

Le Purificateur Brodie

Un nouveau procédé industriel pour la purification de produits chimiques organiques.

par J. Wim Horsmans

(Directeur commercial, Stork Velsen, Hollande *)

Introduction

Les produits chimiques organiques fabriqués à partir du pétrole, du charbon et du gaz naturel sont souvent purifiés par distillation, extraction, et parfois même, par cristallisation.

Ces procédés sont très connus, et ont un large champ d'application. Toutefois, pour de nombreux mélanges de produits, de telles purifications sont parfois difficiles et chères.

Au cours des 10 dernières années, un nouveau procédé, le Purificateur Brodie est apparu sur le marché. Il permet de résoudre la plupart des problèmes de purification.

Le Purificateur Brodie, développé par Union Carbide Australia Limited, est capable de fournir des produits de très haute pureté, à partir de mélanges tels que des mélanges d'isomères, à des coûts considérablement réduits. Ceci a été prouvé à une échelle industrielle pour de nombreux produits.

Cet article décrit, d'une manière brève, la théorie mise en jeu, le procédé et les paramètres utilisés pour concevoir une unité, les données économiques et les applications du Purificateur Brodie.

Théorie mise en jeu.

Principes relatifs à la cristallisation

Le Purificateur Brodie est un cristalliseur fractionné continu. Il fonctionne sur le principe de la différence de composition à l'équilibre, entre deux phases solide et liquide. Les compositions à l'équilibre résultant du diagramme de phases peuvent être classées en deux catégories principales : les systèmes présentant un eutectique et les systèmes présentant une solution solide. Dans le système eutectique, représenté sur la figure 1A, la composition théorique à l'équilibre d'un cristal produit à partir d'une solution saturée de composition C_1 , à une température correspondante T_1 , sera de 100 % en produit A.

Au fur et à mesure que le mélange se refroidit, et que les cristaux purs sont éliminés, le liquide s'appauvrit en produit A. Quand la composition du liquide s'approche de la composition correspondant à l'eutectique C_E , à une température T_0 , des cristaux comprenant les deux produits se forment et toute séparation ultérieure est impossible.

Dans la pratique, la courbe de refroidissement ne suivra le diagramme que si les cristaux purs sont éliminés, sans occlusion, ni adhésion d'impuretés à leur surface, au cours de leur formation.

Dans le système présentant une solution solide comme indiqué à la figure 1B, les cristaux produits à partir d'une solution C_1 , à une température T_1 contiendront les produits A et B à la composition C_2 . Par recristallisation de ces cristaux à une température T_2 et un liquide de composition C_2 , de nouveaux cristaux purs de composition C_3 vont apparaître. De cette façon, un produit pur A peut être obtenu par recristallisations successives.

Dans la pratique, les mélanges de produits chimiques organiques contiennent souvent des impuretés qui forment en même temps des solutions solides et des eutectiques, et pour obtenir des produits extrêmement purs, on doit avoir recours à des recristallisations.

* Bureau en France : Stork Inter France, 2 Passage de la Gare, 92420 Vaucresson.

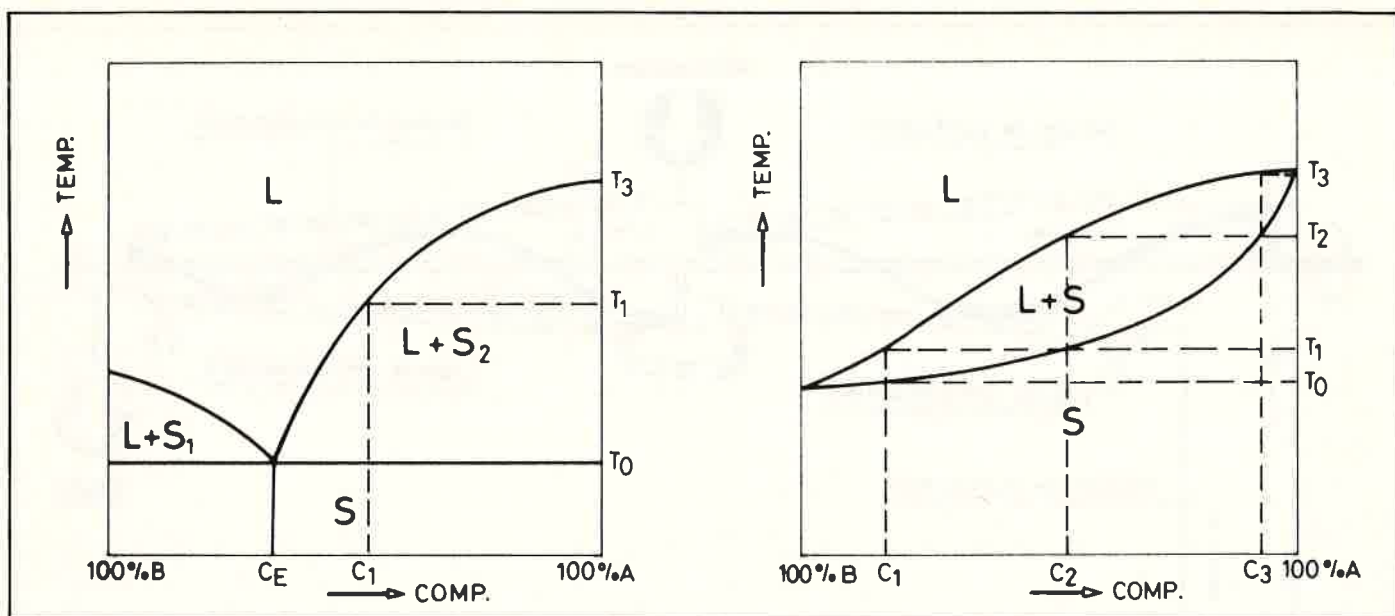


Figure 1A. Système eutectique.

Figure 1B. Solution solide.

L = Liquide, S = Solide.

Système eutectique. Solution solide

Dans les procédés de cristallisation conventionnels, le produit d'alimentation est successivement cristallisé, soutiré, lavé et éventuellement recristallisé. Chaque cycle représentant un étage de séparation sur le diagramme de phase.

Des étapes analogues sont obtenues lors de la distillation et peuvent être représentées sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur. Dans la distillation, ce procédé par étapes a été remplacé par la distillation fractionnée. Cependant, bien que de nombreuses méthodes aient été essayées, la cristallisation fractionnée à contre courant à alimentation centrale n'a été réalisée, à une échelle industrielle, qu'avec l'utilisation d'un Purificateur Brodie.

Principe de l'opération

Le Purificateur Brodie consiste en un tube horizontal comprenant les sections de récupération et raffinage, et en un tube vertical comprenant la section de purification (figure 2). A l'intérieur des tubes horizontaux, un convoyeur hélicoïdal assure le transport des cristaux vers la section de purification. Le tube horizontal est caractérisé par un gradient de température de la section de purification à la section de récupération, d'où l'on retire le résidu. La section de purification est équipée à sa base d'un réchauffeur. Le gradient de température le long de la section de récupération et de raffinage est maintenu par l'élimination de calories au travers de la paroi, par l'injection de chaleur au niveau de l'alimentation et au niveau du reflux provenant de la section de purification. L'alimentation pénètre entre la section de récupération et la section de raffinage. Elle est refroidie et elle s'écoule vers la sortie résidu. Les cristaux de produits à récupérer apparaissent dans le courant d'alimentation, au fur et à mesure qu'ils sont refroidis, et sont transportés, à contre courant du liquide d'alimentation, vers la section de raffinage. Au fur et à mesure que les cristaux sont soutirés, le débit du courant d'alimentation diminue. La température à la sortie résidu est choisie de façon à obtenir le rendement souhaité et sa limite inférieure est le point de cristallisation de l'eutectique ou de la solution solide comme indiqué sur la figure 1.

Les cristaux formés sont transportés vers le point d'alimentation et passent ensuite dans la section de raffinage, à contre courant du liquide de reflux. En passant de la section de récupération et raffinage vers la section de purification, les cristaux sont soumis à une température constamment croissante, et sont mis en contact avec une liqueur-mère de plus en plus riche, ce qui entraîne une augmentation de la granulométrie.

De cette façon, les cristaux agités des systèmes à solution solide sont

continuellement recristallisés et leur pureté augmente en passant de l'extrémité résidu à la section de purification.

Après la section de raffinage, les cristaux tombent dans la section de purification, à contre courant du liquide de reflux. Ils atteignent leur température maximale à la base de cette section et ils sont fondus. Une partie du produit fondu est soutirée et constitue le produit final, le restant formant le reflux liquide circulant vers le haut en direction de la section de raffinage. (S'il n'est pas possible de faire fondre les cristaux ou s'ils ne sédimentent pas assez rapidement, un solvant peut remplacer l'usage de la fusion.)

La plus grande partie du reflux est recristallisée dans la section de raffinage. En augmentant le taux de reflux, on augmente la recristallisation et le lavage des cristaux ce qui entraîne une plus grande pureté du produit final. Les taux de reflux appliqués dans le Purificateur Brodie sont très bas (0,5 seulement) comparés à la distillation.

Paramètres utilisés pour la conception d'une unité

Les paramètres utilisés pour la conception d'un Purificateur Brodie, pour un produit donné, sont établis à partir de théories relatives aux phénomènes de transfert de matière et de chaleur (analogie avec la distillation fractionnée). Elles font aussi appel à de nouveaux modèles mathématiques ayant trait au transport solide-liquide, à la croissance et à la sédimentation des cristaux. Ces méthodes de calcul ont été développées, améliorées et testées pour différents produits sur des unités pilotes au cours des 10 dernières années, et plusieurs unités industrielles fonctionnant avec succès prouvent leur exactitude. L'étendue de cet article ne nous permet pas d'étudier en détail ces méthodes, nous allons cependant en mentionner les principaux éléments.

Les différences de densité que l'on observe dans le Purificateur Brodie, entre les phases liquide et solide, sont nettement inférieures à celles que l'on observe dans la distillation fractionnée entre les phases liquide et vapeur. D'autre part, les résistances dues à la viscosité entre les phases solide et liquide, sont plus importantes qu'entre les phases liquide et vapeur. C'est pourquoi le transport à contre courant solide-liquide est difficile et doit être très lent. C'est la raison pour laquelle des temps de séjour supérieurs à 10 heures sont souvent utilisés dans le Purificateur Brodie.

Le transport des cristaux, à contre courant, dans la liqueur-mère est assuré par le convoyeur-racleur. Son but n'est pas seulement de mouvoir les cristaux lentement, mais aussi de créer une agitation qui assure un contact adéquat entre les deux phases. Le convoyeur-racleur a une forme spéciale qui varie selon les produits.

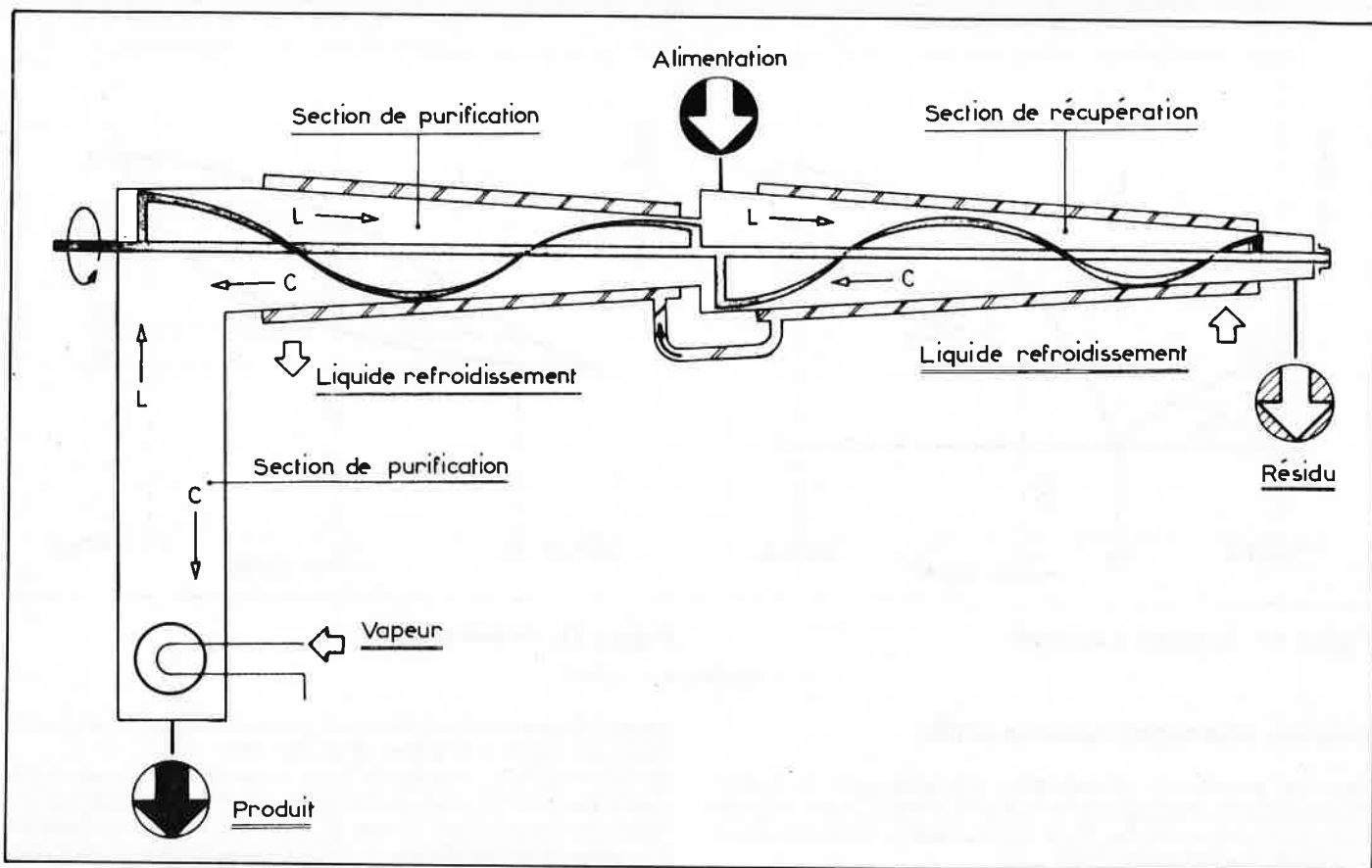


Figure 2. Schéma de principe du Purificateur Brodie.

L = Liquide, C = Cristal.

Il est, d'autre part, important d'obtenir de gros cristaux, ce qui améliore la sédimentation, réduit la résistance due à la viscosité, et augmente la pureté du produit pour une solution solide. Toutefois, la période de recristallisation sera plus longue. Comme ce dernier facteur n'est pas limitatif, il peut être amélioré par une augmentation du taux de reflux. On calcule le Purificateur Brodie de façon à obtenir de gros cristaux.

Ceci est obtenu en évitant tout choc thermique au niveau de l'alimentation et dans le Purificateur Brodie, et en maintenant une différence de température entre les cristaux et le réfrigérant, aussi faible que possible. Ceci permet d'activer la croissance des cristaux et n'entraîne pas la production de nouveaux cristaux.

On maintient les gradients de température et de concentration dans

les sections de récupération et raffinage, en évitant tout vortex dans la liqueur-mère. Ceci est obtenu en conservant à une valeur suffisamment élevée, les vitesses du courant de reflux et du courant de liqueur-mère.

Comme le débit massique décroît de la section de raffinage vers le point d'alimentation, et aussi de la section de récupération vers l'extrémité résidu (figure 3), les sections de raffinage et récupération doivent être coniques (figure 2).

Dans la pratique, cependant, on utilise pour ces deux sections plusieurs tubes de diamètre variable, ce qui permet de ne pas s'éloigner de la forme idéale.

Données économiques

L'aspect économique du Purificateur Brodie dépend principalement du type d'application. On distingue :

• Consommation d'énergie

La consommation en énergie est basse. On peut réaliser une économie allant jusqu'à 90 % par rapport à la distillation. Ceci est dû au fait que le point de fusion est inférieur au point d'ébullition, que la chaleur latente de fusion est sensiblement inférieure à la chaleur latente de vaporisation et que les taux de reflux appliqués dans le Purificateur Brodie sont très inférieurs à ceux appliqués dans la distillation. Dans la cristallisation-fusion conventionnelle, la totalité de l'alimentation doit être refroidie jusqu'à la température la plus basse employée dans ce procédé, alors que dans le Purificateur Brodie, seul le résidu est refroidi à cette température.

Le tableau 1 donne les consommations en utilités, y compris l'eau de refroidissement, la vapeur et l'électricité.

• Fiabilité

Le Purificateur Brodie a prouvé qu'il est un procédé fiable avec des temps de fonctionnement supérieurs à 95 %. Ceci est dû au fait que ce

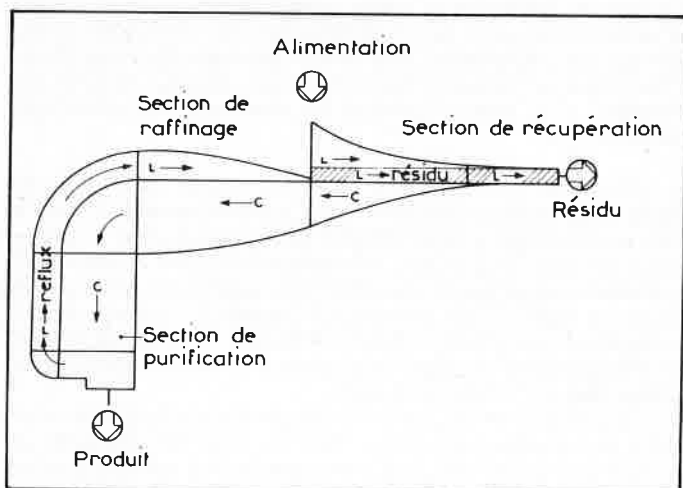


Figure 3. Bilan massique.

procédé fonctionne très lentement, à température moyenne et sous pression atmosphérique, permettant une utilisation et un contrôle simplifiés. Comme le convoyeur et l'agitateur tournent à vitesse réduite, l'entretien et l'abrasion sont très faibles, ceci ayant été prouvé sur des unités industrielles.

Application

La fiabilité du Purificateur Brodie a été prouvée à une échelle industrielle pour 3 produits différents, parmi lesquels le paradichlorobenzène et le naphthalène. De nombreux autres produits ont été testés avec succès, dans une grande unité pilote, et vont être commercialisés sous peu. Les puretés obtenues sur les unités industrielles et sur les unités pilotes sont très élevées, et sont indiquées ci-après dans le tableau 1.

Lorsque l'on cherche à appliquer le Purificateur Brodie à un produit donné, les paramètres suivants doivent être pris en considération :

- La distillation ou la cristallisation conventionnelle ne permettent

pas d'obtenir un produit suffisamment pur à des coûts raisonnables.

- Le diagramme de phase solide-liquide du mélange d'alimentation doit pouvoir permettre une séparation.
- Même si un solvant peut être utilisé, on doit préférer un produit ayant un point de fusion distinct et un taux de sédimentation acceptable.

Conclusion

- Les applications aux niveaux pilote et industriel ont mis en évidence que le Purificateur Brodie est polyvalent et qu'il peut être utilisé pour purifier de nombreux produits.
- Les unités industrielles fonctionnant depuis plusieurs années ont prouvé que le Purificateur Brodie est un procédé très fiable et que les consommations en énergie, les frais de personnel et d'entretien sont très bas.
- Les méthodes de calcul initiales ont été améliorées et permettent de concevoir une unité optimale pour un produit donné.

Tableau 1. Résultats obtenus sur le Purificateur Brodie

Produits	Alimentation % en poids	Produit final % en poids	Coûts en utilités par tonne de produit (F.F.)
Benzène	84	99,97	12-25
Acide monochloracétique	93	99,9	12-25
Naphtalène	70	99,9	12-35
P-Dichlorobenzène	67	99,99	12-25
P-Nitrochlorobenzène	72	99,9	12-25
P-Xylène	40	99,97	12-25

