization », *Chem. Eng. Trans.*, **2002**, *1*, 725-730

Boese R., Bläser D., Steller I., Latz R., Bäumen A., « Redetermination of 2-Propenoic Acid at 125K », *Acta Crystallographica, Section C*, **1999**, *55*, IUC9900006, Pages ii

Burk M. J., Pharkya P., Van Dien S. J., Burgard A. P., Schilling C. H., « Procédés pour la Synthèse d'Acide Acrylique et Dérivés à partir d'Acide Fumarique », Brevet EP 2348008 A1, **27 juillet 2011**

Chen L., Li J., Matsuoka M., « Experimental and theoretical Investigation of the Purification Process of Organic Materials in a Continuous Inclined Column Crystallizer », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 2818-2823

Chickos J. S., Acree, W. E. Jr., « Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2003**, *32*, 1880-2002

Chubarov G. A., Danov S. M., Brovkina G. V., « Liquid-Solid Equilibrium in the Acrylic Acid – Water, Acrylic Acid – Acetic Acid, and Methacrylic Acid – Water Systems », *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **1978**, *51*, 1899-1900

Cohen-Adad, R.; Cohen-Adad, M. T. « Solubilities of Solids in Liquids », In Hefter G.T., Tomkins R.P.T., *The Experimental Determination of Solubilities*, **2004**, Ed. John Wiley & Sons: Chichester.

Desré P., Hodaj F., « Equilibres de Phases dans les Systèmes Binaires », In *Thermodynamique des matériaux – Equilibres de Phases et Métastabilité*, Ed. EDP Sciences, **2010**, 167-182

Dubois J. L., Patience G., « Method for Preparing Acrylic Acid from Glycerol », Brevet WO 2008/087315 A2, **24 juillet 2008**

Dubois J. L., Duquenne C., Holderich F., « Method for Producing Acrylic Acid from Glycerol », Brevet US 2008/0183013 A1, **31 juillet 2008**

Eck B., Baumann D., Heilek J., Müller-Engel K. J., « Method for the Purification of a Crude Acrylic Acid Melt », Brevet US 7,112,695 B2, **26 septembre 2006**

Fauconet M., « Procédé de Fabrication de l'Acide Acrylique Bio-Ressourcé à partir du Glycérol », Brevet WO 2001/010036 A1, **27 janvier 2011**

Fiege C., Joh R., Pietri M., Gmehling J., « Solid-Liquid Equilibria for Different Heptanones with Benzene, Cyclohexane and Ethanol », *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, *41*, 1431-1433

- Funakoshi K., Uchida H., Takiyama H., Matsuoka M. « Influence of Reflux Ratio on Separation and Purification of Acrylic Acid by Inclined Column Crystallizer », *J. Cryst. Growth*, **2002**, 237, 2251-2256
- Green D. W., Perry R. H., « Physical and Chemical Data », In *Perry's Chemical engineers' Handbook*, Ed. McGraw-Hill, **2008**, 44-560, ISBN: 0071511253
- Gmehling J., Anderson T. F., Prausnitz J. M., « Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1978**, 32, 178-193
- Guardani R., Neiro S. M. S., Bülau H., Ulrich J., « Experimental Comparison and Simulation of Static and Dynamic Solid Layer Melt Crystallization », *Chem. Eng. Science*, **2001**, 56, 2371-2379
- Haynes W. M., « Physical constant of organic compounds », In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91th edition; CRC press Inc.; **2011**
- Hengstermann A., Kadam S., Jansens P. J., « Influence of Supercooling and Water Content on Crystal Morphology of Acrylic Acid », *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9, 4, 2000-2007
- Hengstermann A., Cameretti L., « Solvent Screening and Measurement of Phase Diagrams for the Yield Maximization of Acrylic Acid Crystallization », *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55, 4597-4606
- Hengstermann A., Kuppinger F. F., Mosler J., Meier R., « Purification of Crystalline Phase (Meth)Acrylic Acid from Product Mixtures by means of Layered Crystallization », Brevet DE 102010031507 A1, **8 décembre 2011**
- Higgs M. A., Sass, D. L., « Solid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Organic Compounds », *Fluid Phase Equilibria*, **1995**, 113, 117-126
- Jakob A., Joh R., Rose C., Gmehling J., « Solid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Organic Compounds », *Fluid Phase Equilibria*, **1995**, 113, 117-126
- Kim K. J., « Impurity Distributions in Crystalline Solid Layer in Melt Crystallization », Martin Luther Universitaät Halle-Wittenberg, **2001**, 68-91
- Klein J. P., Boistelle R., Dugua J., « Cristallisation Industrielle – Aspects Pratiques », dans : *Techniques de l'ingénieur*, Edition T.I., Référence J 2 788, **1994**
- Kurosama I., « Solid-Liquid Equilibrium in Multi-Solute Systems », Georgia Institute of technology, **2004**
- Latieule S., « Acide Acrylique Vert, Arkema proche du stade industriel », *Formule Verte*, **2011**, 7, 8-9
- Le Hénaff T., « Pôle de chimie industrielle », dans : Document de référence Arkema, **2011**, 19

Lebedev B. V., Kulagina T. G., Veridusova V. V., « Thermodynamics of Acrylic Acid from T = 5 K to T = 330 », *J. Chem. Thermodynamics*, **1999**, 31, 1077-1084

Lohmann J., Roepke T., Gmehling J., « Solid-Liquid Equilibria of Several Binary Systems with Organic Compounds », *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 856-860

Macchammer O., Dams A., Eck V., Proll T., « Purification of Acrylic Acid and Methacrylic Acid », Brevet US 5,831,124, **3 novembre 1998**

Matsunami E. H., Sugio M. K., « Method for Producing Acrylic Acid », Brevet EP 2 103 591 A1, **29 septembre 2009**

Matsuoka M., « Solid Liquid Equilibria of Binary Organic Mixtures », *Bunri Gijutsu (Separation Process Engineering)*, **1977**, 7, 245 – 249

Matsuoka M., Fukushima H., « Determination of solid liquid equilibrium », *Bunri Gijutsu (Separation Process Engineering)*, **1986**, 16, 4 – 10

Matsuoka M., Fukuda T., Takagi Y., Takiyama H., « Purification of Organic Solid Solutions by Melt Crystallization : Comparison between Layer and Suspension Crystallization », *Journal of Crystal Growth*, **1996**, 166, 1035-1039

Myasnikov S. K., « Transport of Impurities out of a Two-Phase Crystal Layer into a Melt under the Effect of a Temperature Gradient: Mechanisms and Kinetics », *Theor. Found. Chem. Eng.*, **2003**, 37, 2, 137-143

Myasnikov S. K., Kulov N. N., « Fractional Crystallization on Cooled Walls: Separation Efficiency with a Growing Crystal Layer, its Diffusion Washing and Partial Melting », *Theor. Found. Chem. Eng.*, **2008**, 42, 3, 231-241

Nakagawa S., « Method for Producing (Meth) Acrylic Acid », Brevet US 7,714,164 B2, **11 mai 2010**

Nordhoff S., Beilles S.; Franke R., « Influence of water as an impurity on acrylic acid melt crystallization », *Chemical Engineering Transactions*, **2002**, 1, 725-730

Samarina A. V., Smirnova E. V., « Kinetics of Acrylic Acid Crystallization », *Trudy po Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, **1973**, 1, 168-169

Saxer K., « Fractional Crystallization Process », Brevet US 3,621,664, **23 novembre 1971**

Saxer K., Stadler R., « Method and Apparatus for Purifying Acrylic Acid, and Acrylic Acid Purified by the Method », Brevet US 5,504,247, **2 avril 1996**

Scholz R., Wangnick K., Ulrich J., « On the Distribution and Movement of Impurities in the Crystalline Layers in Melt Crystallization Process », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1993**, 26, B156-B161

---

Straathof A. J. J., Sie S. Franco T. T., Van Der Wielen L. A. M., « Feasibility of Acrylic Acid Production by Fermentation », *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2005**, 67, 727-734

Strieter F. J., Templeton D. H., Scheuerman R. F., Sass R. L., « The Crystal Structure of Propionic Acid », *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 1233

Serata N., Ueno K., Hirao H. et al., « Production of Acrylic Acid with Crystallization Step », Brevet EP 1484308 A1, **8 décembre 2004**

Sugimoto T., « Process for Producing (Meth)Acrylic Acid and Crystallization System », Brevet US 2012/0046432 A1, **23 février 2012**

Ueno K., Ueoka M., Nakahara S., « Method for Producing Acrylic Acid », Brevet US 6,482,981 B2, **19 novembre 2002**

Ulrich J., Bülow H. C., « Melt Crystallization », In Myerson A. S., *Handbook of Industrial Crystallization*, 2<sup>nd</sup> edition, Ed. Butterworth-Heinemann, Stoneham, **2002**, 161-179

Ulrich J., « Is Melt Crystallization a Green Technology? », *Crystal Growth & Design*, **2004**, 4, 5, 879-880

Van't Land C. M., « Melt Crystallization », In *Industrial Crystallization of Melts*, Ed. Marcel Dekker E, USA, **2005**, 183-240, ISBN: 0-8247-4111-0

Wintermantel K., Stockburger D., Fuchs H., « Method of Separation by Fractional Crystallization from a Liquid Mixture », Brevet US 4,493,719, **15 janvier 1985**

Xu X., Lin J., Cen P., « Advances in the Research and Development of Acrylic Acid Production from Biomass », *Chinese J. Chem. Eng.*, **2006**, 14, 419-427

---

## Développement, conception et mise au point d'un procédé de purification du bio-acide acrylique par cristallisation en milieu fondu

### Résumé

**Mots-clefs :** procédé, séparation, purification, cristallisation en milieu fondu, cristalliseur, acide acrylique, acide propionique, diagramme de phases, cristallisation en film tombant, intensification de procédé

Actuellement produit à partir du pétrole, une voie de synthèse de l'acide acrylique (AA) à partir du glycérol est envisagée. Cependant, cet AA bio-sourcé contient davantage d'acide propionique (AP) que l'AA issu du propylène. Les techniques classiques de purification ne permettent pas de séparer les deux acides. Le diagramme de phases liquide-solide du binaire AA + AP est déterminé. Il présente un point eutectique à 25,65 % (mol) d'AA, un point péritectique à 50,00 % (mol) d'AA et donc, un large domaine dans lequel l'AA cristallise thermodynamiquement de façon pure. Les essais de purification en mode statique sur paroi froide affichent des résultats prometteurs, une efficacité de séparation correcte pour un rendement de 60 %. Afin d'améliorer les transferts de matière et de chaleur, des dispositifs en mode dynamique sont mis au point dont un cristalliseur en film tombant. Ce dispositif permet de multiplier par 2,8 la productivité, tout en conservant une bonne efficacité de séparation. Afin de diminuer la surfusion et de maintenir un bon transfert thermique malgré une couche cristalline relativement isolante, des surfaces de cristallisation micro- et milli-structurées sont envisagées. La productivité est encore améliorée et la modélisation du transfert thermique confirme ces résultats expérimentaux. Afin de se rapprocher des conditions industrielles, un brut synthétique de bio-AA est purifié. La cristallisation en milieu fondu permet de séparer toutes les impuretés testées. Enfin, un modèle de cascade de cristalliseurs fermés, avec recyclage des différentes phases, est proposé afin de dimensionner le procédé global. Les essais en conditions presque réelles et l'intensification du procédé de cristallisation permettent d'envisager sereinement la mise en œuvre du procédé industriel.

---

## Design and development of a process purification of bio-acrylic acid by melt crystallization

**Keywords:** purification, melt crystallization, acrylic acid, propionic acid, glycerol, phase diagram, glycerol, falling film crystallization, process intensification

With a global market exceeding four million tons per year, acrylic acid (AA) is a major intermediate chemical. The current AA synthesis is based on propylene, which is produced from oil. Thus, a novel production route is envisioned, based on glycerol, a green byproduct of oleochemistry and biodiesel production. However, current crude biobased AA contains a higher proportion of PA than AA from petrochemical origin. Classical purification techniques of AA cannot efficiently separate these two chemicals. In a first part, liquid-solid phase diagram of the binary system AA + PA is determined. This liquid-solid equilibrium exhibits an peritectic behavior at 50.0% (mol) d'AA, a eutectic point at 25.65% (mol) d'AA and thus, this diagram is favorable to the purification of AA. First purification tests by static solid layer melt crystallization show promising results: a correct separation efficiency for a yield varying between 60 et 70 %. To improve heat and mass transfer, dynamic crystallization set-up are developed, including a falling film crystallizer. This set-up multiplies by 2.8 the productivity of purification, while keeping a good separation efficiency. To reduce supercooling and to keep a good heat transfer despite the crystalline layer which is a thermal insulator, micro-and milli-structured crystallization surface are considered. Productivity is further improved and heat transfer modeling confirms the experimental results. To be nearer to industrial conditions, synthetic crude bio-AA is purified. Melt crystallization can separate all the impurities which are present in the medium. To scale the overall process a cascade model of closed crystallizers with recycling the different phases, is proposed. The intensification of the process of melt crystallization permits to consider the implementation of the industrial process.

---