



HAL
open science

Mise en place d'un profil de vitesse d'agitation pour améliorer la distribution granulométrique des cristaux de glycine

Damien Despinoy, Marie Debacq, Mihasina Rabesiaka, Béatrice Somarriba, Catherine Porte

► To cite this version:

Damien Despinoy, Marie Debacq, Mihasina Rabesiaka, Béatrice Somarriba, Catherine Porte. Mise en place d'un profil de vitesse d'agitation pour améliorer la distribution granulométrique des cristaux de glycine. Congrès CRISTAL2, Nov 2003, Toulouse, France. hal-01500270

HAL Id: hal-01500270

<https://hal.science/hal-01500270>

Submitted on 2 Apr 2017

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

MISE EN PLACE D'UN PROFIL DE VITESSE D'AGITATION POUR AMÉLIORER LA DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DES CRISTAUX DE GLYCINE

Damien DESPINOY, Marie DEBACQ*, Mihasina RABESIAKA,
Béatrice SOMARRIBA, Catherine PORTE

CNAM, Chaire de Chimie Industrielle - Génie des Procédés, 2 rue conté, 75003 Paris (EA21)

** marie.debacq@cnam.fr*

RÉSUMÉ

La cristallisation est une opération de purification couramment employée dans les industries chimique, pharmaceutique et cosmétique. A l'échelle industrielle, le contrôle de la distribution granulométrique est une préoccupation constante car les opérations de traitement suivant la cristallisation (filtration, essorage...) ainsi que la manutention du produit, sont grandement facilitées lorsque la distribution granulométrique est resserrée autour d'une taille cible. La recherche de nouvelles pistes permettant de contrôler la distribution granulométrique de la glycine nous a conduit à nous intéresser à la vitesse d'agitation dans le cristalliseur, et plus particulièrement à l'établissement d'un profil de vitesse d'agitation permettant de limiter l'influence de l'attrition et de l'agglomération, phénomènes nuisibles à l'obtention d'une distribution granulométrique homogène. Un premier profil d'agitation a été déterminé par Mécanique des Fluides Numérique, puis amélioré expérimentalement. Une bonne distribution granulométrique est obtenue lorsque la vitesse d'agitation, élevée en début de cristallisation, diminue progressivement, puis est à nouveau augmentée en fin d'opération.

Mots clés : cristallisation, agitation, attrition, agglomération, glycine, Mécanique des Fluides Numérique

INTRODUCTION

La cristallisation est une opération unitaire primordiale pour la mise en forme des produits chimiques, pharmaceutiques et cosmétiques. Parmi tous les paramètres influençant la cristallisation, l'agitation est un facteur clé, qui assure la mise en suspension des cristaux, favorise le transfert de chaleur et de matière au sein de la solution et peut induire des phénomènes d'attrition et d'agglomération^[1]. Pour un mobile donné, la vitesse d'agitation peut ainsi favoriser soit la croissance ou l'agglomération, soit la fragmentation des cristaux et donc agir directement sur la distribution granulométrique.

En ce qui concerne la glycine, les cristaux recherchés doivent avoir une taille relativement importante (de l'ordre du millimètre), avec une granulométrie homogène. L'augmentation de la vitesse d'agitation améliore le transfert de matière et favorise la croissance cristalline^[2,3]. Travailler à faible vitesse d'agitation entraîne une sédimentation partielle, et donc un risque d'encroûtement du cristalliseur. En outre, la diminution de la vitesse d'agitation favorise l'agglomération, qui conduit à un produit de mauvaise qualité : les agglomérats sont en effet particulièrement fragiles et lors de la manipulation des poudres, ils se brisent et libèrent de fines particules dans le milieu, ce qui diminue en général la coulabilité du produit.

Par ailleurs, les monocristaux de glycine étant fragiles, la vitesse d'agitation ne doit pas être trop élevée pour ne pas briser les cristaux et ainsi disperser la distribution granulométrique. Toutefois la fréquence de chocs des cristaux augmentant en même temps que la taille et le nombre des cristaux, le phénomène d'attrition est limité en début de cristallisation.

Ainsi l'importance relative de l'attrition et de l'agglomération varie tout au long de la cristallisation, c'est pourquoi il n'est pas forcément judicieux de travailler à vitesse d'agitation constante. Le but de notre étude est de valider la pertinence d'un profil de vitesse d'agitation, et ce afin d'obtenir une meilleure distribution granulométrique de la glycine.

DÉFINITION D'UN PROFIL DE VITESSE D'AGITATION PAR SIMULATION NUMÉRIQUE

Une étude précédente ^[4] a montré que, dans le cas de la glycine, l'utilisation d'une turbine de Rushton avec une vitesse d'agitation de 350 tr/min, permet de réduire l'attrition et d'éviter la formation d'agglomérats. La vitesse finale pour le profil d'agitation est donc fixée à 350 tr/min.

Un logiciel de mécanique des fluides numérique peut résoudre de manière itérative les équations différentielles qui gouvernent les écoulements diphasiques dans une géométrie donnée par la méthode des volumes finis ^[5]. À l'aide du logiciel MixSim[®] 1.7 (associé à Fluent[®] 4.5), une carte de référence (simulations 2D) est établie, représentant la fraction volumique de cristaux en fin de cristallisation, lors d'une opération à 350 tr/min. Pour chaque instant au cours de la cristallisation, nous allons chercher une vitesse d'agitation qui permette d'obtenir une carte de fraction volumique la plus semblable possible à cette carte de référence. Pour quantifier cette "similitude", on définit un critère, correspondant à la portion de cristalliseur riche en solide (fraction volumique supérieure à 40 %), déterminé à l'aide du code couleur Fluent (du jaune au rouge). Le logiciel Photoshop[®] 7.0 permet d'isoler et de mesurer cette surface (Figure 1). Dans le cas de la carte de référence, 6,4 % de la surface totale est riche en cristaux. Pour chaque instant, la vitesse d'agitation sera donc déterminée de telle sorte que la portion de cristalliseur riche en solide soit également de 6,4 %.

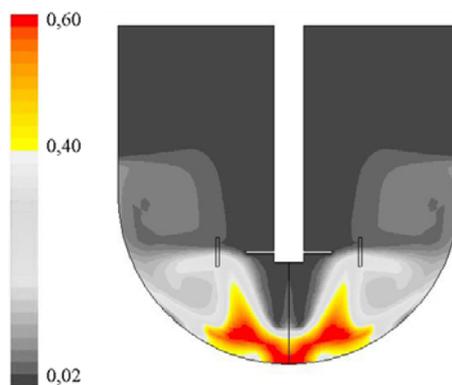


Figure 1 : Carte de référence (fraction volumique de solide) : la zone riche en solide est laissée en couleur, le reste du cristalliseur est passé en niveaux de gris.

La cristallisation de la glycine est réalisée par refroidissement avec ensemencement en régime discontinu. À l'échelle laboratoire, la cuve à double enveloppe présente un volume opératoire de 600 mL. Le profil de refroidissement est convexe (type Mullin ^[6]) entre 70 et 35 °C. L'ensemencement est effectué à 68 °C.

Lors des simulations, les seuls paramètres qui varient au cours de la cristallisation sont la taille des particules et la fraction volumique de solide dans la cuve. La taille moyenne des cristaux à l'instant t peut être obtenue en utilisant la loi de croissance à vitesse constante ($G = 6 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ pour la glycine) :

$$L = L_s + G \cdot t \quad (\text{éq. 1})$$

Où L (m) est la taille moyenne des cristaux de glycine à l'instant t (s) et L_s la taille des amorces ($250 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

Les fractions volumiques moyennes de cristaux de glycine pour chaque température sont calculées à partir de la courbe de solubilité. Pour la glycine, cette courbe est linéaire entre 70°C et 35°C et est donnée par la relation suivante ^[7] :

$$C^* = 0,556 \cdot T + 11,804 \quad (\text{éq. 2})$$

Où C^* est la solubilité (g de glycine / 100 g d'eau) à la température T (°C).

La relation entre le temps de cristallisation t et la température T établie lors de travaux précédents ^[8] est donnée par le profil de refroidissement convexe suivant :

$$T = 70 - 1,29 \cdot 10^{-3} \cdot t - 1,82 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 - 8,49 \cdot 10^{-12} \cdot t^3 \quad (\text{éq. 3})$$

Les paramètres utilisés pour les simulations et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 :

température (°C)	temps moyen (s)	taille des cristaux (mm)	fraction volumique en solide (-)	vitesse d'agitation (tr/min)	portion (%)
70 - 68	0	0,00	0,000	-	-
68 - 65	771	0,34	0,025	-	-
65 - 60	2694	0,42	0,039	-	-
60 - 55	3921	0,47	0,056	-	-
55 - 50	5148	0,52	0,072	290	0,5
				280	1,4
				270	4,0
				260	4,4
				250	2,2
50 - 45	5986	0,56	0,087	320	3,0
				310	1,5
				300	5,0
				290	5,2
				280	1,6
45 - 40	6780	0,59	0,102	270	2,2
				340	1,8
				330	3,4
				320	4,8
40 - 35	7574	0,62	0,117	310	6,3
				350	6,4

Tableau 1 : Paramètres et résultats des simulations avec MixSim/Fluent.

Des travaux précédents ^[4] avaient montré qu'il ne faut pas dépasser la vitesse d'agitation (constante) de 350 tr/min pour éviter l'attrition. Ces simulations montrent que pour maintenir le critère que nous avons défini, une vitesse d'agitation plus faible peut être appliquée avant la fin de la cristallisation.

Toutefois les calculs avec Fluent ont posé deux problèmes majeurs : Tout d'abord une instabilité numérique dans le calcul des suspensions solides, nous a conduit à définir un critère de convergence du calcul assoupli par rapport au critère de convergence habituels (résidu $< 10^{-3}$). Ensuite lorsqu'il y a peu de cristaux, il est impossible d'atteindre le critère de 6,4 % de cristalliseur riche en glycine que nous nous étions fixés. La validation et l'amélioration du profil de vitesse d'agitation sont effectuées en procédant à des cristallisations.

VALIDATION ET AMÉLIORATION EXPÉRIMENTALES

1. Matériel et méthodes

Notre installation (Figure 2) permet de réaliser une cristallisation discontinue par refroidissement d'une solution saturée. Le cristalliseur est une cuve à double enveloppe d'une capacité de un litre. Le contrôle de la température est assuré par un cryothermostat programmable HUBER CC230. Le système d'agitation comprend un moteur à vitesse de rotation variable et un mobile de type turbine de Rushton à 6 pales droites.

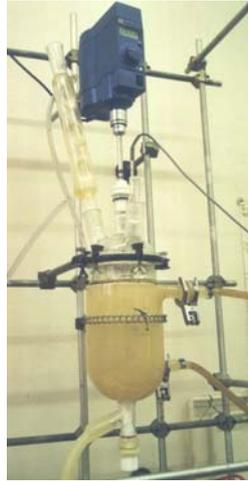


Figure 2 : Montage expérimental.

Pour la cristallisation de la glycine, la température de début de cristallisation est de 70 °C. La quantité d'eau utilisée est de 600 g, ce qui à 70 °C, correspond à 304,8 g de glycine à dissoudre pour atteindre la saturation. Pour effectuer la cristallisation, la température est portée à 75 °C pour avoir une dissolution complète et rapide. Puis la température est maintenue à 70 °C quelques minutes et le profil de refroidissement convexe commence (équation 3). L'amorçage est réalisé à 68 °C. En fin de cristallisation, la solution est maintenue pendant 15 minutes à 35 °C pour permettre au système de revenir à l'équilibre. Après la cristallisation, les cristaux obtenus sont filtrés, lavés au méthanol, séchés à l'air libre, puis tamisés en voie sèche (série AFNOR).

2. Résultats

La Figure 3 représente le premier profil d'agitation que nous avons appliqué au cours de la cristallisation. La Figure 4 montre que la distribution granulométrique est fortement altérée avec ce profil d'agitation croissant. En effet, il y a beaucoup moins de grosses particules et beaucoup plus de fines qu'avec la vitesse d'agitation constante (à 350 tr/min). Ce mauvais résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'en début de cristallisation, la vitesse d'agitation, très

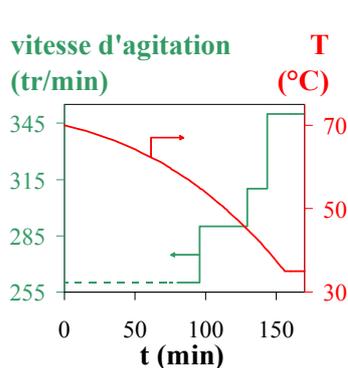


Figure 3 : Profils de vitesse d'agitation et de température (— : profil déterminé avec Fluent ; - - - - - extrapolation).

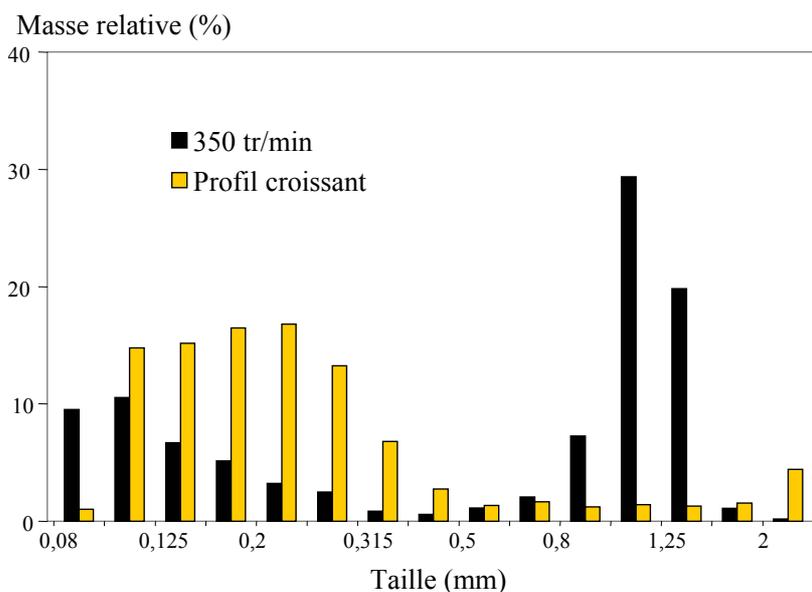


Figure 4 : Distributions granulométriques à vitesse d'agitation constante et pour le profil croissant.

faible, aurait empêché la croissance des cristaux au profit de l'agglomération. De plus, les agglomérats, plus fragiles que les cristaux, auraient éclaté lorsque la vitesse d'agitation a été augmentée, libérant ainsi de nombreuses fines particules dans la suspension.

L'attrition concerne plus les gros cristaux que les petits, ce qui veut dire qu'en début de cristallisation, lorsque les amorces n'ont pas encore eu le temps de croître, on peut augmenter la vitesse d'agitation sans provoquer un risque d'abrasion des cristaux. C'est pourquoi, un profil d'agitation décroissant en début de cristallisation et croissant en fin de cristallisation a été mis en place. Ce profil d'agitation dit parabolique (Figure 5) a donné de bons résultats puisque la distribution (Figure 6) montre que, par rapport à une vitesse d'agitation constante, la fraction de cristaux de taille comprise entre 1 et 1,25 mm a augmenté sensiblement (elle passe de 29,4 à 53,5 %). Dans le même temps, la proportion de fines particules a diminué (par exemple la classe de 0,1 à 0,125 mm diminue de 6,7 à 1,9 %). Nous avons donc réussi à resserrer la distribution granulométrique de la glycine autour des grandes tailles. Toutefois on note que la proportion de très grosses particules (1,25 à 1,6 mm) a baissé de 19,9 à 11,4 %.

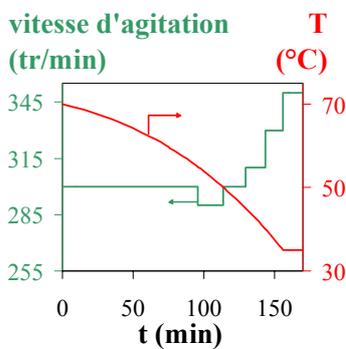


Figure 5 : Profil de vitesse d'agitation parabolique et profil de température.

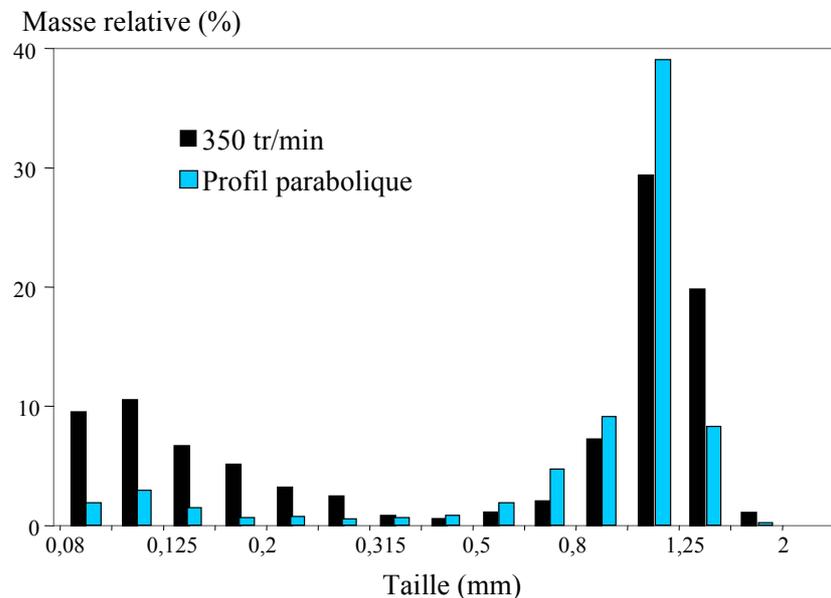


Figure 6 : Distributions granulométriques à vitesse d'agitation constante et pour le profil parabolique.

En fin de cristallisation, nous procédons à un palier de température, pendant lequel la croissance cristalline est négligeable car la sursaturation est très faible. Il y a donc peu de risque de voir se former des agglomérats si on diminue la vitesse d'agitation au cours de ce palier, or cette diminution permettrait de limiter l'attrition. Un nouveau profil d'agitation dérivé du précédent, mais avec une vitesse initiale plus élevée et une vitesse finale plus faible est donc mis en place (Figure 7). La Figure 8 montre que par rapport au profil dit parabolique, la fraction de cristaux de taille comprise entre 1,6 et 2 mm a augmenté (elle passe de 11,4 à 22,3 %) sans que la proportion de la fraction de 1,25 à 1,6 mm n'ait trop diminué (53,5 à 48,4 %). La proportion de fines particules a été légèrement abaissée. Il semble donc que nous ayons amélioré la qualité du produit cristallisé grâce à ce nouveau profil. Toutefois les différences observées entrent quasiment dans la marge d'erreur de la reproductibilité des essais.

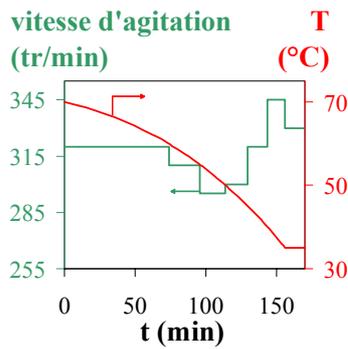


Figure 7 : Profil de vitesse d'agitation amélioré et profil de température.

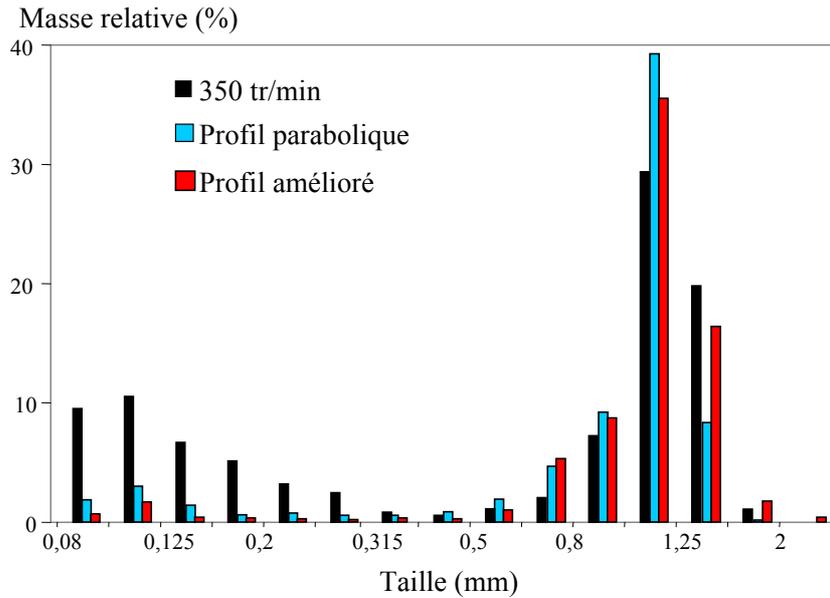


Figure 8 : Distributions granulométriques pour les profils de vitesse d'agitation parabolique et amélioré.

CONCLUSION

Le but de cette étude était de proposer des solutions pour améliorer la distribution en taille des cristaux de glycine. Il est apparu que la mise en place d'un profil de vitesse d'agitation est une piste prometteuse, d'autant plus que ceci pourra aisément être réalisé à l'échelle industrielle. Il est notamment possible de limiter l'agglomération en début de cristallisation, en travaillant à vitesse d'agitation pas trop basse. On peut ensuite diminuer la vitesse d'agitation, puis l'augmenter, mais raisonnablement, pour éviter l'attrition en fin de cristallisation.

Il faut maintenant mettre en place une méthode plus systématique pour déterminer le profil de vitesse d'agitation, en s'appuyant sur un pilotage voire un asservissement de la vitesse d'agitation, et une optimisation - par exemple via un plan d'expérience.

REFERENCES

- [1] Klein J., Boistelle R., Dugua J., Cristallisation industrielle – aspect théoriques, Les techniques de l'ingénieur, J1500 (1997)
- [2] Caron M., Automatisation et optimisation de la cristallisation, Doctorat de l'Université Paris VI et du CNAM (1992)
- [3] Roustan M., Pharamond J.C., Line A., Agitation. Mélange - Concepts théoriques de base, Les techniques de l'ingénieur, J3800 (1999)
- [4] Rabesiaka M., Contrôle de la distribution en taille de particules dans la cristallisation de la glycine, DEA de Chimie appliquée et Génie des procédés industriels de l'Université Paris VI et du CNAM (2002)
- [5] Micale G., Moutante G., Grisafi F., Brucato A., Godfrey J., CFD simulation of particule distribution in stirred vessels, Chemical engineering research & design, vol 78, pp 435-444, (2000)
- [6] Mulin J W, Nyvlt J., Programmed cooling of batch crystallizers, Chemical engineering science, vol 26, pp 369-377 (1970)
- [7] Loï Mi Lung-Somarriba B., Étude des mécanismes mis en jeu dans la cristallisation de la glycine – Contrôle de la distribution granulométrique et mise à l'échelle, Doctorat de l'Université Paris VI et du CNAM (2003)
- [8] Moscova-Santillan M., Conception de systèmes de supervision pour le contrôle-commande des procédés. Application d'intérêt pédagogique, industriel et de recherche., Doctorat de l'Université Paris VI et du CNAM (2000)