

**ROYAUME DE BELGIQUE****SPF ECONOMIE, P.M.E.,  
CLASSES MOYENNES & ENERGIE**

NUMERO DE PUBLICATION : 1018537A3

NUMERO DE DEPOT : 2008/0500

Classif. Internat. : B01D C07C

Date de délivrance : 01 Mars 2011

Office de la Propriété intellectuelle

---

**Le Ministre pour l'entreprise,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 11 Septembre 2008 à 14H30 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

**ARRETE :**

ARTICLE 1. – Il est délivré à: BASF SE  
D-67056 LUDWIGSHAFEN (DEUTSCHLAND)

représenté(e)s par: QUINTELIER Claude, GEVERS, Holidaystraat 5, - B 1831 DIEGEM.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour: PROCEDURE D'EXPLOITATION D'UNE SEPARATION EN CONTINU D'UN PRODUIT CILBE X SOUS LA FORME D'UN CRISTALLISAT FINEMENT DIVISE.

INVENTEURS(S): Heilek Jörg, Im Schlag 17, D-69245 Bammental (DE); Schlemmer Peter, Wingertsbergstrasse 41, D-67304 Eisenberg (DE); Hammon Ulrich, Kalmitstrasse 8, D-68163 Mannheim (DE); Müller-Engel Klaus Joachim, Bahnhofstrasse 82, D-76297 Stutensee (DE)

PRIORITE(S): 13.09.07 DEDEA07043748.1 13.09.07 USUSA60/971969  
13.09.07 DEDEA07043758.9 13.09.07 USUSA60/972023  
13.09.07 DEDEA07043759.7 13.09.07 USUSA60/971994

ARTICLE 2. – Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 01 Mars 2011  
PAR DELEGATION SPECIALE:

---

  
**DRISQUE S.**  
Conseiller  
**S. DRISQUE**  
Conseiller**.be**

Procédé d'exploitation d'une séparation en continu d'un produit cible X  
sous la forme d'un cristallisé finement divisé

5    Description

La présente invention concerne un procédé pour la séparation en continu d'un produit cible X sous la forme d'un cristallisé finement divisé du produit cible X à partir d'une phase liquide P contenant le produit cible X ainsi que des composants différents du produit cible X à l'aide d'un échangeur de chaleur (indirect) présentant un espace secondaire et au moins un espace primaire, dans lequel l'espace secondaire et le au moins un espace primaire sont séparés spatialement l'un de l'autre par au moins une paroi séparatrice matérielle qui sert de surface pour le transfert de chaleur de l'espace secondaire dans le au moins un espace primaire, dans lequel on introduit en continu une phase liquide P dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, tandis que le au moins un espace primaire est parcouru simultanément par au moins un agent réfrigérant fluide de sorte qu'il se forme dans l'espace secondaire, tout en laissant subsister une phase résiduelle liquide R provenant de la phase liquide P, un cristallisé finement divisé du produit cible X, qui est en suspension dans la phase résiduelle liquide restante R, qui contient, en comparaison de la phase liquide P, les composants différents du produit cible X à l'état enrichi et dont la teneur en produit cible X atteint au moins 70 % en poids (par rapport au poids total de la phase résiduelle liquide R), tout en conservant une suspension S, présentant un degré de cristallisation Y, de cristallisé finement divisé du produit cible X dans la phase résiduelle liquide R et on retire de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur en continu la suspension (de cristallisé) S.

On connaît des procédés décrits ci-dessus pour la séparation en continu d'un produit cible X sous la forme d'un cristallisé finement divisé d'une phase liquide P contenant le produit cible X ainsi

que des composants différents du produit cible X à l'aide d'un échangeur de chaleur (refroidisseur ou cristallisateur) présentant un espace secondaire et au moins un espace primaire (se référer, par exemple, aux documents DE-A 103 32 758, WO 2004/035514, Research Disclosure Database Number 496005 et 479008 ainsi qu'à la demande allemande avec le numéro de fichier 10 2007 004 960.0).

Par transfert de chaleur de la phase liquide P acheminée à l'espace secondaire à travers la paroi séparatrice matérielle (surface de transfert de chaleur) séparant l'espace secondaire et le au moins un espace primaire l'un de l'autre dans l'agent réfrigérant s'écoulant dans le au moins un espace primaire, la phase liquide P se refroidit jusqu'à ce que la limite de saturation de la phase liquide P avec le produit cible X soit dépassée et que la phase liquide P s'oppose à la sursaturation par formation de cristallinat du produit cible X.

L'expression "degré de cristallisation" de la suspension (de cristallinat) S présentant le cristallinat finement divisé en suspension dans la phase résiduelle liquide signifie dans la présente demande la fraction massique du cristallinat finement divisé contenu dans la suspension S. On calcule donc le degré de cristallisation Y par division de la masse de cristallinat  $m_{kr,Y}$  contenue dans la suspension S pour un degré de cristallisation Y par la masse totale  $m_s$  de la suspension :

$$Y = \frac{m_{kr,Y}}{m_s}$$

Le degré de cristallisation Y de la suspension S se situe donc de manière nécessaire entre 0 et 1. La valeur "0" correspond à une phase exclusivement liquide et la valeur "1" à une phase exclusivement solide (c'est-à-dire que, dans les deux cas, il n'y a plus de suspension).

Une séparation par cristallisation d'un produit cible à partir d'une phase liquide contenant le produit cible X ainsi que des composants différents du produit cible X est appliquée en particulier pour séparer le produit cible X de produits secondaires formés dans le cadre

de sa fabrication. En l'occurrence, la fabrication du produit cible X peut se faire déjà directement par réaction chimique en phase liquide. Mais il va de soi que la fabrication du produit cible X peut également se faire, par exemple, dans la phase gazeuse à partir de laquelle le produit cible X est  
5 ensuite converti en phase liquide en règle générale par des mesures de condensation et/ou d'absorption, normalement conjointement avec des composants secondaires accompagnant le produit cible X dans la phase gazeuse.

La séparation par cristallisation du produit cible X peut à  
10 présent se faire en principe directement par un procédé de séparation thermique "précis" à partir de la phase liquide produite comme décrit dans le cadre de la fabrication du produit cible X et contenant le produit cible X et des composants secondaires.

Mais, fréquemment, la phase liquide précitée est soumise,  
15 préalablement à l'application d'une séparation par cristallisation du produit cible X, tout d'abord au moins à un procédé de séparation thermique "imprécis" dans le but de séparer une quantité partielle des composants secondaires précités du produit cible X.

Un procédé de séparation imprécis est en l'occurrence  
20 défini comme un procédé de séparation, dans lequel, au plan thermodynamique, la composition de la phase contenant le produit cible X enrichi et qui se forme lors de l'application du procédé de séparation dépend principalement de façon nécessaire au plan thermodynamique de la composition du mélange à soumettre au procédé de séparation (se  
25 référer par exemple au diagramme de Mc-Cabe-Thiele). Appartiennent au procédé de séparation thermique imprécis, par exemple, la simple distillation, la rectification, l'absorption, la condensation fractionnée, la désorption, l'extraction, le strippage, la rectification azéotropique, etc.

A la différence, la séparation par cristallisation est d'autant  
30 plus un procédé de séparation thermique précis que la composition des cristaux qui se forment est, au plan thermodynamique, très largement

indépendante de la composition du mélange initial liquide (se référer également aux documents DE-A 10 2005 009 890 et DE-A 103 00 816).

L'avantage des procédés de séparation imprécis est fondé en règle générale sur le fait qu'ils peuvent être exploités avec des rendements espace-temps plus élevés. Mais l'inconvénient des procédés de séparation imprécis est que l'effet de séparation qu'ils permettent d'obtenir est relativement limité.

L'inconvénient des procédés de séparation précis réside dans leurs rendements espace-temps normalement relativement limités, tandis que, dans le cas normal, il y a un effet de séparation très élevé.

Compte tenu de l'arrière-plan précité, les deux principes de séparation sont donc également souvent appliqués en combinaison comme suit.

Sur le mélange de produits obtenu dans le cadre de la fabrication du produit cible X, on applique tout d'abord au moins un procédé de séparation thermique imprécis et l'on produit en l'occurrence une phase liquide P qui contient le produit cible X déjà enrichi en comparaison de sa fraction pondérale dans le mélange de produits. Cette phase liquide P, qui contient encore, à côté du produit cible X, des composants secondaires différents du produit cible X, est soumise ensuite à une séparation par cristallisation du produit cible X et la phase résiduelle liquide R qui subsiste (et qui est dénommée fréquemment aussi lessive mère), qui contient les composants secondaires à l'état relativement enrichi, est renvoyée au moins en partie dans au moins un des procédés de séparation thermiques imprécis précédemment appliqués. De cette manière, les avantages des deux principes de séparation peuvent être mis en œuvre simultanément.

Dans de nombreux cas, une phase liquide P présentant un produit cible X et à soumettre à une séparation par cristallisation du produit cible X contient donc (et cela concerne également les phases liquides P concernées dans la présente demande) au moins deux, souvent au moins trois ou quatre, fréquemment au moins cinq ou six et

très souvent au moins sept ou huit, éventuellement au moins neuf ou dix composants secondaires différents du produit cible X (ces composants secondaires sont contenus alors, au sens de la présente demande, dans la phase liquide P s'ils sont décelables en tant que composants de cette phase, par exemple, par voie chromatographique en phase gazeuse, par 5 voie chromatographique en phase liquide ou autrement (par exemple, comme l'eau par titrage selon Karl Fischer).

En plus des produits secondaires caractéristiques conditionnés par la fabrication du produit cible X, la phase liquide P 10 contenant le produit cible X peut également contenir encore des solvants ou un mélange de solvants et/ou, dans le cadre de la séparation du produit cible X d'un mélange de produits réactionnels, des agents auxiliaires utilisés dans le cadre de la production de la phase liquide P (par exemple, des agents d'absorption, des agents d'extraction, etc.). En 15 fait, la phase liquide résiduelle R peut être, par exemple, autant une masse fondue du produit cible X et d'impuretés que des solutions du produit cible X et de solvants (ou de mélanges de solvants) ainsi qu'en règle générale des impuretés.

20 A un procédé décrit comme ci-dessus pour la séparation en continu par cristallisation d'un produit cible X à partir d'une phase liquide contenant le produit cible X ainsi que des composants secondaires (constituants) différents du produit cible X se raccorde habituellement un procédé exploité en continu pour la séparation du cristallisé du produit 25 cible X contenu en suspension dans la suspension (de cristallisé) S de la phase résiduelle liquide R, de la phase résiduelle liquide R ("lessive mère").

Une telle séparation peut se faire, par exemple, par filtration, par centrifugation au tamis et/ou dans des colonnes de lavage, 30 comme divulgué, par exemple, dans le document WO 01/77056, ainsi que dans l'état de la technique qui y est cité. Normalement, une séparation implique également un lavage de cristallisé séparé pour

éliminer la lessive mère adhérent à la surface des cristaux. Un tel lavage peut, par exemple, se faire avec la masse fondue de cristallinat préalablement séparée et lavée.

Pour assurer une séparation continue efficace (autant en  
5 matière d'effet de séparation que de rendement espace-temps) du cristallinat de la suspension de la lessive mère résiduelle (phase résiduelle liquide R), il est essentiel que le dispositif de séparation utilisé pour la séparation soit adapté dans sa forme de réalisation (dans son concept) au degré de cristallisation Y de la suspension (de cristallinat) S  
10 et que Y reste le plus possible stable au cours de l'exploitation en continu.

Le degré de cristallisation Y de la suspension S influence donc, par exemple, toutes les propriétés techniques d'écoulement de la suspension S. Mais il influence, par exemple, également la structure  
15 interne du gâteau de cristallinat à laver ou du lit de cristallinat à laver et détermine donc également l'effet de lavage ainsi que les pressions régnant au cours du lavage. En particulier, ces dernières peuvent augmenter de manière brusque, par exemple, dans des colonnes de lavage avec un transport forcé comme dispositif de séparation  
20 prédéterminé dans le cas d'une augmentation non souhaitée du degré de cristallisation Y avec des courants massiques autrement identiques dans des cas défavorables (par exemple en exponentielle) et provoque une déconnexion de la sécurité ou un endommagement du dispositif de séparation. Le degré de cristallisation Y influence cependant également  
25 la perméabilité du gâteau de cristallinat ou du lit de cristallinat pour la phase résiduelle liquide R (la lessive mère subsistant lors de la séparation par cristallisation). Par ailleurs, dans le cas de petits degrés de cristallisation Y lors de l'utilisation de centrifugeuses à poussoir, cela peut mener à un débordement de la suspension de cristallinat. Dans des  
30 colonnes de lavage hydrauliques, des degrés de cristallisation Y trop faibles peuvent avoir pour conséquence la perte du lit de cristallinat stable.

En fonction du problème de séparation respectif (notamment du dispositif de séparation utilisé) ainsi que du type et de la grandeur des cristaux constituant le cristallisé, le degré de cristallisation idéal Y se situe fréquemment dans la plage de 0,10 à 0,50, avec une plus grande fréquence dans la plage de 0,20 à 0,40 et, de manière particulièrement fréquente, dans la plage de 0,25 à 0,35 ou 0,30.

Lors d'une séparation en continu telle que décrite ci-dessus d'un produit cible X sous la forme d'un cristallisé finement divisé du produit cible X, à partir d'une phase liquide P contenant le produit cible X ainsi que des composants différents du produit cible X en utilisant un procédé de cristallisation décrit dans le préambule de la présente demande, on tâche donc de maintenir constant le plus possible le degré de cristallisation Y établi à la base du dimensionnement du dispositif sur la durée d'exploitation du procédé de séparation.

Avantageusement, le produit du degré de cristallisation Y par le chiffre 100 sur la durée d'exploitation du procédé de séparation ne devrait pas s'écarter du produit correspondant de la valeur théorique souhaitée pour Y ou de la valeur stationnaire de Y de plus de  $\pm 5$ , de préférence de plus de  $\pm 4$ , particulièrement de plus de  $\pm 3$  et tout particulièrement de plus de  $\pm 2$  ou de plus de  $\pm 1$ .

Dans les procédés connus, pour le réglage de degré de cristallisation Y en tant que grandeur de réglage, on se sert habituellement de la température de la suspension S retirée en continu de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur.

Cela est à imputer au fait que la température d'une phase liquide contenant le produit cible X, dans laquelle, en partant de cette phase liquide (où la possibilité de l'apparition de phénomènes de sursaturation n'est pas prise en compte), on utilise la formation de cristallisé du produit cible qui y est contenu à l'état dissous, qui dépend du nombre total de moles des composés différents du produit cible X contenus (respectivement dissous) en plus dans la phase liquide par rapport à la quantité molaire de produit cible X qui y est contenue.

Plus la quantité molaire totale relative précitée est grande, plus faible est la température d'apparition de la cristallisation précitée (ou la température de formation du cristallisé) est faible. Dans la littérature, ce phénomène est également dénommé "réduction du point de cristallisation" molaire.

Mais, comme avec un degré de cristallisation croissant  $Y$ , la quantité molaire totale relative des composés, différents du produit cible  $X$ , contenus respectivement à l'état encore dissous dans la phase résiduelle liquide augmente dans la mesure nécessaire, la suspension  $S$  (de cristallisé) retirée de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur est une température  $T_s^{aus}$  d'autant plus faible que son degré de cristallisation  $Y$  est plus grand.

Dans la phase liquide  $P$  acheminée en continu avec une composition inchangée sur la période d'exploitation à l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, la température de la suspension  $S$  retirée de l'espace secondaire est donc une mesure directe du degré de cristallisation  $Y$  de la suspension  $S$  (en particulier, en raison de la grande surface totale du cristallisé se trouvant dans la suspension  $S$  ainsi que du mélange (ou de la mise en suspension) occasionné normalement dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, la suspension  $S$ , lors de son retrait de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, se trouve habituellement largement à l'état d'équilibre.

La température  $T_s^{aus}$  peut, par exemple, à l'aide d'un thermomètre à résistance immergé au point de retrait de la suspension  $S$  de l'espace secondaire dans la suspension  $S$ , être suivie (déterminée) en continu. Dans le cas où la température  $T_s^{aus}$  s'écarte de sa valeur théorique correspondant au degré de cristallisation souhaité  $Y$ , par exemple, la température de l'agent réfrigérant fluide ( $T_K^{ein}$ ) acheminé à l'espace primaire en tant que grandeur de réglage de l'écart précité sera augmentée ou réduite de manière antagoniste en fonction des besoins.

L'inconvénient de cette structure de régulation pour le degré de cristallisation  $Y$  est cependant, entre autres, qu'elle agit exclusivement

à rebours. En fait, ce n'est que si une perturbation ou une modification de l'état d'exploitation stationnaire se fait remarquer par une température  $T_s^{aus}$  qui varie et que, par suite, il s'est produit une modification du degré de cristallisation  $Y$ , que le système commence de lui-même à retourner à sa valeur cible (sa valeur stationnaire).

Un autre inconvénient de la structure de régulation décrite ci-dessus réside dans le fait que, lorsque la fraction quantitative des composants, différents du produit cible  $Y$ , contenues dans la phase résiduelle liquide de la suspension  $S$  retirée de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur diminue, la dépendance de la température  $T_s^{aus}$  au degré de cristallisation  $Y$  devient plus plate. C'est en particulier désavantageux lorsque la teneur de la phase liquide  $P$  en composants différents du produit cible  $X$  peut être soumise elle-même en exploitation stationnaire à certaines fluctuations (cela est en particulier le cas lorsque, lors de la fabrication de la phase liquide  $P$ , au moins un procédé de séparation imprécis est impliqué). Si ces composants sont des substances ayant un poids moléculaire relativement faible (par exemple,  $H_2O$ ), ces fluctuations de leur fraction pondérale correspondent déjà tant à une fluctuation relativement faible de la fraction pondérale de ces composants dans de nombreux cas que ces fluctuations s'exercent sur la valeur respectivement actuelle de  $T_s^{aus}$  pour un degré de cristallisation réel  $Y$  éventuellement non modifié de sorte que le degré de cristallisation  $Y$  varie de manière détectable en raison d'une perturbation ou d'une modification de l'exploitation stationnaire.

Cela a pour conséquence une modification de  $T_K^{ein}$ , avec laquelle le système de régulation s'efforce de ramener  $T_s^{aus}$  à sa valeur théorique et déclenche en l'occurrence de manière non souhaitée un écart du degré de cristallisation  $Y$  par rapport à sa valeur cible souhaitée.

Les inconvénients décrits à titre d'exemple de la structure de régulation illustrée s'accroissent en particulier de façon assez sérieuse lorsque, par exemple, en raison d'une demande variable du marché en produit cible  $X$ , le courant de phase liquide  $P$  à acheminer à

l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur doit être adapté à la demande modifiée du marché.

Dans de nombreux cas, la demande du marché en produit cible X (par exemple, pour un composé cible organique tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le p-xylène ou la N-vinylpyrrolidone) n'est pas une grandeur stable, mais fluctue sur de longues périodes de temps. Par exemple, elle peut augmenter de manière brusque. Au lieu de réagir à de tels besoins accrus du marché avec une installation de production supplémentaire, on peut réagir également à ces besoins en augmentant le rendement espace-temps en produit cible X dans des installations de production existant déjà. A l'inverse, on devra encore réduire le rendement espace-temps en produit cible X dans la même installation de production lors d'une demande de marché qui ralentit.

Une telle transition d'un état d'exploitation stationnaire à un autre état d'exploitation stationnaire est possible dans le cas d'une séparation du produit cible X par cristallisation, comme décrit dans le préambule de la présente demande, de la phase liquide P qui le contient, par exemple, en augmentant ou en réduisant le courant de phase liquide P acheminé à l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur en fonction d'une demande du marché croissante ou décroissante en produit cible X et, simultanément, en adaptant le passage du au moins un agent réfrigérant fluide dans le au moins un espace primaire de l'échangeur de chaleur de sorte qu'un courant accru ou réduit de suspension de cristallisé S puisse être extrait de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur. Un maintien du degré de cristallisation Y de la suspension autant au cours de la transition dans le nouvel état d'exploitation stationnaire que, également, dans cet état d'exploitation stationnaire, est également avantageux dans ce cas pour les raisons déjà détaillées dans la présente demande.

Une structure de régulation avec l'utilisation unique de  $T_s^{aus}$  comme grandeur de réglage pour réguler le degré de cristallisation Y de

la suspension S ne convient cependant pas, comme on se l'imagine, à une variation de l'état d'exploitation que l'on réalisera comme décrit.

Cela est dû, d'une part, au fait que, la modification du niveau (de l'intensité) du courant de phase liquide P à acheminer à l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, en règle générale, s'accompagne d'un spectre modifié des composants, différents du produit cible X, contenus dans la phase liquide P, cette modification pouvant concerner autant la quantité des composants individuels que leur type également. Ce comportement fait donc que, normalement, l'adaptation du courant de phase liquide P doit être également se faire dans les installations de production existantes. Cette adaptation requiert cependant habituellement des conditions réactionnelles modifiées de manière nécessaire lors de la fabrication du produit cible X (par exemple, une température réactionnelle modifiée, une charge modifiée du lit catalytique par un mélange gazeux réactionnel, une acidité modifiée du mélange gazeux réactionnel, etc.), qui affectent en règle générale autant qualitativement que quantitativement dans une certaine mesure le spectre des composants secondaires du produit cible X et peuvent, lors de la poursuite du procédé de fabrication total, conditionner, avec le même degré de cristallisation Y de la suspension S, une température  $T_s^{aus}$  éventuellement modifiée. Au reste, la température  $T_s^{aus}$  n'est sensible à une modification du niveau du courant de phase liquide P acheminé à l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur que lorsque cette modification a déjà suscité une modification du degré de cristallisation Y. Ce comportement serait également exact si une autre propriété quelconque (par exemple, la viscosité, la conductivité électrique ou une propriété optique) de la suspension S était considérée comme seule grandeur de réglage pour la régulation de son degré de cristallisation Y.

Cet arrière-plan justifie le but de la présente invention qui est de proposer une meilleure structure de régulation pour le degré de cristallisation Y dans un procédé tel que décrit dans le préambule pour la

séparation par cristallisation d'un produit cible X, qui présente les inconvénients décrits d'une structure de régulation se fondant seulement sur  $T_s^{aus}$ , mais en tout cas encore dans une mesure réduite.

Selon cet arrière-plan, l'invention concerne un procédé pour

5 la séparation en continu d'un produit cible X sous la forme d'un cristallisé finement divisé du produit cible X à partir d'une phase liquide P contenant le produit cible X ainsi que des composants différents du produit cible X à l'aide d'un échangeur de chaleur (indirect) présentant un espace

10 secondaire et au moins un espace primaire, dans lequel l'espace secondaire et le au moins un espace primaire sont séparés spatialement l'un de l'autre par au moins une paroi séparatrice matérielle (solide) qui sert de surface pour le transfert de chaleur de l'espace secondaire dans

le au moins un espace primaire, dans lequel on introduit en continu une phase liquide P dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur,

15 tandis que le au moins un espace primaire est parcouru simultanément par au moins un agent réfrigérant fluide de sorte qu'il se forme dans l'espace secondaire, tout en laissant subsister une phase résiduelle liquide R provenant de la phase liquide P, un cristallisé finement divisé du produit cible X, qui est en suspension dans la phase résiduelle liquide

20 restante R, qui contient, en comparaison de la phase liquide P, les composants différents du produit cible X à l'état enrichi et dont la teneur en produit cible X atteint au moins 70 % en poids, tout en conservant une suspension S, présentant un degré de cristallisation Y, de cristallisé finement divisé du produit cible X dans la phase résiduelle liquide R et on

25 retire de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur en continu la suspension (de cristallisé) S, qui est caractérisé en ce que, pour régler le degré de cristallisation Y souhaité de la suspension S retirée de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, on fait appel à la différence obtenue (ou équilibrée) au point d'exploitation respectif (dans le cadre

30 d'un bilan thermique) à l'aide d'un ordinateur entre le flux calorifique de cristallisation  $\dot{Q}_{Kr,Y}$  correspondant au degré de cristallisation Y et se

développant de manière calculée dans l'espace secondaire et la différence formée entre le flux calorifique  $\dot{Q}_{aus}$  retiré autrement au total de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur et le flux calorifique  $\dot{Q}_{ein}$  acheminé au total dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur.

5 Le procédé selon l'invention convient particulièrement lorsque la teneur de la phase résiduelle liquide R contenue dans la suspension retirée de l'espace secondaire en produit cible X est  $\geq 75\%$  en poids ou  $\geq 80\%$  en poids ou  $\geq 85\%$  en poids ou  $\geq 87\%$  en poids ou  $\geq 90\%$  en poids ou  $\geq 92\%$  en poids ou  $\geq 94\%$  en poids ou  $\geq 95\%$  en  
10 poids ou  $\geq 96\%$  en poids ou  $\geq 98\%$  en poids ou  $\geq 99\%$  en poids. En règle générale, la teneur précitée en produit cible X est cependant  $\leq 99,95\%$  en poids, la plupart du temps  $\leq 99,9\%$  en poids.

En fait, le procédé selon l'invention convient dans le cas de phases liquides de ce type dont la teneur en produit cible X est  $\geq 70\%$  en  
15 poids ou  $\geq 75\%$  en poids ou  $\geq 80\%$  en poids ou  $\geq 85\%$  en poids ou  $\geq 87\%$  en poids ou  $\geq 90\%$  en poids ou  $\geq 92\%$  en poids ou  $\geq 94\%$  en poids ou  $\geq 95\%$  en poids ou  $\geq 96\%$  en poids ou  $\geq 98\%$  en poids ou  $\geq 99\%$  en poids. En règle générale, la teneur précitée de la phase liquide P acheminée, dans le procédé selon l'invention, à l'espace secondaire de  
20 l'échangeur de chaleur en produit cible X est cependant  $\leq 99,995\%$  en poids, la plupart du temps  $\leq 99,99\%$  en poids.

La température à laquelle, dans le procédé selon l'invention, le au moins un agent réfrigérant fluide est acheminé au au moins un espace primaire de l'échangeur de chaleur ( $T_K^{ein}$ ) se situe de manière  
25 nécessaire en dessous de la température à laquelle, simultanément, la phase liquide P est acheminée à l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur. Par ailleurs, la température  $T_K^{ein}$  se situe de manière nécessaire en dessous de la température d'apparition de la cristallisation.

Comme produit cible X pour la cristallisation en suspension  
30 réalisée en cristallisation de refroidissement selon l'invention, on peut citer, par exemple, les acides carboxyliques saturés ou insaturés, tels

que l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique; ou des aromatiques substitués (avec, par exemple, des halogènes, des groupements méthyle, carboxyle, Hydroxyle et/ou des groupements azotés (par exemple, -NH<sub>2</sub>) comme substituants), tels que

5 le p-xylène, le crésol et le chlorobenzène, ou des composés aromatiques à plusieurs noyaux, tels que le naphtalène et le bisphénol A, ou des isocyanates tels que le TDI et le MDI, ou des composés vinyliques, tels que la N-vinylpyrrolidone, ou des oligomères de formaldéhyde, comme le

10 trioxanne, ou des sels inorganiques, comme les sels de Na ou de K (par exemple, les sulfates, les chlorures, les bromures et les iodures).

En particulier, le procédé selon l'invention convient dans le cas de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, du p-xylène ou de la N-vinylpyrrolidone comme produit cible X, car une fraction notable des produits secondaires formés dans le cadre de leur fabrication présente

15 un poids moléculaire plus faible que le produit cible respectif X lui-même.

Le procédé selon l'invention convient tout à fait particulièrement dans le cas de l'acide acrylique comme produit cible X et d'un acide acrylique brut comme phase liquide P, qui présente, par exemple, les teneurs suivantes :

20

|                       |                                           |
|-----------------------|-------------------------------------------|
| > 70 % en poids       | Acide acrylique,                          |
| jusqu'à 15 % en poids | Acide acétique,                           |
| jusqu'à 5 % en poids  | Acide propionique,                        |
| jusqu'à 5 % en poids  | Aldéhydes de faibles poids moléculaires,  |
| jusqu'à 3 % en poids  | Inhibiteurs de polymérisation,            |
| 0 à 5 % en poids      | Acide diacrylique (Adduit de Michael), et |
| jusqu'à 25 % en poids | Eau ;                                     |

ou

|                                      |                    |
|--------------------------------------|--------------------|
| ≥ 80 % en poids                      | Acide acrylique,   |
| ≥ 100 ppm en poids à ≤ 15 % en poids | Acide acétique,    |
| ≥ 10 ppm en poids à ≤ 5 % en poids   | Acide propionique, |

|                       |                                          |
|-----------------------|------------------------------------------|
| jusqu'à 5 % en poids  | Aldéhydes de faibles poids moléculaires, |
| jusqu'à 3 % en poids  | Inhibiteurs de polymérisation, et        |
| 0 à 5 % en poids      | Diacide acrylique (Adduit de Michael),   |
| et                    |                                          |
| jusqu'à 15 % en poids | Eau ;                                    |

ou

|                                      |                                          |
|--------------------------------------|------------------------------------------|
| ≥ 85 % en poids                      | Acide acrylique,                         |
| ≥ 100 ppm en poids à ≤ 10 % en poids | Acide acétique,                          |
| ≥ 10 ppm en poids à ≤ 5 % en poids   | Acide propionique,                       |
| jusqu'à 5 % en poids                 | Aldéhydes de faibles poids moléculaires, |
| jusqu'à 3 % en poids                 | Inhibiteurs de polymérisation,           |
| 0 à 5 % en poids                     | Diacide acrylique (Adduit de Michael),   |
| et                                   |                                          |
| jusqu'à 10 % en poids                | Eau ;                                    |

5 ou

|                                     |                                          |
|-------------------------------------|------------------------------------------|
| ≥ 90 % en poids                     | Acide acrylique,                         |
| ≥ 100 ppm en poids à ≤ 5 % en poids | Acide acétique,                          |
| ≥ 10 ppm en poids à ≤ 2 % en poids  | Acide propionique,                       |
| jusqu'à 2 % en poids                | Aldéhydes de faibles poids moléculaires, |
| jusqu'à 2 % en poids                | Inhibiteurs de polymérisation,           |
| 0 à 3 % en poids                    | Diacide acrylique (Adduit de Michael),   |
| et                                  |                                          |
| jusqu'à 9 % en poids                | Eau ;                                    |

ou

|                                     |                    |
|-------------------------------------|--------------------|
| ≥ 95 % en poids                     | Acide acrylique,   |
| ≥ 100 ppm en poids à ≤ 3 % en poids | Acide acétique,    |
| ≥ 10 ppm en poids à ≤ 2 % en poids  | Acide propionique, |

poids  
jusqu'à 2 % en poids

jusqu'à 2 % en poids  
0 à 2 % en poids

et  
jusqu'à 4,9 % en poids

ou

93 à 98 % en poids  
1 à 5 % en poids  
0,001 à 3 % en poids  
≥ 0 à 3 % en poids  
≥ 0 à 3 % en poids  
0,1 à 3 % en poids  
0,01 à 3 % en poids  
0,001 à 3 % en poids  
0,001 à 3 % en poids  
0,01 à 3 % en poids  
≥ 0 à 3 % en poids

Aldéhydes de faibles poids  
moléculaires,  
Inhibiteurs de polymérisation,  
Diacide acrylique (Adduit de  
Michael),

Eau ;

Acide acrylique,  
Eau,  
Acroléine,  
Méthacroléine,  
Acide méthacrylique,  
Acide acétique,  
Acide propionique,  
Formaldéhyde,  
Aldéhydes différents du formaldéhyde,  
Acide maléique, et  
Protoanémonine.

5 On obtient des acides acryliques bruts, par exemple, selon les procédés connus de l'état de la technique (se référer, par exemple, aux documents WO 01/77056, DE-A 103 32 758, DE-A 102 43 625, à la demande allemande de numéro de dossier 10 2006 057 631.4, à la demande allemande de numéro de dossier 10 2006 062 258.8, à la  
10 demande allemande de numéro de dossier 10 2007 004 960.0, au document WO 2004/035514, à la demande allemande de numéro de dossier 10 2006 049 939.5, aux documents DE-A 10 2005 029 629, WO 03/041832 et DE-A 10 2005 015 639 ainsi qu'à l'état de la technique cité dans ces documents).

15 En règle générale, il s'agit d'acides acryliques bruts qui sont obtenus à partir du mélange de produits gazeux d'une oxydation partielle à catalyse hétérogène d'au moins un composé précurseur en C<sub>3</sub> de l'acide acrylique (par exemple, le propane, le propylène, le glycérol,

l'acroléine, l'acide propionique, le propanol et/ou le propionaldéhyde) (on reviendra sur ceux-ci).

En l'occurrence, pour le procédé selon l'invention, on tiendra compte comme phase liquide P en particulier de cet acide  
5 acrylique brut, qui a été produit à partir du mélange de produits gazeux d'une oxydation en phase gazeuse partielle à catalyse hétérogène d'au moins un composé précurseur en C<sub>3</sub> en utilisant au moins un procédé de séparation imprécis. Cela est particulièrement le cas lorsque l'on sépare ensuite de la phase résiduelle liquide R le cristallisé d'acide acrylique  
10 contenu en suspension dans la suspension ainsi formée S dans la phase résiduelle liquide R lors de l'application du procédé selon l'invention à un tel acide acrylique brut comme phase liquide P et que la phase résiduelle restante R se recycle au moins en partie dans au moins un procédé de séparation imprécis appliqué à la fabrication d'acide acrylique brut à  
15 partir du mélange de produits gazeux de l'oxydation partielle en phase gazeuse.

La structure de base d'une telle application combinée du procédé de séparation imprécis et du procédé de séparation précis pour la cristallisation est enseignée, par exemple, dans les documents DE-A  
20 196 06 877, EP-A 792 867 ainsi que dans les documents EP-A 1 484 308, EP-A 1 116 709 et en particulier le document EP-A 1 015 410.

Dans le cas général, le au moins un procédé de séparation imprécis appliqué à la production de la phase liquide P à traiter selon l'invention à partir du mélange de produits gazeux d'une oxydation en  
25 phase gazeuse partielle à catalyseur hétérogène d'au moins un composé précurseur en C<sub>3</sub> de l'acide acrylique sera une distillation, une rectification, une absorption, une adsorption, une extraction, une désorption, un stripage, une déstraction, une condensation (partielle), une condensation fractionnée, un procédé de séparation à membrane  
30 ainsi qu'une pervaporation/perméation à la vapeur d'eau ou une combinaison de ces procédés.

Dans le cas le plus simple, l'acide acrylique brut à utiliser comme phase liquide P dans le procédé selon l'invention peut être l'absorbat et/ou le condensat partiel et/ou obtenu par fractionnement d'une séparation par absorption et/ou condensation de l'acide acrylique à partir d'un mélange de produits gazeux d'une oxydation en phase gazeuse partielle à catalyse hétérogène d'au moins un précurseur en C<sub>3</sub> détaillé dans la présente demande. Un recyclage de la phase résiduelle liquide R séparée de la suspension S (lessive mère) se fait alors de manière appropriée au cours de l'absorption et/ou de la condensation.

De manière appropriée, une combinaison à appliquer comme décrit par séparation imprécise et séparation précise (par cristallisation) de l'acide acrylique à partir du mélange de produits gazeux de l'oxydation partielle en phase gazeuse présente au moins une sortie pour les composants secondaires différents de l'acide acrylique et ayant des points d'ébullition à pression normale (1 bar) plus élevés que l'acide acrylique. Au plan de technique d'application, cette sortie se trouve avantageusement sur le côté du procédé de séparation imprécis. En règle générale, on utilise pour cette sortie le liquide de carter d'une colonne de séparation, à partir de laquelle colonne de séparation la phase liquide P (l'acide acrylique brut à utiliser en tant que tel) elle-même ou le courant de matériau à transformer par la suite dans la phase liquide P (l'acide acrylique brut à utiliser tel quel) est retiré(e), par exemple, par prélèvement latéral et/ou prélèvement en tête. Il va de soi que cette sortie peut également se trouver sur le côté de la séparation par cristallisation selon l'invention. Dans ce cas, la sortie est constituée d'une phase résiduelle liquide R (lessive mère). Habituellement, une sortie pour les composants secondaires ayant un point d'ébullition à pression normale plus bas que l'acide acrylique se trouve également sur le côté du procédé de séparation imprécis.

Avantageusement, on recycle l'acide acrylique à utiliser comme phase liquide P dans le procédé selon l'invention à un mélange de produits gazeux d'oxydation partielle, qui contient :

On recyclera avantageusement l'acide acrylique contenu comme produit cible X dans la phase liquide P dans un mélange de produits gazeux soumis à une oxydation partielle, qui contient :

- 5
- 1 à 30 % en volume d'acide acrylique,
  - $\geq 0$  à éventuellement 0,005 à 10 % en volume de propylène,
  - $\geq 0$  ou 0,001 à 2 % en volume d'acroléine,
  - $\geq 0$  ou 0,001 à 2 % en volume de méthacroléine,
  - 10  $\geq 0$  ou 0,001 à 2 % en volume d'acide méthacrylique,
  - $\geq 0$  ou 0,005 à 10 % en volume d'oxygène moléculaire,
  - $\geq 0$  ou 0,005 à 3 % en volume d'acide acétique,
  - $\geq 0$  ou 0,001 à 2 % en volume d'acide propionique,
  - $\geq 0$  ou 0,001 à 2 % en volume de formaldéhyde,
  - 15  $\geq 0$  ou 0,001 à 2 % en volume d'autres aldéhydes, et
  - 10 à 98 ou 50 à 98 % en volume de gaz de dilution (inertes).

Les gaz de dilution peuvent contenir par exemple :

- $\geq 0$  ou 0,005 à 90 % en volume d'hydrocarbures saturés en  $C_1$ - $C_6$  (en
- 20 particulier le propane, le méthane et/ou l'éthane),
- $\geq 0$  ou 0,05 à 30 % en volume de vapeur d'eau,
- $\geq 0$  ou 0,05 à 15 % en volume d'oxydes de carbone (CO et/ou  $CO_2$ ), et
- $\geq 0$  ou 1 à 90 % en volume d'azote moléculaire.

- 25
- En l'occurrence, le mélange de produits gazeux d'oxydation partielle peut être ramené en particulier à une oxydation partielle, telle que décrite dans les documents EP-A 1 818 324, DE-A 10 2004 032 129 et leurs droits de protection étrangers équivalents, DE-A 102 45 585, WO 03/076370, WO 01/96271, EP-A 117 146, WO 03/011804, US-A
- 30 3 161 670, DE-A 33 13 573, DE-A 103 16 039 et WO 01/96270 à partir de propylène et/ou de propane, et la source de propylène présente éventuellement une hydrogénation de propane et/ou une hydrogénation

d'oxyde de propane (éventuellement catalysée de manière hétérogène) comme stade réactionnel aménagé en amont.

On produira avantageusement l'acide acrylique brut souhaité pour la phase liquide P à traiter selon l'invention à partir des  
5 mélanges de produits gazeux précités par oxydation partielle de précurseurs d'acide acrylique en C<sub>3</sub> de sorte que l'acide acrylique provenant du mélange de produits gazeux de l'oxydation partielle soit condensé. Le condensat formé de la sorte forme avantageusement une phase liquide P à traiter directement selon l'invention. Avantageusement,  
10 la condensation de l'acide acrylique se fait à partir du mélange de produits gazeux (éventuellement refroidi au préalable) sous la forme d'une condensation fractionnée (en superposant éventuellement en plus une absorption avec de l'eau et/ou une solution aqueuse (elle contient en règle générale une quantité supérieure ou égale à 90 % en poids,  
15 fréquemment supérieure ou égale à 95 % en poids d'eau), pour réduire les pertes d'acide acrylique ; se référer, par exemple, au document EP-A 1 818 324), comme décrit en détail dans les documents EP-A 1 015 410, WO 2004/035514, DE-A 102 43 625, EP-A 1 015 411, DE-A 102 35 847, EP-A 1 159 249, EP-A 1 163 201, EP-A 1 066 239 et EP-A 920 408.

20 En l'occurrence, le mélange de produits gazeux est condensé par fractionnement de manière appropriée, éventuellement après un refroidissement direct et/ou indirect effectué préalablement (par exemple, avec un liquide de trempe selon le document EP-A 1 065 239 ou selon le document EP-A 1 163 201) dans une colonne de séparation  
25 présentant des éléments incorporés efficaces pour la séparation en ajoutant en soi par prélèvement latéral de l'acide acrylique brut (qui forme de préférence la phase liquide P à traiter selon l'invention ; éventuellement, l'acide acrylique brut est encore traité par rectification et/ou distillation pour produire la phase liquide P).

30 A partir de la phase liquide P produite de cette manière par condensation (éventuellement également par rectification), on peut à présent séparer selon l'invention un cristallinat d'acide acrylique finement

divisé. La lessive mère (phase résiduelle R) séparée par la suite de la suspension ainsi obtenue S, est recyclée, selon le préambule, par exemple du document EP-A 920408 ou WO 2004/035514, au moins en partie, de préférence complètement, dans la condensation de l'acide acrylique formé à partir du mélange de produits gazeux. On établit la sortie de composé de point d'ébullition élevé en l'occurrence en dessous du soutirage latéral de l'acide acrylique brut. De cette manière, par condensation partielle ou totale et/ou absorption superposée avec de l'eau ou une solution aqueuse ainsi qu'éventuellement par post-  
5 traitement par rectification, on obtient la phase liquide à traiter selon l'invention P (acide acrylique brut) qui peut contenir :

- ≥ 85 à 99,5 % en poids d'acide acrylique,
- ≥ 0, en général 0,1 à 40 % en poids d'eau,
- 15 ≥ 0, en général 0,001 à 5 % en poids d'acroléine,
- ≥ 0, en partie 0,001 à 10 % en poids de méthacroléine,
- ≥ 0, en partie 0,001 à 10 % en poids d'acide méthacrylique,
- ≥ 0, en général 0,01 à 10 ou à 5 % en poids d'acide acétique,
- ≥ 0, en général 0,01 à 5 % en poids d'acide propionique,
- 20 ≥ 0, en général 0,001 à 5 % en poids de formaldéhyde,
- ≥ 0, en général 0,001 à 5 % en poids d'aldéhydes différents du formaldéhyde (par aldéhyde),
- ≥ 0, en général 0,01 à 5 % en poids d'acide maléique,
- ≥ 0, en général 0,01 à 10 % en poids de benzaldéhyde et/ou d'acide benzoïque, ainsi que
- 25 ≥ 0 à 3 % en poids de protoanémone.

Pour séparer la suspension S en cristallisé qui y est contenu et en phase résiduelle liquide R (lessive mère), on considère  
30 tous les procédés détaillés dans les documents WO 01/77856, WO 02/055469 ainsi que WO 03/078378 pour séparer un cristallisé de suspension et une lessive mère (par exemple un procédé mécanique tel

que la centrifugation). De préférence, la séparation se fait dans une colonne de lavage. Il s'agit en l'occurrence avantageusement d'une colonne de lavage avec un transport forcé des cristaux d'acide acrylique séparés. La fraction volumique de cristallinat dans le lit de cristallinat atteint en l'occurrence en règle générale des valeurs supérieures à 0,5. Dans le cas normal, la colonne de lavage est exploitée avec des valeurs de 0,6 à 0,75. Comme liquide de lavage, on utilisera avantageusement la masse fondue de cristaux d'acide acrylique préalablement purifiée (séparée) dans la colonne de lavage. Le lavage se fait normalement à contre-courant. De la sorte, le procédé selon l'invention comprend en particulier des procédés qui comportent les étapes de traitement suivantes (ces procédés sont également utilisables dans le cas de produits cibles différents de l'acide acrylique) :

a) séparation par cristallisation selon l'invention d'acide acrylique à partir d'une phase liquide P (par exemple, de l'acide acrylique brut liquide) en formant (en prélevant) une suspension S,

b) séparation de la suspension S en cristallinat d'acide acrylique et en lessive mère (phase résiduelle liquide R),

c) fusion au moins en partie du cristallinat d'acide acrylique séparé, et

d) recyclage au moins en partie du cristallinat d'acide acrylique fondu à l'état b) et/ou à l'état a).

De préférence, l'étape b) se fait en l'occurrence par lavage à contre-courant avec du cristallinat d'acide acrylique préalablement séparé fondu recyclé à l'étape b). Avantageusement, les étapes b), c) et d) se font dans une colonne de lavage.

Selon l'invention, la phase liquide P (dans le cas d'acide acrylique comme produit cible X) contient avantageusement de l'eau lors de l'application du procédé selon l'invention, car une formation de cristallinat d'acide acrylique en présence d'eau conditionne, selon l'enseignement des documents WO 01/77056 et WO 03/078378, une forme cristalline particulièrement favorable pour la séparation ultérieure

du cristallisé de la lessive mère restante. Cela vaut en particulier lorsque la séparation de la lessive mère ultérieure de la suspension S est réalisée dans une colonne de lavage et encore plus lorsque l'on utilise comme liquide de lavage la masse fondue de cristallisé d'acide acrylique déjà purifiée (séparée par purification) de la colonne de lavage.

En fait, le procédé selon l'invention comprend en particulier des procédés, dans lesquels on transfère de l'acide acrylique brut comme phase liquide P selon l'invention dans une suspension S constituée de cristallisé d'acide acrylique et de phase résiduelle liquide R (lessive mère), on sépare mécaniquement de la suspension S éventuellement une partie de la lessive mère restante et le cristallisé d'acide acrylique est libéré de la lessive mère restante dans une colonne de lavage dans une mesure telle que :

a) la phase liquide P (l'acide acrylique brut) contienne par rapport à l'acide acrylique qui y est contenu 0,20 à 30, fréquemment jusqu'à 20, plus fréquemment jusqu'à 10 % en poids d'eau et

b) on utilise comme liquide de lavage la masse fondue du cristallisé d'acide acrylique purifiée (séparée par purification) de la colonne de lavage.

En particulier, le procédé selon l'invention comprend des procédés remarquables, dans lesquels la phase liquide P présente une teneur  $\geq 70$  % en poids d'acide acrylique ou  $\geq 75$  % en poids d'acide acrylique ou  $\geq 80$  % en poids d'acide acrylique ou  $\geq 85$  % en poids d'acide acrylique ou  $\geq 90$  % en poids d'acide acrylique ou  $\geq 95$  % en poids d'acide acrylique.

Par ailleurs, il est avantageux selon l'invention que la teneur en eau de la phase liquide P (l'acide acrylique brut) constitue dans les modes de traitement décrits ci-dessus (ou de manière tout à fait générale lors de l'application du procédé selon l'invention), avec de l'acide acrylique comme produit cible X, par rapport à l'acide acrylique contenu dans la phase liquide P, 0,2 ou 0,4 à 8, ou jusqu'à 10, ou jusqu'à 20, ou jusqu'à 30 % en poids ou 0,6 à 5 % en poids ou 0,60 à 30 % en poids.

Il va de soi que le procédé de l'invention peut être également appliqué à tous les acides acryliques bruts du document WO 98/01414 ainsi qu'à tous les p-xylènes bruts du document EP-A 097405.

En règle générale, la température  $T_s^{\text{aus}}$  se situe, lors d'une utilisation d'acide acrylique brut comme phase liquide P dans le procédé selon l'invention (où l'acide acrylique est le produit cible X selon l'invention) dans la plage de -25 °C à 14 °C, en particulier dans la plage de -5 °C à +12 °C et tout particulièrement dans la plage de 4 ou 6 à 9 °C.

Tout ce qui a été dit ci-dessus vaut surtout lorsque la colonne de lavage est une colonne de lavage à transport forcé des cristaux d'acide acrylique et ce, surtout lorsqu'il s'agit d'une colonne de lavage hydraulique ou mécanique selon le document WO 01/77056 et qu'elle est exploitée comme cela y est mentionné.

Tout ce qui a été dit ci-dessus vaut surtout lorsque la colonne de lavage est réalisée et exploitée selon les enseignements du document WO 03/041832 ainsi que des documents WO 03/041833 et WO 2006/111565.

Le procédé selon l'invention permet ainsi avec la séquence "oxydation partielle d'au moins un composé précurseur en  $C_3$ , condensation de l'acide acrylique fractionné et/ou absorption (par exemple aqueuse) du mélange de produits gazeux de l'oxydation partielle, séparation par cristallisation selon l'invention de l'acide acrylique du condensat d'acide acrylique retiré de la condensation d'acide acrylique comme phase liquide tout en retirant une suspension de cristallinat d'acide acrylique S de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, et séparation de la suspension S en lessive mère restante et en cristallinat d'acide acrylique dans une colonne de lavage tout en appliquant une masse fondue de cristallinat d'acide acrylique séparée préalablement comme liquide de lavage" de manière la plus efficace la fabrication d'acide acrylique superabsorbant adaptée à la demande respective du marché.

Il va de soi que toutes les étapes du procédé, dans lesquelles de l'acide acrylique est impliqué, sont réalisées de manière à empêcher la polymérisation. En l'occurrence, on peut procéder comme décrit dans l'état de la technique. Une position déterminante dans le cadre de la quantité totale des stabilisateurs de procédé d'acide acrylique disponibles est adoptée en l'occurrence par les radicaux dibenzo-1,4-thiazine (PTZ), 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (4-OH-tempo) et p-méthoxyphénol (MEHQ), qui peuvent être respectivement en soi, par paire ou en mélange de trois, des composants de la phase liquide P (l'acide acrylique brut). Habituellement, sa quantité totale atteint 0,01 à 2 % en poids par rapport à l'acide acrylique contenu dans la phase liquide P.

De manière correspondante, comme on l'a vu par exemple pour l'acide acrylique, le procédé selon l'invention peut également être intégré au processus de fabrication d'autres produits cibles X.

En fait, la présente demande comprend en particulier un procédé, dans lequel au procédé selon l'invention se raccorde un procédé de séparation en continu du cristallisé finement divisé du produit cible X contenu dans la suspension S, dans lequel procédé :

- la suspension S est acheminée à une colonne de lavage, qui présente une paroi de colonne de lavage, qui enserme un espace de traitement,

- en maintenant le cristallisé contenu dans la suspension S et en formant un lit de cristallisé dans l'espace de traitement à partir de la suspension S acheminée à l'espace de traitement à travers des dispositifs de filtration, on délivre la lessive mère (phase résiduelle liquide R) hors de l'espace de traitement,

- le lit de cristallisé est acheminé dans l'espace de traitement,

- dans l'espace de traitement dans le sens de transport du lit de cristallisé est appliquée une force différente de la gravitation qui transporte le lit de cristallisé dans l'espace de traitement,

- dans l'espace de traitement à contre-courant avec le lit de cristallisé formé d'une masse fondue et constituée de cristallisé préalablement séparé après ce procédé de séparation en colonne de lavage est acheminé et forme dans le lit de cristallisé un front de lavage, qui divise le lit de cristallisé en une zone de lessive mère et une zone de fusion pure, et

- à l'extrémité de la colonne de lavage opposée à l'acheminement de la suspension S, on extrait en continu le cristallisé qui a été lavé dans la colonne de lavage sous une forme solide et/ou fondue.

Ce qui a été mentionné ci-dessus vaut surtout lorsque, dans le procédé selon l'invention, le produit cible X est l'acide acrylique (en particulier, lorsque la phase liquide P est un acide acrylique brut selon la présente demande). En règle générale, dans ce cas, après la séparation du cristallisé d'acide acrylique finement divisé, se raccorde un autre procédé, dans lequel le cristallisé d'acide acrylique séparé et fondu est soumis ensuite à une polymérisation (de préférence, une polymérisation radicalaire) avec lui-même ou au moins avec des composés à insaturation monoéthylénique (par exemple une polymérisation en solution, une polymérisation en émulsion, une polymérisation en suspension, une polymérisation en phase gazeuse ou une polymérisation substantielle). Un tel procédé peut également se raccorder lorsque la séparation de cristallisé et de la lessive mère est effectuée d'une autre manière qu'avec une colonne de lavage.

En l'occurrence, la colonne de lavage précitée est une colonne de lavage hydraulique ou mécanique. Des colonnes de lavage correspondantes sont décrites par exemple dans les documents WO 2006/111565, DE-A 10 2007 032 633, WO 03/041832, WO 03/041833, DE-A 10 2005 015 639 et WO 01/77056 ainsi que dans l'état de la technique cité dans ces documents.

Dans le présent document, on entend par flux calorifique de cristallisation  $\dot{Q}_{Kr,Y}$  développé par calcul en fonction du degré de cristallisation souhaité Y dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur (refroidisseur) le flux par unité de temps dans l'espace secondaire pour la cristallisation du produit cible X au total la chaleur de cristallisation (enthalpie de cristallisation) qui se dégagerait librement à chaque moment dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur si le courant massique  $\dot{m}_P$  actuellement acheminé à celui-ci dans la phase liquide P était un courant stationnaire, qui se convertirait à l'intérieur de l'espace secondaire en une suspension de cristallinat stationnaire S et serait évacué de l'espace secondaire en tant que tel sous la forme d'un courant massique  $\dot{m}_S = \dot{m}_P$  avec le degré de cristallisation stationnaire Y.

$\dot{Q}_{Kr,Y}$  forme, dans la structure de régulation selon l'invention, la grandeur de guidage, qui est délivrée (acheminée) au circuit de régulation à chaque moment de l'extérieur.

A cet effet,  $\dot{Q}_{Kr,Y}$  est calculés comme suit :

$$\dot{Q}_{Kr,Y} = \dot{m}_P \cdot Y \cdot c_{Kr}$$

$\dot{m}_P$  est en l'occurrence le courant massique respectivement acheminé actuellement à l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur (fréquemment on désigne également  $\dot{m}_P$  comme l'intensité du courant massique) sur la phase liquide P.

$\dot{m}_P$  peut être par exemple déterminé en continu à l'aide d'un dispositif de mesure du débit massique de Coriolis. En l'occurrence, il s'agit en principe, par exemple, d'un tube métallique, qui peut présenter, par exemple, la forme d'un arc et qui est parcouru par la phase liquide P dans le sens d'écoulement direct. Par exemple, à l'aide d'un aimant, le

raccord coudé est déplacé en vibration. Côté d'entrée et côté de sortie, on monte sur le système d'oscillation des aimants, qui induisent une tension proportionnelle au déplacement dans une bobine qui lui est respectivement voisine.

5 Les signaux ainsi produits sont sinusoïdaux. Sans écoulement massique, les deux signaux ont une phase identique. Dans le cas d'un écoulement massique, on en vient nécessairement, en raison de la force de Coriolis agissant sur la masse volante en raison de l'oscillation appliquée, à un décalage de phase des deux signaux  
10 précités, le décalage d'angle de phase étant une mesure du courant massique (ou de l'intensité du courant massique). Comme la fréquence de résonance de la totalité du système oscillant, à côté des propriétés du tube de mesure, dépend de la densité massique du contenu du tube de mesure, la fréquence d'oscillation est en corrélation, lors d'un écoulement  
15 massique, directement avec la densité massique du courant massique s'écoulant à travers le tube de mesure, si bien qu'avec un dispositif de mesure du débit massique de Coriolis, il est possible simultanément avec la détermination du courant massique de déterminer la densité massique du courant massique qui s'y écoule. Les deux déterminations sont  
20 possibles même lorsque le courant massique est polyphasé, c'est-à-dire par exemple avec une suspension de cristallisé.

En variante, le courant massique  $m_p$  peut également être déterminé à l'aide d'un dispositif de mesure de débit tourbillonnant. Dans ce procédé de mesure, on incorpore un corps  
25 parasite dans le canal d'écoulement du courant massique. Sur le corps parasite parcouru par le courant massique se forme, sur les deux côtés, en alternance, des tourbillons qui sont dispersés par l'écoulement et entraînés avec celui-ci et forment dans le sens d'écoulement, derrière le corps parasite, une allée tourbillonnaire de Bénard-Karman. La fréquence  
30 de révolution des tourbillons est en corrélation (indépendamment de la densité massique et de la viscosité du courant massique) directement avec la vitesse d'écoulement que l'on obtient pour le courant massique (il

s'agit en règle générale d'une proportionnalité directe). Les variations de pression locales qui sont suscitées avec la résolution des tourbillons sont détectées par un capteur piézo-électrique et sont converties en impulsions électriques en fonction de la fréquence des tourbillons. Par inclusion de la densité massique de la phase liquide P ainsi que de la section d'écoulement, le résultat du dispositif de mesure constitue une mesure directe pour le courant massique.

Une autre possibilité d'accéder au courant massique  $\dot{m}_P$  est offerte par des appareils de mesure de débit magnéto-inducteurs. Il s'agit en l'occurrence d'appareils de mesure de précision pour mesurer le flux volumique de liquides, qui présentent une conductivité électrique, par exemple, lorsque l'acide acrylique est délivré comme phase liquide P. Le principe de mesure exerce l'action d'une force sur des charges déplacées dans un champ magnétique (entrée : effet Hall).

La phase liquide à mesurer P s'écoule à travers un tube constitué d'un matériau non magnétique. Des supports de charge qui y sont contenus (positifs-négatifs) sont déviés par un champ magnétique qui est perpendiculaire à la direction d'écoulement et produisent sur les électrodes des tensions électriques dans la plage des millivolts dans la paroi du tube. En l'occurrence, un couplage autant galvanique que capacitif peut se faire. Comme l'induction magnétique B (l'intensité du champ magnétique) et l'écartement des électrodes ont des valeurs constantes, la tension de mesure est proportionnelle à la vitesse d'écoulement. Par multiplication par la surface de la section transversale du dispositif de mesure de débit ainsi que par la densité massique du courant massique, on obtient le courant massique souhaité (ou l'intensité de courant massique souhaitée).

Dans la plus grande partie des procédés pour la fabrication de phases liquides P à traiter selon l'invention, la densité massique de la phase liquide P, par rapport à la fenêtre, à l'intérieur de laquelle la composition de la phase liquide P fluctue éventuellement sur la durée

d'exploitation, est relativement robuste. En fait, par rapport aux fluctuations de composition, la densité massique peut, dans ces cas, être délivrée dans le cadre de la structure de régulation selon l'invention sous la forme d'une constante. Par rapport à la température, à laquelle la phase liquide P est acheminée à l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur ( $T_P^{\text{ein}}$ ), cela n'est fréquemment plus correct. Comme la température  $T_P^{\text{ein}}$  est accessible de manière relativement simple au moyen de thermoéléments ou de thermomètres à résistance pour une détermination en continu, il peut y avoir des cas où cela se vérifie et des cas où la dépendance à la température mémorisée (obtenue par voie expérimentale à cet effet) dans l'ordinateur de la densité massique de la phase liquide concernée P à la densité massique réelle de la phase liquide P réalisée dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, à partir de laquelle on obtient le courant massique  $\dot{m}_P$  nécessaire pour l'équation 1 à l'aide des courants volumiques à déterminer décrits ci-dessus.

En variante, la densité massique de la phase liquide P acheminée à l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur peut être déterminée à l'aide d'un résonateur de flexions, mais également en continu. Celui-ci est utilisé dans ces cas en plus d'un des dispositifs de mesure décrits ci-dessus pour le courant volumique en phase liquide P acheminé à l'espace secondaire en dérivation avec le courant massique proprement dit. Dans un résonateur à flexions, la détermination de la densité de liquides est renvoyée à une mesure électronique de la durée de l'oscillation (par exemple, la fréquence d'oscillation), qui, comme cela a déjà été réalisé en rapport avec le dispositif de mesure de débit massique de Coriolis, est directement en corrélation avec cette densité.

Lorsqu'un échantillon à analyser est incorporé en fait à une structure oscillante, sa fréquence est influencée par la masse de l'échantillon incorporé. De préférence, la structure oscillante est un résonateur à flexions creux cintré en forme de U, par exemple, en verre

ou en métal, qui est excité par des voies électroniques pour osciller sans amortissement. Les deux branches du tube oscillant en forme de U forment en l'occurrence les éléments élastiques du résonateur (le "diapason"). La direction des oscillations est normale au plan des deux branches. La fréquence propre du résonateur est influencée uniquement par la partie de l'échantillon qui participe réellement à l'oscillation. Ce volume participant à l'oscillation est limité par les nœuds d'oscillation stationnaires aux points de tension du résonateur. Si le résonateur est rempli de l'échantillon au moins jusqu'au point de tension, il adopte toujours exactement le même volume défini avec précision sur l'oscillation et la masse de l'échantillon peut donc être proportionnelle à sa densité. Une surcharge de résonateur aux points de tension est sans importance pour la mesure. Pour cette raison, avec le résonateur, on peut également mesurer des densités de milieu, qui passent à travers le résonateur (mesure en continu).

D'autres procédés convenant au procédé selon l'invention pour la mesure de l'écoulement se trouvent, par exemple, dans "Technische Durchflussmessung", Editeur : K.W. Bonfig, 3<sup>ème</sup> édition, 2002, Vulkan Verlag Essen.

Appartiennent également à ces autres procédés de mesure d'écoulement la mesure d'écoulement à corps flottant. Un appareil de mesure d'écoulement à corps flottant est constitué d'un tube, par exemple, s'étendant verticalement et s'évasant vers le haut, formé, par exemple, de verre ou d'un métal non magnétique, qui est parcouru de bas en haut par le fluide. Dans le tube, par exemple en verre, se trouve un corps flottant mobile. Celui-ci a, dans le fluide qui s'écoule, une résistance à l'écoulement, c'est-à-dire qu'il s'exerce sur celui-ci une force  $F$ , dans la direction de l'écoulement, qui dépend de la vitesse d'écoulement. A l'encontre de cette direction, la force de la pesanteur  $FG$  agit sur le corps flottant.

La hauteur du corps flottant dans le dispositif de mesure d'écoulement de corps flottant dépend du courant volumique. Lorsque le

courant volumique augmente, la résistance à l'écoulement augmente. Le corps flottant s'élève et la surface entre le corps flottant et le tube de verre devient plus grande. En l'occurrence, la résistance à l'écoulement redescend jusqu'à ce qu'elle soit égale à la force de la pesanteur du corps flottant et que le corps flotte. La hauteur de flottement du corps flottant dans le tube de verre est une mesure directe du débit respectif du fluide. Par exemple, à l'aide d'un petit aimant incorporé au corps flottant, qui peut interagir avec un second aimant monté mobile dans l'environnement du tube de verre, la hauteur du corps flottant est communiquée à l'extérieur et il s'ensuit un signal électromagnétique.

Des capteurs opérant selon les principes de mesure décrits dans la présente demande peuvent être acquis dans le commerce.

Le degré de cristallisation est prédéterminé par l'exploitant selon les souhaits (selon le modèle) et  $C_{Kr}$  est en substance une propriété matérielle caractéristique pour le produit cible X, qui est indépendante de celui-ci dans la zone des pressions de travail appliquées habituellement au procédé selon l'invention (normalement pas plus de 5 bars, mieux encore pas plus de 3 bars, bien mieux encore pas plus de 2 bars et en règle générale plus petites ou égales à 1,5 bar et plus grandes ou égales à 1 bar ; pour des raisons, par exemple, d'aspiration de monomère, la pression de travail peut également se situer en dessous de la pression atmosphérique). Il en va de même normalement pour la dépendance à la température de  $C_{Kr}$ . Ceci, en particulier en tenant compte de la situation qui fait que les différences  $T_P^{ein} - T_S^{aus} > 50 \text{ K}$  pour le procédé de l'invention sont plutôt inhabituelles. Les composants différents du produit cible X et contenus dans la phase liquide P n'influencent normalement  $C_{Kr}$  que faiblement.

Mais si l'on s'efforce ensuite de trouver la valeur absolue souhaitée de Y la plus exacte possible (dans de nombreux cas, cependant, en première instance, on vise une relative constance de Y sur la durée d'exploitation du procédé selon l'invention, de sorte que des écarts limités de la valeur absolue idéale envisagée pour Y puissent être

- considérés),  $C_{Kr}$  (J/g) pour une séparation par cristallisation du produit cible X de la phase liquide P peut être déterminée par mesure calorifique correspondante en mode expérimental et ensuite, avec cette valeur de  $C_{Kr}$ , on peut calculer le flux calorifique  $\dot{Q}_{K,X}$  au lieu d'utiliser pour ce calcul la valeur matérielle à tirer de la littérature pour  $C_{Kr}$  (de cette manière, on tient compte d'une influence infime des composants secondaires éventuels contenus dans la phase liquide P).  $C_{Kr}$  est la quantité calorifique qui se libère lorsqu'un gramme de produit cible X est obtenu par cristallisation.
- Le flux calorifique  $\dot{Q}_{K,aus}$  retiré de l'espace secondaire à un moment de fonctionnement déterminé sur l'agent réfrigérant fluide s'écoulant à travers le au moins un espace primaire (en règle générale un liquide de refroidissement) à travers les deux espaces séparés l'un de l'autre au moins par une paroi séparatrice matérielle, est donné avec une très bonne approximation par l'équation suivante :

$$\dot{Q}_{K,aus} = \dot{m}_K \cdot c_p^K \cdot (T_K^{aus} - T_K^{ein})$$

- En l'occurrence,  $\dot{m}_K$  est le courant massique (ou de l'intensité du courant massique elle-même), avec lequel l'agent de refroidissement est acheminé à au moins un espace primaire et avec lequel, selon la loi du maintien de la masse, est de manière nécessaire également extrait de celui-ci.  $\dot{m}_K$  peut, en appliquant un des procédés de mesure réalisé par rapport à  $\dot{m}_p$  dans la présente demande, être déterminé par voie expérimentale en continu (il peut être suivi en ligne).

- $C_p^K$  est la capacité calorifique (enthalpie) (J/(g.K)) spécifique à la masse par rapport à un chauffage à pression constante, que l'agent de refroidissement (agent réfrigérant) présente à la température  $(T_K^{aus} + T_K^{ein})/2$ , où  $T_K^{aus}$  est la température à laquelle l'agent réfrigérant est extrait d'au moins un espace primaire et  $T_K^{ein}$  est la

température (dans les deux cas en degrés Kelvin (tout comme pour les autres mesures de température et les considérations de température de la présente demande pour autant que rien d'autre ne soit mentionné ou expliqué de manière explicite)), à laquelle l'agent réfrigérant est introduit dans le au moins un espace primaire.

$T_K^{aus}$  et  $T_K^{ein}$  peuvent, comme expliqué par la suite, être déterminés en ligne par voie expérimentale.

$C_P^K$  peut être déterminée par voie expérimentale pour l'agent réfrigérant respectivement utilisé en fonction de la température par mesure calorique correspondante (à la pression de travail envisagée dans l'espace primaire) et être mémorisée dans l'ordinateur en fonction de la température.

Dans de nombreux cas, en particulier lors de l'utilisation de liquides de refroidissement, la dépendance à la température de  $C_P^K$  dans la plage de température pertinente selon l'invention (les différences  $T_K^{aus} - T_K^{ein}$  plus grandes que 50 K sont plutôt inhabituelles pour le procédé selon l'invention) est cependant insignifiante, si bien que le calcul de  $\dot{Q}_{K,aus}$  est simplifié en plus (on peut alors mémoriser une constante  $C_P^K$  dans l'ordinateur à une température représentative du procédé). La dépendance à la pression de  $C_P^K$  est insignifiante pour les problèmes selon l'invention.

Il n'est pas complètement problématique que l'on puisse trouver sur le côté tourné vers l'espace secondaire la au moins une paroi séparatrice séparant respectivement l'espace primaire de l'espace secondaire pour former des couches de cristallisation restant collées à la paroi séparatrice, lesquelles couches réduisent le passage de chaleur à travers la paroi séparatrice.

Pour cette raison, le côté tourné vers l'espace secondaire de ces parois séparatrices est exploité dans de nombreux cas par raclage. En fait, à l'aide d'un dispositif de raclage (par exemple, analogue au raclage de pare-brise d'une automobile) exploité dans l'espace

secondaire, les cristaux restant collés au côté correspondant de la paroi séparatrice du produit cible X sont raclés en continu et mis en suspension dans la suspension S. Simultanément, le dispositif de raclage assure en règle générale un mélange de la suspension de cristallisé S dans l'espace secondaire.

Dans de nombreux cas, cependant, il reste des éléments de surface de la paroi séparatrice, qui ne peuvent être raclés ou seulement avec difficulté. Cela est, par exemple, le cas lorsque l'espace primaire et l'espace intérieur d'un disque de refroidissement circulaire, qui se trouve, par exemple, immergé de manière simple dans la phase liquide s'écoulant dans l'espace secondaire. Tandis que le côté avant et le côté arrière du disque de refroidissement peuvent être balayés de manière relativement simple, cela n'est plus valable normalement sur la surface d'enveloppe du disque de refroidissement. Ces éléments de surface sont donc soumis en général à un chauffage d'accompagnement, qui doit supprimer son dépôt de cristallisé. De tels dépôts ne sont finalement pas du tout souhaités, car ils se dissolvent éventuellement spontanément lors du dépassement d'un niveau défini et peuvent perturber le procédé de séparation par cristallisation sous la forme de fragments de cristallisé plus gros qui en résultent.

Un flux calorifique  $\dot{Q}_{H, \text{ein}}$  est acheminé à l'espace secondaire par le chauffage d'accompagnement au plan du bilan technique (la fraction de flux calorifique due au chauffage d'accompagnement s'écoule directement dans le au moins un espace primaire, si bien qu'il peut être traité selon le bilan technique dans le cadre de la présente invention comme s'il s'écoulait dans l'espace primaire via l'espace secondaire).

Dans le cas d'un chauffage d'accompagnement à résistance électrique, celui-ci peut se calculer à partir de l'intensité du courant électrique J et de la résistance électrique R  $\dot{Q}_{H, \text{ein}} = I^2 \cdot R$ . Il va de soi qu'un tel chauffage d'accompagnement peut cependant être

réalisé par échange thermique indirect. Par exemple, dans le cas d'une utilisation des disques de refroidissement circulaires mentionnés ci-dessus, on peut appliquer sur la surface de leur enveloppe (sur le côté frontal de la paroi de disque non balayée), par exemple, un tube de chauffage creux (ou un autre profilé creux), dans lequel un agent de chauffage fluide est acheminé en continu à la température de  $T_H^{ein}$  et est réévacué à partir de celui-ci, le même agent de chauffage fluide est réévacué à la température de  $T_H^{aus} < T_H^{ein}$ . De préférence, l'agent de chauffage fluide est également un liquide. Tout particulièrement, l'agent de chauffage (agent chauffant) est la même substance qui est acheminée simultanément à une autre température que l'agent de refroidissement à travers l'espace primaire.

Dans ce cas, d'un chauffage d'accompagnement par échange de chaleur indirect, il y a complète analogie avec l'équation 2 pour  $\dot{Q}_{H,ein}$  selon l'équation 3 suivante :

$$\dot{Q}_{H,ein} = \dot{m}_H \cdot c_P^H \cdot (T_H^{ein} - T_H^{aus})$$

$\dot{m}_H$  est le courant massique (ou l'intensité de ce courant massique), avec lequel l'agent de chauffage est acheminé au tube de chauffage et avec lequel il en est réévacué selon la loi du maintien de masse de manière nécessaire.  $\dot{m}_H$  peut, en appliquant un procédé de mesure détaillé par rapport à  $\dot{m}_P$  dans la présente demande, être déterminé en continu par voie expérimentale (suivi en ligne).

$C_P^H$  est la capacité calorifique (enthalpie) (J/(g.K)) spécifique à la masse par rapport à un chauffage à pression constante, que l'agent agent chauffant présente à la température  $(T_H^{ein} + T_H^{aus})/2$ . En fait, c'est la quantité de chaleur qui est nécessaire pour chauffer 1 gramme de l'agent chauffant, qui présente la température précitée, à pression constante de 1 K. Du reste,  $C_P^H$  peut être accessible expérimentalement

de manière correspondante et peut être pris en compte dans l'équation 3, tout comme  $C_P^K$  dans l'équation 2.

La détermination en ligne des températures correspondantes  $T_H^{ein}$ ,  $T_H^{aus}$ ,  $T_K^{aus}$ ,  $T_K^{ein}$  est possible de manière simple, par exemple, à l'aide de thermomètres à résistance. Un thermomètre à résistance est un thermomètre, dans lequel la température est déterminée non pas sur la base de la modification de longueur ou de volume d'une substance, mais par la dépendance à la température de la résistance électrique de matériaux. Les métaux purs présentent des variations de résistance plus fortes que les alliages et ont un coefficient de température relativement constant de la résistance électrique. Pour le procédé selon l'invention, on utilise de préférence des métaux fins (par exemple, de préférence du platine), car ceux-ci présentent particulièrement peu de vieillissement et que les thermomètres à résistance peuvent être fabriqués avec des tolérances faibles, ce qui permet des mesures de température particulièrement précises. Mais la résistance peut en principe être constituée de céramique (oxydes métalliques frittés) ou de semi-conducteurs, si bien que l'on peut obtenir des sensibilités encore plus élevées. On désigne ces résistances par thermistors, dans lesquels on différencie les conducteurs thermiques (résistance NTC) et les conducteurs réfrigérants (résistance PTC). Des détections de température particulièrement précises sont possibles dans la mesure où le thermomètre à résistance respectivement utilisé est calibré préalablement à son utilisation encore une fois particulièrement en fonction de la plage envisagée de températures utilisées. En règle générale, le métal qui est à la base du thermomètre à résistance n'est pas acheminé tel quel, mais dans une douille de mesure correspondante dans le milieu à mesurer.

A présent, au lieu de convertir respectivement seulement le signal de chaque thermomètre à résistance appliqué dans le courant d'alimentation ou dans le courant de sortie d'un agent de trempage à l'aide d'un convertisseur de mesure affecté respectivement à celui-ci en

un signal de sortie normalisé (on utilisera au total donc deux convertisseurs de mesure différents l'un de l'autre); qui est réacheminé à l'ordinateur (un capteur pour détecter en ligne une grandeur physique à mesurer est constitué en règle générale d'un élément capteur, qui convertit la grandeur de mesure en un signal électrique (par exemple, le thermomètre à résistance) et un convertisseur de signaux (convertisseur de mesure), qui renforce le signal électrique d'entrée tout d'abord normalement et ensuite le convertit en un signal électrique de sortie normalisé, qui peut être compris et converti par l'ordinateur ou par le système directeur du procédé comme grandeur de mesure mesurée), peut avec un convertisseur de mesure de différence de température individuel non seulement convertir chacun des deux signaux provenant des deux thermomètres à résistance de manière individualisée en signal de sortie correspondant aux températures respectives  $T_H^{ein}$  ou  $T_H^{aus}$  et être réacheminé à l'ordinateur. Le dispositif de conversion de mesure de différence de température peut plutôt également former la différence de deux signaux de sortie et les réacheminer comme différence de température (par exemple,  $T_H^{ein} - T_H^{aus}$ ) comme signal correspondant à l'ordinateur. Cela est d'autant plus avantageux qu'une erreur systématique apparaissant éventuellement lors de la conversion du signal individuel tombe lors de la formation de la différence, si bien que la différence de température sera captée de manière particulièrement précise (on peut atteindre ainsi des précisions inférieures ou égales à  $\pm 0,05$  K lors de la détection de la différence de température). Selon la présente invention, on préfère pour le transformateur de mesure de différence de température un transformateur de mesure à bus de terrain. C'est un transformateur, qui garantit un transfert de signal exclusivement (totalement) numérique de la différence de température à l'ordinateur, ce qui permet en plus un transfert sans perte de précision de conversion multiple. Dans les autres transformateurs de mesure, le signal de mesure décelé par le capteur (signal analogique) dans l'élément de capteur (contient un petit "ordinateur") est d'abord numérisé et ensuite à nouveau

converti en un signal de sortie normalisé analogique et, en tant que tel, acheminé à l'ordinateur. Cette conversion multiple conditionne éventuellement dans une certaine mesure les erreurs de conversion.

Au lieu de thermomètres à résistance, on pourrait réaliser  
5 les mesures de température en ligne requises pour le procédé selon l'invention en principe également à l'aide de thermoéléments. Un thermo-élément est un composant constitué de deux métaux différents et reliés l'un à l'autre à une extrémité (point de liaison). Aux extrémités libres des deux conducteurs liés l'un à l'autre, en cas de différence de température  
10 le long des conducteurs en raison de l'effet Seebeck, on peut produire une tension électrique. Le point de liaison et les extrémités libres doivent donc présenter à cet effet des températures différentes. Une application de thermo-élément pour le procédé selon l'invention suppose donc une température comparative stable dans l'environnement des extrémités  
15 libres du thermo-élément respectif, si bien que leur utilisation est moins préférée selon l'invention par rapport à une utilisation de thermomètres à résistance.

Comme possibilité pour prolonger la constante de température comparative, le point de comparaison précité peut être situé,  
20 par exemple, dans un bain avec de l'eau chaude (0 °C) ou également dans un thermostat (par exemple à 50 °C). En variante, on peut utiliser la connexion de l'appareil de mesure comme point de comparaison et capter la température éventuellement variable avec un transistor ou un thermomètre à résistance pour corriger numériquement la tension  
25 thermique mesurée.

De même, on peut utiliser des circuits de commutation intégrés pour cette correction, qui servent non seulement comme amplificateur pour la tension mesurée, mais compensent également directement la température du point de comparaison, pourvu qu'ils aient  
30 la même température que le point de comparaison.

Si l'on amène le point de liaison au point d'entrée d'un milieu d'équilibrage et les extrémités libres au point de sortie du milieu

d'équilibrage, la tension thermique qui apparaît sera une mesure directe de la différence  $T_p^{ein} - T_s^{aus}$ .

Un autre élément à prendre en compte dans le bilan thermique exposé selon l'invention est la différence entre le courant de chaleur palpable acheminé à l'espace secondaire par l'acheminement du  
 5 courant massique  $\dot{m}_P$  présentant une température d'entrée  $T_p^{ein}$  et le courant de chaleur palpable extrait de l'espace secondaire par l'extraction du courant massique  $\dot{m}_S$  présentant la température de sortie  $T_s^{aus}$  formée dans l'espace secondaire (cristallisé).

10 Cette différence est par exemple donnée avec une approximation suffisamment bonne dans le procédé selon l'invention l'équation :

$$\dot{Q}_{P,ein} = \dot{m}_P \cdot c_P^P \cdot (T_p^{eins} - T_p^{aus}) \quad (\text{équation 4})$$

15

$\dot{m}_P$  est en l'occurrence identique à  $\dot{m}_S$  en raison du maintien massique de manière nécessaire.

$T_p^{ein}$  et  $T_s^{aus}$  peuvent être captées en ligne en utilisant des capteurs réalisés comme mentionné déjà et  $C_P^P$  est la capacité calorifique spécifique à la masse rapportée à un chauffage à pression  
 20 constante (fréquemment simplifiée également par "chaleur spécifique à la masse" en J/g.K), que présente la phase liquide P. Elles peuvent être obtenues par voie expérimentale par rapport à la température d'entrée  $T_p^{ein}$  et par rapport à la pression d'entrée de la phase liquide P à l'entrée  
 25 dans l'espace secondaire et sont ensuite adoptées comme indépendante de la pression et de la température dans le cadre du procédé selon l'invention et sont mémorisées comme telles dans l'ordinateur.  $C_P^P$  peut être également considérée comme suffisamment robuste par rapport aux fluctuations limitées de la composition de la phase liquide P.

La précision de la détermination de  $\dot{Q}_{p, \text{ein}}$  peut augmenter encore en cas de besoin, par exemple, en suivant (comme décrit déjà) la densité massique de la suspension S extraite de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur en ligne. Comme cette densité massique est en  
 5 corrélation avec le degré de cristallisation Y de la suspension S, Y est accessible en ligne.

Au lieu d'utiliser  $C_p^p$  dans l'équation 4, on peut également la calculer avec  $(C_p^p + C_p^s)/2$  dans une meilleure approximation,  $C_p^s$  étant la  
 10 capacité calorifique de la suspension S spécifique à la masse rapportée à un chauffage à pression constante.

$C_p^s$  est en l'occurrence obtenu avec une bonne approximation par l'équation  $C_p^p \cdot (1-Y) + C_p^{Kr} \cdot Y$ .

$C_p^{Kr}$  est en l'occurrence la capacité calorifique du cristallisé spécifique à la masse rapportée à un chauffage à pression constante.  
 15  $C_p^{Kr}$  est accessible dans les conditions cadres du procédé selon l'invention par mesure calorifique et peut être considérée du reste dans le cadre de l'invention comme étant indépendante de la température et de la pression.

En règle générale,  $C_p^p$  et  $C_p^s$  sont largement similaires si  
 20 bien qu'un seul calcul de  $C_p^p$  est d'une précision suffisante. De manière tout à fait générale, le degré de précision à appliquer à l'établissement du bilan thermique nécessaire selon l'invention est fixé par rapport au problème de séparation respectif. En l'occurrence, par exemple, dans l'équation précitée, il faut tenir compte du fait que, lorsque Y est élevé,  
 25  $\dot{Q}_{Kr, Y}$  est également particulièrement grande (si bien qu'une approximation " $C_p^p \approx C_p^s$ " dans  $\dot{Q}_{p, \text{ein}}$  ne se fera pas particulièrement remarquer) et que, lorsque Y est petit, l'approximation " $C_p^p \approx C_p^s$ " est particulièrement bonne, car la fraction de cristallisé et, par suite, l'apport pondéré par celui-ci de  $C_p^{Kr}$  est faible. En ce qui concerne de grands flux

calorifiques, la fraction utilisée doit être plus précise que dans le cas de petits flux thermiques.

Il reste donc encore finalement la prise en compte de flux calorifiques thermiques diffus apparaissant lors de la réalisation d'un procédé selon l'invention, qui conditionnent par leur somme un flux calorifique total  $\dot{Q}_D$ , qui peut être, en fonction des conditions cadres utilisées pour la réalisation du procédé selon l'invention au plan du bilan technique, un flux calorifique s'écoulant dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur ou un flux calorifique s'écoulant hors de celui-ci.

Ce flux calorifique est normalement relativement petit par rapport aux autres flux calorifiques qui se présentent. Cela est dû pour une part au fait que l'échangeur de chaleur, dans lequel la séparation par cristallisation se fait, est exploité thermiquement isolé vis-à-vis de l'environnement par des matériaux calorifuges appliqués de l'extérieur sur l'échangeur de chaleur (matériaux ayant un faible coefficient de conductibilité thermique  $\lambda$  (W/m.K), comme le bois, la laine de bois, les mats de fibres formés de fibres de ramie, le Poroton, la laine minérale (par exemple, de la laine de verre), le verre mousse, des substances calorifuges à base de polystyrène ainsi que des polystyrènes expansés Styropor®, Styrodur® et Néopor® (contiennent des particules de graphite finement divisées en plus), des substances isolantes en polyuréthane, telles que de la mousse dure de polyuréthane, du dioxyde de carbone-PUR, du C-iso-pentane-PUR, de l'acide silicique pyrogène (par exemple formé de plaques individuelles pressées), du PUR sous vide ainsi que de l'acide silicique sous vide). Une entrée d'air de l'environnement dans l'échangeur de chaleur est normalement largement exclue.

En outre, on appliquera en règle générale sur la partie calorifuge une couche barrière à la vapeur d'eau (par exemple, une feuille composite d'aluminium selon le document EP-A 1 090 969 ou DE 29 917 320 U1), qui retient la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant et

évite de la sorte une condensation de cette vapeur d'eau sur l'échangeur de chaleur présentant éventuellement une faible température externe.

L'isolement thermique est en l'occurrence assuré de manière appropriée afin que le niveau de température de point de rosée se situe entre la barrière à la vapeur d'eau et la surface de l'échangeur de chaleur. Fréquemment, l'échangeur de chaleur exploité selon l'invention se trouve en outre dans une enceinte fermée et l'air se trouvant entre l'enceinte et l'échangeur de chaleur calorifugé ainsi que doté d'une barrière à la vapeur d'eau est maintenu par intervention d'un thermostat à une température favorable. Comme matériau pour l'enceinte accessible, on peut utiliser du bois dans le cas le plus simple. D'autres matériaux, tels qu'une matière plastique, du plomb, de la maçonnerie ou du béton sont également possibles. Fréquemment, la différence de température entre la température de l'air dans l'enceinte et  $T_s^{aus}$  est inférieure à 25 K.

Les flux thermiques éventuellement introduits dans le contenu fluide de l'espace secondaire par des dispositifs de raclage et/ou d'agitation se déplaçant éventuellement dans l'espace secondaire sont normalement des flux calorifiques également plutôt faibles (petits). En approximation suffisamment précise pour le procédé selon l'invention, on peut donc déterminer  $\dot{Q}_D$  par un "parcours d'eau".

En fait, l'échangeur de chaleur est rempli, par exemple, d'un liquide (par exemple de l'eau ; mais on pourrait généralement utiliser également n'importe quelle autre substance, qui se présente dans les conditions marginales correspondantes à l'état d'agrégat liquide), dont la température atteint  $(T_p^{ein} + T_s^{aus})/2$ , où  $T_p^{ein}$  et  $T_s^{aus}$  sont les valeurs envisagées pour l'exploitation régulière du cristallisateur. Ensuite, on exploitera les parties mobiles telles que, par exemple, les dispositifs de raclage et/ou les dispositifs d'agitation dans l'espace secondaire et on suivra la température de l'eau se trouvant dans l'espace secondaire en fonction du temps.

Selon l'équation  $\dot{Q}_D = (C_p^{fl} \cdot \Delta T) / \Delta t$ , où  $\Delta T$  est la différence de température apparaissant dans l'intervalle de temps  $\Delta t$  du liquide se trouvant dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur et  $C_p^{fl}$  est ici la capacité calorifique absolue correspondante rapportée à une pression constante (chaleur absolue, enthalpie) de l'échangeur de chaleur rempli du liquide à la température  $(T_p^{ein} + T_s^{aus})/2$ .  $C_p^{fl}$  est déterminée à l'avance dans un "parcours d'eau" séparé, dans lequel on achemine à un échangeur de chaleur rempli du liquide une quantité de chaleur déterminée (définie) (par exemple avec un thermoplongeur connecté sur un espace de temps défini et immergé dans le liquide) et on observe la variation de température qui en découle. De manière encore plus simple,  $\dot{Q}_D$  est accessible dans le cadre d'un parcours d'eau en acheminant à travers l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur exploité sans chauffage d'accompagnement comme phase liquide P, par exemple, un courant massique d'eau stationnaire  $\dot{m}_w$ , dont la température  $T_w^{ein}$  à l'entrée dans l'espace secondaire correspond à la température  $T_p^{ein}$  lors de l'exploitation selon l'invention de l'échangeur de chaleur. Simultanément, on fait passer à travers le au moins un espace primaire de l'échangeur de chaleur un agent réfrigérant de sorte que le courant d'eau quitte l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur de manière stationnaire à une température  $T_w^{aus}$ , qui correspond à la température  $T_s^{aus}$  lors de l'exploitation selon l'invention de l'échangeur de chaleur.

L'équation :

$$\dot{m}_w \cdot C_p^W \cdot (T_w^{aus} - T_w^{ein}) - \dot{m}_K \cdot C_p^K \cdot (T_K^{aus} - T_K^{ein}) = \dot{Q}_D$$

permet d'accéder de manière simple au flux calorifique total diffus.  $C_p^W$  est ici la capacité calorifique spécifique à la masse rapportée à une

pression constante de l'eau utilisée pour le parcours d'eau ou du liquide utilisé pour ce parcours d'eau (à la température  $T = (T_w^{aus} + T_w^{ein})/2$ ).

Le  $\dot{Q}_D$  ainsi déterminé est mémorisé dans l'ordinateur sous la forme d'une constante.

5 Par suite, on obtient le bilan thermique total comme suit :

$$\dot{Q}_{Kr,y} = \dot{Q}_{K,aus} - \dot{Q}_{H,ein} - \dot{Q}_{P,ein} - \dot{Q}_D \text{ (équation 5)}$$

(Normalement,  $\dot{Q}_D$  dans l'équation 5 est obtenu avec un signe positif ;  
10 mais, en principe, on peut également l'obtenir avec un signe négatif dans l'équation 5 ; pour ce qui est du signe, c'est le résultat du parcours d'eau décrit qui décide ; le cas d'un signe positif correspond à un courant d'eau  $\dot{Q}_D$  s'écoulant dans l'espace secondaire).

Sur la base des signaux de sortie normalisés délivrés par  
15 les capteurs utilisés en continu à l'ordinateur, l'ordinateur peut calculer les valeurs des deux côtés de l'équation 5 en continu. Si ces valeurs sont égales, il n'y a aucun besoin d'introduire des mesures de régulation.

Mais si les valeurs calculées pour les deux côtés de l'équation 5 sont différentes l'une de l'autre, il existe un besoin de  
20 régulation pour garantir le degré de cristallisation  $Y$ . L'ordinateur commande à partir de l'écart des grandeurs de réglage choisies résultant des résultats obtenus pour les deux côtés, dont la variation fait que les flux calorifiques variables sont influencés sur le côté droit de l'équation 5 ( $\dot{Q}_D$  est une constante) de sorte que la valeur du côté droit de l'équation  
25 5 soit dérivée à nouveau successivement de la valeur de la grandeur de guidage  $\dot{Q}_{Kr,Y}$ . Au cours de cette opération d'alignement, il se fait un alignement permanent des valeurs calculées couramment pour les deux côtés de l'équation 5 et il en résulte une adaptation continue de la prise d'influence sur la grandeur de réglage. Selon l'invention, on préfère en

l'occurrence commander les grandeurs de réglage qui ont de l'influence sur  $\dot{Q}_{K,aus}$ . On préfère particulièrement une commande des grandeurs de réglage qui aient une influence sur  $T_K^{ein}$ .

Si l'on introduit les équations 1 à 4 dans l'équation 5, on obtient le bilan thermique total suivant, par exemple :

$$\begin{aligned} \underline{\dot{m}_P} \cdot Y \cdot C_{Kr} = \underline{m_K} \cdot C_P^K \cdot (T_K^{aus} - T_K^{ein}) - \dot{m}_H \cdot C_P^H (T_H^{ein} - T_H^{aus}) \\ - \dot{m}_P \cdot C_P^P (T_P^{ein} - T_P^{aus}) \\ - \dot{Q}_D \end{aligned}$$

(équation 6)

En l'occurrence, les termes soulignés en gras forment les termes qui peuvent être suivis expérimentalement en ligne au moyen des éléments capteurs illustrés et peuvent être transmis à l'ordinateur via les transformateurs de mesure apparentés sans retard de temps, tandis que les termes non soulignés en gras sont mémorisés dans l'ordinateur (ce sont des composants du logiciel).

On constate à ce stade que, par des essais effectués préalablement à la séparation par cristallisation proprement dite de l'invention pour augmenter la précision du procédé de l'invention, on introduira normalement encore une adaptation des termes mémorisés dans l'ordinateur, c'est-à-dire, ceux qui ne sont pas suivis en ligne, sur les résultats obtenus pour Y dans les essais (fine tuning). En fait, on détermine (on règle) des états d'exploitation stationnaires différents l'un de l'autre de la séparation par cristallisation, qui présentent en règle générale également des degrés de cristallisation différents Y et l'on obtient, de par la qualité de l'alignement effectué par calcul pour ces états sur les deux côtés de l'équation 6, des adaptations des mémorisations améliorant la qualité de l'alignement.

En ce point, on établira par ailleurs que, dans le cas où l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur est en contact avec

plusieurs espaces primaires séparés spatialement l'un de l'autre (dans un échangeur de chaleur à plateaux raclés, l'espace intérieur de chaque disque de refroidissement individuel forme, par exemple, un tel espace primaire) et que chaque espace primaire individuel est exploité avec un agent réfrigérant matériellement différent, par exemple, des agents réfrigérants acheminés dans les autres espaces primaires indépendamment, l'équation 6 reste maintenue, mais, sur le côté de droite, il y a par exemple une somme d'expressions " $m_K \cdot C_P^K (T_K^{aus} - T_K^{ein})$ ", chaque élément de la somme représentant un espace primaire. Autrement, on peut procéder de manière totalement équivalente à celle qui suit en prenant l'exemple de l'application uniquement d'une substance réfrigérante.

On préfère selon l'invention, dans le cas où l'espace secondaire vient en contact avec plusieurs espaces primaires, que tous les espaces primaires soient parcourus par une seule et même substance de réfrigération (l'acheminement de cette substance réfrigérante peut éventuellement se faire à travers des quantités partielles des espaces primaires indépendamment (séparément) de l'écoulement d'une ou plusieurs autres quantités partielles).

Directement derrière (ou directement devant) la sortie d'agent réfrigérant de l'espace primaire respectif, on peut, dans ce cas, purifier les divers courants d'agent réfrigérant qui sortent respectivement de manière appropriée au plan de la technique pour ne former qu'un seul courant total d'agent réfrigérant, dont la température mixte forme la température  $T_K^{aus}$  pertinente (et suivie en ligne selon l'invention) pour l'équation 6. Ce courant total d'agent réfrigérant est alors porté à nouveau à la température  $T_K^{ein}$  pertinente pour l'équation 6 et, ensuite, en fonction des besoins, sur les divers espaces primaires ou leurs quantités partielles. Comme dans le cas où plusieurs espaces primaires parcourus par un agent réfrigérant, on peut procéder de manière correspondante si

l'on applique plus d'un chauffage d'accompagnement par échange de chaleur indirect dans le cadre du procédé selon l'invention:

Du reste, dans l'ordinateur (fréquemment dénommé aussi système pilote de procédé (PLS), c'est-à-dire un réseau d'ordinateurs), il s'agit d'ordinateurs, qui sont caractérisés par les paramètres suivants :

5 des signaux d'entrée viennent exclusivement de capteurs ; les signaux de sortie sont exclusivement délivrés via des acteurs ; le traitement des données se fait en temps réel ; la programmation se fait uniquement par intervention d'opérateurs ; les acteurs sont la contrepartie des capteurs

10 rapportés à la conversion et forment l'élément de réglage d'une structure de régulation ; ils convertissent des signaux de régulation provenant de l'ordinateur la plupart du temps en travail mécanique, c'est-à-dire en déplacements, par exemple une soupape qui s'ouvre ou se ferme ; c'est-à-dire que les acteurs constituent, observés techniquement, la

15 commutation d'un convertisseur d'énergie avec un élément de réglage de puissance ; l'élément de réglage de puissance relie l'énergie dérivée (en règle générale de l'énergie électrique) au signal de réglage ; on obtient une énergie modulée, qui est transformée par le convertisseur en type d'énergie de la grandeur de réglage (la plupart du temps une énergie

20 mécanique) et compare en continu le côté gauche de l'équation 6 (ou 5) au côté droit de l'équation 6 (ou 5).

Lorsque les deux côtés ont la même grandeur, il n'y a pas de besoin de régulation pour garantir le degré de cristallisation Y. Si les flux calorifiques des deux côtés sont différents l'un de l'autre, il y a un

25 écart de réglage par rapport à la valeur théorique "0" pour la différence des deux côtés. Si, par exemple, le côté gauche est plus grand que le côté droit, on interviendra en matière de réglage de préférence de sorte que la valeur de l'expression  $m_K \cdot C_P^K (T_K^{aus} - T_K^{ein})$  s'accroisse (autrement, Y baisserait de manière non souhaitée à la suite de l'écart de

30 réglage). A cette fin, on utilisera normalement des grandeurs de réglage qui sont commandées par l'ordinateur et influencent par leur modification

$\dot{m}_K$  et/ou  $T_K^{ein}$ . Avec une augmentation correspondante de  $\dot{m}_K$  et/ou une réduction de  $T_K^{ein}$ , l'écart de réglage peut être compensé. Pour des raisons de technique d'écoulement, les jeux de réglage sont habituellement relativement limités en ce qui concerne une adaptation de  $\dot{m}_K$ . 5  $\dot{m}_K$ . Devant cet arrière-plan, on préfère donc la plupart du temps ne compenser une différence de réglage qu'avec une variation de  $T_K^{ein}$ .

Avantageusement, on détectera donc un écart de réglage directement par un alignement par rapport à  $T_K^{ein}$ .

A cette fin, dans l'ordinateur, l'équation 6 est résolue de 10 manière appropriée comme suit au plan de la technique d'application :

$$T_K^{ein} = T_K^{aus} - \frac{\dot{m}_H \cdot C_P^H (T_H^{ein} - T_H^{aus}) + \dot{m}_P \cdot C_P^P (T_P^{ein} - T_S^{aus}) + \dot{Q}_D + \dot{m}_P \cdot Y \cdot C_{Kr}}{\dot{m}_K \cdot C_P^K}$$

(équation 7)

15 Le côté droit est déterminé en continu dans l'ordinateur et est aligné sur  $T_K^{ein}$ , qui est accessible à une détermination en ligne. Si, par exemple, le côté droit est plus grand que le côté gauche, l'écart de réglage sera compensé de sorte que  $T_K^{ein}$  augmente.

A cet effet, on peut procéder comme suit par exemple. Du 20 courant d'agent réfrigérant quittant l'échangeur de chaleur, tandis qu'il reste un courant résiduel, n'est acheminé en principe qu'un courant partiel d'un réservoir équipé d'un thermostat d'agent réfrigérant et, sur le trajet allant au réservoir, par échange de chaleur indirect, il est refroidi à la température relativement basse régnant dans le réservoir équipé du 25 thermostat (cette température peut se situer jusqu'à 10 K ou plus en dessous de la température stationnaire  $T_K^{ein}$ ). Le courant partiel acheminé au réservoir est simultanément aligné de sorte qu'il soit retiré du réservoir un courant partiel plus grand correspondant, qu'il soit mélangé au courant résiduel et, ensuite, que le mélange ainsi obtenu soit à nouveau 30 acheminé à l'échangeur de chaleur. Le niveau des deux courants partiels

est en l'occurrence réglé, par exemple, via des tiroirs ou des soupapes correspondantes commandés par l'ordinateur à l'aide d'acteurs commandés comme grandeurs de réglage de sorte que le mélange présente la valeur respectivement nécessaire pour  $T_K^{\text{ein}}$ . Au cas où, comme conséquence d'un écart de réglage, par exemple, la température  $T_K^{\text{ein}}$  doit être augmentée, le courant partiel est réduit par commande de l'ordinateur. Au cas où à titre de conséquence un écart de réglage  $T_K^{\text{ein}}$  doit être réduit, le courant partiel est relevé par commande de l'ordinateur.

10 Par augmentation ou réduction de  $T_K^{\text{ein}}$ , l'ordinateur en achemine la valeur des deux côtés de l'équation 7 assez largement pour que soit atteinte à nouveau l'égalité. Au plan de la technique d'application, de manière appropriée, le retour du courant partiel du courant d'agent réfrigérant quittant l'échangeur de chaleur et retournant  
15 au réservoir d'agent réfrigérant équipé du thermostat peut être réalisé comme suit par retrait simultané d'un courant partiel correspondant du réservoir.

Comme réservoir d'agent réfrigérant, on se servira d'un circuit de transvasement de l'agent réfrigérant, qui est acheminé, par  
20 exemple, côté saumure par l'évaporateur indirect à une installation de refroidissement par compression d'ammoniac. Une température d'appoint du courant de transvasement d'agent réfrigérant pour la quantité d'ammoniac correspondant à l'évaporateur indirect est liquéfiée préalablement et vaporisée par le vaporisateur qui reçoit le courant  
25 d'agent réfrigérant qui le traverse en refroidissant celui-ci à la température prévue du thermostat (la température d'évaporation de l'ammoniac est en l'occurrence réglée par la pression d'aspiration du compresseur (ce mode de traitement est désigné également par régulation par pression d'aspiration)).

30 Le recyclage du courant partiel à renvoyer au réservoir thermostatique du courant d'agent réfrigérant quittant l'échangeur de chaleur est à présent effectué par une soupape d'acheminement réglant

la quantité de courant partiel dans le courant d'acheminement côté saumure pour l'évaporateur indirect de l'installation de refroidissement par compression d'ammoniac et le retrait de courant partiel simultané correspondant du réservoir se fait via une soupape de retrait correspondante réglant la quantité de courant partiel du courant côté saumure quittant l'évaporateur indirect de l'installation de refroidissement par compression d'ammoniac. Les ouvertures de soupape sont en l'occurrence à nouveau commandées en fonction du réglage de la quantité de courant partiel nécessaire à la température respective  $T_K^{ein}$  par l'ordinateur.

En variante, on peut également régler seulement le courant d'agent réfrigérant acheminé du réservoir d'agent réfrigérant à l'échangeur de chaleur via une soupape. Le courant d'agent réfrigérant retournant de l'échangeur de chaleur au réservoir d'agent réfrigérant se fait automatiquement. Dans ce cas, seule cette ouverture de soupape est commandée par l'ordinateur.

Ce mode de traitement pour le réglage de  $T_K^{ein}$  sera désigné dans la présente demande par procédé de compression d'ammoniac.

Des guides de circuit correspondants permettent, en cas de besoin, une modification de  $T_K^{ein}$ . Dans ce cas, un réservoir d'agent de chauffage à thermostat se trouvant à une température élevée est incorporé.

Selon l'invention, il est encore plus commode de rapporter un écart de réglage directement à la différence de température  $T_K^{ein} - T_K^{aus}$ .

A cette fin, on peut résoudre l'équation 6 avantageusement comme suit dans l'ordinateur :

$$(T_K^{aus} - T_K^{ein}) = \frac{\dot{m}_H \cdot C_P^H (T_H^{ein} - T_H^{aus}) + \dot{m}_P \cdot C_P^P (T_P^{ein} - T_S^{aus}) + \dot{Q}_D + \dot{m}_P \cdot Y \cdot C_{Kr}}{\dot{m}_K \cdot C_P^K}$$

(équation 8)

Le caractère avantageux réside fondamentalement dans le fait que, comme on l'a déjà expliqué dans la présente demande, la différence de température  $T_K^{aus}-T_K^{ein}$  peut être guidée par utilisation de thermomètres à résistance correspondant à l'entrée et à la sortie de l'espace primaire respectif de l'échangeur de chaleur et en appliquant un convertisseur de mesure de différence de température à bus de terrain sans erreur de conversion systématique et directement sous forme numérisée par un signal d'entrée. Dans l'ordinateur, l'alignement se fait alors sur le côté de droite de l'équation 8 et, lors de l'établissement d'un écart de réglage, l'acteur correspondant pour la grandeur de réglage à influencer peut être commandé, en raison de cet écart, soit sous forme numérisée (requiert un autre bus de terrain pour l'acteur), soit sous forme analogique (par exemple avec un signal normalisé de 4 jusqu'à 20 milliampères) directement. L'application du bus de terrain (se référer à la norme DIN 19245 ainsi qu'au document IEC-61158-2) permet ainsi un échange d'informations numériques générales entre le capteur et l'acteur (par exemple, avec un PROFIBUS-PA ou un bus de terrain de fondation), ce qui permet une précision de réglage particulièrement élevée. Si le côté gauche, par exemple, est plus petit que le côté droit, il existe un besoin de régulation. Pour contrecarrer cet écart de régulation, la température  $T_K^{ein}$ , comme déjà décrit ci-dessus, sera de préférence augmentée dans la mesure correspondante en fonction des besoins jusqu'à ce que les valeurs des deux côtés de l'équation 8 se correspondent à nouveau.

Le système de régulation selon l'invention implique d'une part qu'il réagisse relativement vite sur les perturbations pertinentes pour le degré de cristallisation  $Y$  et, d'autre part, qu'il se comporte de manière relativement robuste vis-à-vis des perturbations plutôt peu pertinentes vis-à-vis du degré de cristallisation  $Y$ . Il dispose en outre d'une grande stabilité ainsi que d'une précision statique très élevée et d'une faible inclinaison aux suroscillations.

En principe, pour réaliser le procédé de l'invention, on peut prendre en compte tous les types d'échangeurs de chaleur indirects (ils présentent selon la définition la structure d'espace primaire/espace secondaire nécessaire sont l'invention) (se référer, par exemple, à l'ouvrage Kristallisation, Grundlage und Technik, Günther Metz, Springer-Verlag, Berlin 1969, p. 214 et suivantes et à l'Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verfahrenstechnik I, Verlag Chemie Weinheim, 4<sup>ème</sup> édition, 1972, pages 672 à 682, ainsi qu'à l'état de la technique cité dans ces ouvrages standard).

La problématique de la formation de dépôts sur le côté tourné vers l'espace secondaire de la paroi séparatrice (paroi d'échange thermique) entre l'espace primaire et l'espace secondaire a déjà été discutée. Comme déjà mentionné, on peut s'y opposer, par exemple, par raclage en continu de la surface concernée transférant la chaleur au moyen de dispositifs de raclage appropriés. Ces échangeurs de chaleur (refroidisseurs) sont désignés également par refroidisseurs à raclage. En variante, on peut également utiliser des éléments d'espace primaire mobiles (par exemple des disques de refroidissement amovibles) et les échanger de temps à autre.

Le déplacement direct de la phase fluide se trouvant dans l'espace secondaire à travers celui-ci est dans beaucoup de cas déjà suffisant pour conditionner une mise en suspension du cristallisé séparé dans l'espace secondaire. Mais, en règle générale, l'espace secondaire présente en plus un ou plusieurs dispositifs de mélange. Il peut s'agir dans le cas le plus simple d'un barbotage avec un gaz auxiliaire (par exemple de l'air), d'un ou plusieurs agitateurs, du dispositif de raclage et/ou d'un pompage en circulation. Le transport direct du courant massique acheminé à l'espace secondaire à travers celui-ci est normalement effectué de sorte que la phase liquide P soit comprimée dans l'espace secondaire à l'aide de pompes. Le retrait de la suspension (de cristallisé) S de l'espace secondaire se fait habituellement par réglage de trop-plein (mais il peut également se faire par réglage de

niveau via un tube immergé). A cet effet, un déversoir de trop-plein réglable en hauteur est utilisé avantageusement dans la technique d'application.

Comme exemple de choix, on peut utiliser pour le procédé  
5 selon l'invention les appareils suivants :

- des cristalliseurs à tube rotatif (l'espace secondaire est l'espace intérieur du tube ; le gainage du tube est une enveloppe double, dans laquelle l'agent réfrigérant est acheminé à l'intérieur du tube dans le même sens ou à contre-courant avec le courant massique ; de  
10 préférence, l'intérieur du tube est légèrement incliné par rapport à l'horizontale ; les dépôts de cristallisé qui se forment sur la paroi intérieure du tube peuvent être dégagés en continu (par exemple avec des chaînes) et/ou raclés (par exemple avec des racles radiales) ; la phase liquide P est introduite en continu dans la première extrémité du  
15 tube, la suspension S est évacuée en continu à l'autre extrémité du tube ;

- un récipient avec des éléments de refroidissement suspendus (des éléments de refroidissement (par exemple des disques de refroidissement) sont suspendus dans un récipient non agité ; la phase liquide P est par exemple introduite à gauche en dessous du  
20 récipient et est évacuée du récipient à droite au-dessus de la suspension S par réglage du trop-plein ; les éléments présentant des dépôts sont remplacés par des éléments de refroidissement neufs) ;

- des récipients à agitateur (ce sont, par exemple, des récipients, qui sont entourés par une chemise de refroidissement et/ou  
25 équipés d'éléments de refroidissement (serpentins de refroidissement, disques de refroidissement) ; en outre, ils présentent un organe d'agitation, qui mélange en continu par agitation le contenu de l'espace interne qui n'est pas occupé par les éléments de refroidissement ; la phase liquide P est acheminée par pompage et la suspension S est  
30 évacuée par trop-plein ;

- un votator (tube agité refroidi par une chemise, dont la paroi est raclée par des lames de raclage pressées par des ressorts ; la

phase liquide P est introduite par pompage à une extrémité, la suspension S est évacuée à l'autre extrémité) ;

- des cristallisateurs à plateaux (récipient en forme d'auge à arbre monté horizontalement, sur lequel, à distances régulières, sont montés des plateaux creux (disques creux), qui sont parcourus par l'agent réfrigérant en règle générale à contre-courant avec la phase liquide à cristalliser P et qui ont des sections en forme de secteur pour le passage de la phase liquide P ou de la suspension de cristallisé ; une agitation lente de la suspension de cristallisé par les plateaux et les lignes d'agent réfrigérant qui les relient ; la phase liquide P est introduite par un premier côté par pompage dans le cristallisateur à plateaux et est évacuée du cristallisateur à plateaux du côté opposé par réglage de trop-plein) ;

- cristallisateurs à circulation forcée des sociétés Swensson ou Meso Chemie Technik.

Pour le procédé selon l'invention, des cristallisateurs appropriés de manière particulière (en particulier dans le cas de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, du p-xylène ou de la N-vinylpyrrolidone comme produit cible X) sont des cristallisateurs à disques de refroidissement (les disques de refroidissement se trouvant dans l'espace secondaire contiennent les espaces primaires), par exemple ceux qui sont décrits dans le Research Disclosure Database Number 496005 (publié en août 2005) et dans le Research Disclosure Database Number 479008 (publié en mars 2004).

Comme agent réfrigérant fluide (ou agent auxiliaire), on peut utiliser autant des gaz que des liquides.

On préfère selon l'invention utiliser des agents réfrigérants (ou des agents chauffants) liquides. Comme tels agents réfrigérants (ou agents chauffants) liquides, on peut par exemple citer les huiles caloporteuses, l'eau, des solutions de sels dans de l'eau, des alcools organiques mono- ou plurivalents, tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, le glycol et/ou le glycérol, mais également des mélanges d'un

ou plusieurs des agents réfrigérants précités, par exemple, des mélanges d'eau et de méthanol ou des mélanges d'eau et de glycol (par exemple avec 10 à 60 % en poids de glycol).

5 La température  $T_K^{\text{ein}}$  est réglée, dans une cristallisation à refroidissement selon l'invention, de manière typique, à 0 à 20 K, fréquemment à 1 à 15 K et la plupart du temps à 2 à 15 K en dessous de  $T_S^{\text{aus}}$ . La température  $T_H^{\text{ein}}$  est choisie de manière appropriée dans une plage supérieure à  $T_S^{\text{aus}}$ , par exemple, dans la plage de 0 à 20 K, fréquemment de 0,5 à 10 K et la plupart de 1 à 5 K au-dessus de celle-ci.

10 Les cristaux du cristallisé de suspension se formant au cours de la réalisation du procédé selon l'invention présentent typiquement une extension longitudinale (ligne de liaison rectiligne directe la plus longue de deux des points se trouvant sur la surface des cristaux) dans la plage de 1 à 10 000  $\mu\text{m}$ , fréquemment de 10 à 15 1000  $\mu\text{m}$ , plus fréquemment de 100 à 800  $\mu\text{m}$  et très fréquemment de 300 à 600  $\mu\text{m}$ .

Du reste, la séparation par cristallisation peut être réalisée comme pour les cristallisations de suspension effectuées dans l'état de la technique.

20 La suspension S (de cristallisé) extraite d'une séparation selon l'invention n'est normalement pas acheminée directement après sa séparation en cristallisé et en phase résiduelle R (lessive mère). En lieu et place, elle est tamponnée dans un réservoir par exemple agité et/ou pompé et retirée en continu de celui-ci et, par exemple, acheminée à une 25 séparation en colonne de lavage.

S'il y a plusieurs (par exemple deux ou trois) cristallisateurs (échangeurs de chaleur), par exemple, de même structure qui sont exploités en parallèle à la manière de l'invention (chacun des cristallisateurs exploité en parallèle présente de préférence un contrôle 30 (réglage) autonome selon l'invention (indépendant des autres cristallisateurs) du degré de cristallisation Y obtenu dans celui-ci ; l'alimentation des circuits respectifs d'agent réfrigérant ainsi

qu'éventuellement d'agent chauffant se fait avantageusement au plan de la technique d'application à partir d'un réservoir d'agent réfrigérant ou d'un réservoir d'agent chauffant à thermostat commun à tous les cristalliseurs) et toutes les suspensions S retirées respectivement des divers cristalliseurs sont acheminées de manière appropriée au plan de la technique d'application tout d'abord à un réservoir tampon commun et sont mélangées par agitation en soi. Ce réservoir tampon alimente les dispositifs de séparation pour la séparation lessive mère/cristallisé (par exemple des colonnes de lavage hydrauliques, dont le nombre correspond avantageusement à chacun des cristalliseurs exploités en parallèle (mais, en principe, ce nombre peut être également plus important ou moins important) et sont également exploités en parallèle et ont habituellement également une structure identique). Le produit pur fondu retiré, par exemple, du circuit de fusion de la colonne de lavage respective est acheminé à un réservoir de stockage commun, dans lequel les courants entrant de produit pur sont mélangés l'un à l'autre.

Le produit cible X pur (éventuellement inhibé en matière de polymérisation) est acheminé du réservoir de stockage à l'utilisateur respectif. Au plan de la technique d'application, de manière appropriée, sur la voie entre le réservoir tampon et la séparation lessive mère/cristallisé, on effectue à l'aide d'un dispositif de mesure du débit massique de Coriolis avec précaution un essai supplémentaire du degré de cristallisation de la suspension de cristallisé par détermination de sa densité massique.

Par suite, la présente invention comprend en particulier les formes de réalisation suivantes :

1. Procédé pour la séparation en continu d'un produit cible X sous la forme d'un cristallisé finement divisé du produit cible X à partir d'une phase liquide P contenant le produit cible X ainsi que des composants différents du produit cible X à l'aide d'un échangeur de chaleur présentant un espace secondaire et au moins un espace primaire, dans lequel l'espace secondaire et le au moins un espace

primaire sont séparés spatialement l'un de l'autre par au moins une paroi séparatrice matérielle qui sert de surface pour le transfert de chaleur de l'espace secondaire dans le au moins un espace primaire, dans lequel on introduit en continu une phase liquide P dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, tandis que le au moins un espace primaire est parcouru simultanément par au moins un agent réfrigérant fluide de sorte qu'il se forme dans l'espace secondaire, tout en laissant subsister une phase résiduelle liquide R provenant de la phase liquide P, un cristallisé finement divisé du produit cible X, qui est en suspension dans la phase résiduelle liquide restante R, qui contient, en comparaison de la phase liquide P, les composants différents du produit cible X à l'état enrichi et dont la teneur en produit cible X atteint au moins 70 % en poids, tout en conservant une suspension S, présentant un degré de cristallisation Y, de cristallisé finement divisé du produit cible X dans la phase résiduelle liquide R et on retire de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur en continu la suspension S, caractérisé en ce que, pour régler le degré de cristallisation Y souhaité de la suspension S retirée de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, on fait appel à la différence obtenue au point d'exploitation respectif à l'aide d'un ordinateur entre le flux calorifique de cristallisation  $\dot{Q}_{Kr,Y}$  correspondant au degré de cristallisation Y et se développant de manière calculée dans l'espace secondaire et la différence formée entre le flux calorifique  $\dot{Q}_{aus}$  retiré autrement au total de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur et le flux calorifique  $\dot{Q}_{ein}$  acheminé au total dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur.

2. Procédé selon la forme de réalisation 1, caractérisé en ce que la teneur de la phase résiduelle liquide R en produit cible X est supérieure ou égale à 80 % en poids.

3. Procédé selon la forme de réalisation 1, caractérisé en ce que la teneur de la phase résiduelle liquide R en produit cible X est supérieure ou égale à 90 % en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 3, caractérisé en ce que le produit cible X est l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le p-xylène ou la N-vinylpyrrolidone.

5. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 4, caractérisé en ce que la phase liquide P contient au moins deux composants différents du produit cible X.

6. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 5, caractérisé en ce que la phase liquide P est un acide acrylique brut, qui présente les teneurs suivantes :

10

≥ 85 % en poids d'acide acrylique,

≥ 100 ppm en poids à ≤ 10 % en poids d'acide acétique,

≥ 10 ppm en poids à ≤ 5 % en poids d'acide propionique,

jusqu'à 5 % en poids d'aldéhydes de faibles poids moléculaires,

15 

jusqu'à 3 % en poids d'inhibiteurs de polymérisation,

0 à 5 % en poids d'acide diacrylique,

jusqu'à 10 % en poids d'eau.

7. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend en plus de l'étape de procédé selon la forme de réalisation 1 les étapes de procédé suivantes :

20

b) séparation de la suspension S retirée de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur en cristallisé du produit cible X et en phase résiduelle liquide R,

25

c) fusion au moins en partie du cristallisé séparé du produit cible X, et

d) recyclage au moins en partie du cristallisé fondu du produit cible X à l'étape b) et/ou à l'étape du procédé de séparation en continu du produit cible X selon une forme de réalisation quelconque.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 6, caractérisé en ce qu'on raccorde un procédé de

séparation en continu du cristallisé de produit cible X finement divisé  
contenu dans la suspension S, dans lequel:

- la suspension S est acheminée à une colonne de lavage, qui présente une paroi de colonne de lavage, qui enserme un espace de traitement,
- en maintenant le cristallisé contenu dans la suspension S et en formant un lit de cristallisé dans l'espace de traitement, on délivre à partir de la suspension S acheminée à l'espace de traitement à travers des dispositifs de filtrage une phase résiduelle liquide R provenant de l'espace de traitement,
- le lit de cristallisé est acheminé dans l'espace de traitement,
- dans l'espace de traitement dans la direction d'avancement du lit de cristallisé agit au moins une force différente de la gravitation, qui fait avancer le lit de cristallisé dans l'espace de traitement,
- dans l'espace de traitement à contre-courant avec le lit de cristallisé, on achemine une masse fondue pure constituée de cristallisé fondu et séparé préalablement après ce procédé à colonne de lavage de sorte qu'il se forme dans le lit de cristallisé un front de lavage, qui divise le lit de cristallisé en une zone de lessive mère et en une zone de masse fondue pure, et
- à l'extrémité de la colonne de lavage opposée à l'introduction de la suspension S est extrait en continu un cristallisé qui s'est développé dans la colonne de lavage sous une forme solide et/ou fondue.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le produit cible est l'acide acrylique et il s'y raccorde un autre procédé dans lequel le cristallisé d'acide acrylique séparé et fondu est soumis à une polymérisation avec lui-même ou avec d'autres composés à insaturation monoéthylénique au moins.

10. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 9, caractérisé en ce que la phase liquide P est introduite dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur avec l'intensité de courant massique  $\dot{m}_P$  et le procédé comprend la détermination de l'intensité du courant massique  $\dot{m}_P$  et/ou de l'intensité du courant volumique appartenant à  $\dot{m}_P$ .

11. Procédé selon la forme de réalisation 10, caractérisé en ce que la détermination de l'intensité de courant massique  $\dot{m}_P$  se fait à l'aide d'un dispositif de mesure de débit massique de Coriolis, ou d'un dispositif de mesure de débit tourbillonnant ou d'un dispositif de mesure de débit magnéto-inducteur ou d'un dispositif de mesure de débit à corps flottant.

12. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 10, caractérisé en ce que la phase liquide P est introduite à une température  $T_p^{ein}$  dans l'espace secondaire et la suspension S est évacuée de l'espace secondaire à une température  $T_s^{aus}$  et le procédé comprend la détermination de  $T_p^{ein}$ , de  $T_s^{aus}$  et de la différence  $T_p^{ein} - T_s^{aus}$ .

13. Procédé selon la forme de réalisation 12, caractérisé en ce que la détermination de  $T_p^{ein}$  et de  $T_s^{aus}$  est réalisée respectivement avec un thermomètre à résistance.

14. Procédé selon la forme de réalisation 13, caractérisé en ce que le thermomètre à résistance est un thermomètre à résistance de platine.

15. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 14, caractérisé en ce que l'agent réfrigérant fluide parcourant au moins un espace primaire est introduit à une température  $T_K^{ein}$  dans le au moins un espace primaire et est évacué du au moins un espace primaire à la température  $T_K^{aus}$  et le procédé comprend la détermination de  $T_K^{ein}$ , de  $T_K^{aus}$  et de la différence  $T_K^{aus} - T_K^{ein}$ .

16. Procédé selon la forme de réalisation 15, caractérisé en ce que la détermination de  $T_K^{\text{ein}}$  et de  $T_K^{\text{aus}}$  est réalisée respectivement avec un thermomètre à résistance.

17. Procédé selon la forme de réalisation 16, caractérisé en ce que le thermomètre à résistance est un thermomètre à résistance de platine.

18. Procédé selon la forme de réalisation 15, caractérisé en ce que la détermination de la différence  $T_K^{\text{aus}} - T_K^{\text{ein}}$  est réalisée avec deux thermomètres à résistance et seulement un dispositif de transformation de mesure de différence de température.

19. Procédé selon la forme de réalisation 18, caractérisé en ce que le dispositif de transformation de mesure de différence de température est un transformateur de mesure à bus de terrain.

20. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 19, caractérisé en ce que l'agent réfrigérant fluide parcourant le au moins un espace primaire est introduit dans le au moins un espace primaire à l'intensité de courant massique  $\dot{m}_K$  et le procédé comprend la détermination de l'intensité de courant massique  $\dot{m}_K$  et/ou de l'intensité du courant volumique appartenant à  $\dot{m}_K$ .

21. Procédé selon la forme de réalisation 20, caractérisé en ce que la détermination de l'intensité massique  $\dot{m}_K$  se fait à l'aide d'un dispositif de mesure de débit massique de Coriolis ou d'un dispositif de mesure de débit tourbillonnant ou d'un dispositif de mesure de débit magnéto-inducteur ou d'un dispositif de mesure de débit à corps flottant.

22. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 21, caractérisé en ce que l'agent réfrigérant parcourant le au moins un espace primaire est introduit dans le au moins un espace primaire à la température  $T_K^{\text{ein}}$  et, dans le cas où la différence entre  $\dot{Q}_{Kr,y}$  et la différence  $\dot{Q}_{\text{aus}} - \dot{Q}_{\text{ein}}$  n'est pas infiniment petite, la température  $T_K^{\text{ein}}$  est modifiée.

23. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 22, caractérisé en ce que le produit cible X est l'acide acrylique, qui a été produit par une oxydation en phase gazeuse partielle à catalyse hétérogène.

5                   24. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 23, caractérisé en ce que le produit cible X est l'acide acrylique et la phase liquide P retourne à une condensation fractionnée et/ou à une absorption du mélange de produits gazeux d'une oxydation en phase gazeuse partielle à catalyse hétérogène pour la fabrication  
10 d'acide acrylique.

25. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 24, caractérisé en ce que l'échangeur de chaleur est un cristallisateur à disques de refroidissement.

15                   26. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 25, caractérisé en ce que l'on utilise comme agent réfrigérant un mélange d'eau et de méthanol ou un mélange d'eau et de glycol.

20                   27. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 26, caractérisé en ce que se raccorde au procédé une détermination de la densité massique de la suspension S avec un dispositif de mesure de débit massique de Coriolis.

28. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 27, caractérisé en ce que Y a une valeur de 0,10 à 0,50.

25                   29. Procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 27, caractérisé en ce que Y a une valeur de 0,20 à 0,40 ou de 0,25 à 0,35 ou 0,30.

30                   30. Procédé de fabrication d'un produit cible X, caractérisé en ce qu'il comprend un procédé selon l'une quelconque des formes de réalisation 1 à 8 ou selon l'une quelconque des formes de réalisation 10 à 29.

Le principe de formation d'un bilan thermique qui est à la base du réglage selon l'invention du degré de cristallisation Y lors d'une

séparation par cristallisation en continu peut également être utilisé dans le cas d'une séparation par cristallisation discontinue ou semi-continue. En lieu et place, sur la base des flux calorifiques introduits et évacués, on effectue le bilan thermique, mais sur la base de quantités de chaleur  
5 introduites et évacuées. Pour leur calcul, les températures initiale et finale remplacent les températures d'entrée et de sortie et, au lieu des courants massiques, on utilise les masses sommées en fonction du temps (intégrale).

## 10 EXEMPLES

On exploite en parallèle deux cristallisateurs à disques de refroidissement agités et raclés de même structure du type de construction décrit au Research Disclosure Database number 496005 (publié en août 2005) (on peut également en variante exploiter  
15 respectivement en parallèle trois de ces cristallisateurs avec deux des colonnes de lavage ou avec trois des colonnes de lavage). Il s'agit d'une auge, dans laquelle 24 plaques de refroidissement de forme circulaire raclées sont aménagées suspendues l'une derrière l'autre à intervalles équidistants de  $30 \pm \text{cm}$ . Le diamètre des plaques est de 3,3 m.  
20 L'épaisseur des plaques est de 5,2 cm.

Comme agent réfrigérant, on utilise pour chacun des deux cristallisateurs un mélange de 70 % en poids d'eau et de 30 % en poids de glycol. L'agent réfrigérant est acheminé dans le cristallisateur respectif à contre-courant avec la phase liquide P acheminée au cristallisateur à  
25 travers celui-ci et est encore enrichie en passant d'un disque de refroidissement à un disque de refroidissement supérieur suivant. En fait, l'agent réfrigérant est acheminé dans chacun des deux cristallisateurs divisé sous la forme de deux courants parallèles de même grandeur par-dessus les plaques de refroidissement du cristallisateur respectif. Un  
30 courant partiel de moitié passe à travers les plaques de refroidissement numériquement alignées, tandis que l'autre courant partiel de moitié passe à travers les plaques de refroidissement numériquement non

alignées (le chiffrage des disques de refroidissement dans le sens d'écoulement de l'agent réfrigérant commençant par 1). Les surfaces de refroidissement sont constituées d'acier fin (matériau DIN 1.4541). L'épaisseur de paroi des surfaces de refroidissement en acier fin est de 4 mm. La rotation des racles atteint 6 tours/minute. L'axe entraînant les racles est centré à travers les disques de refroidissement et étanché par des garnitures de presse-étoupe rincées à l'eau (cordon de garniture en Teflon ; quantité de rinçage égale à quelques litres par heure jusqu'à 10 litres par heure et par joint étanche). Sur le pourtour de chaque disque de refroidissement, où il ne peut y avoir de raclage, on applique un profilé creux (un tube soudé ; (matériau : acier fin) matériau DIN 1.4541), épaisseur de paroi = 3,5 mm)). Le profilé creux des disques de refroidissement individuels d'un cristallisateur est parcouru, à des fins de chauffage d'accompagnement, par un agent chauffant liquide, qui est constitué également de 70 % en poids d'eau et de 30 % en poids de glycol.

Les racles sont segmentées dans la direction radiale (4 segments).

La force de pressage spécifique des racles se situe à l'état incorporé perpendiculairement à la surface de refroidissement à environ 4 N/cm de longueur d'arête de racle active. Comme matériau de raclage, on utilise du Multilene® PE1000. En plus des racles, l'arbre entraîne des palettes (entre deux disques de refroidissement et devant le premier et le dernier disque de refroidissement, respectivement en agencement symétrique), qui assurent un meilleur mélange. Dans la partie arrière du cristallisateur respectif dans le sens de transport de la suspension de cristallisé (derrière le dernier disque de refroidissement), la suspension (de cristallisé) formée dans le cristallisateur individuel S s'écoule respectivement sur un déversoir de trop-plein dans un réservoir tampon agité par un agitateur à hélice (en acier fin, matériau DIN 1.4541 ou 1.4571 ; à l'aide d'un faible chauffage d'accompagnement de celui-ci, on peut en cas de besoin de supprimer une sursaturation existante de la

suspension S), dispositif par lequel, à partir de deux colonnes de lavage et de fusion hydrauliques de même structure, une suspension S retirée du réservoir tampon en deux courants massiques partiels de grandeur plus ou moins identique (après séparation du courant massique de suspension S retiré du réservoir tampon sur les deux colonnes de lavage, effectuée respectivement encore, avant l'entrée dans la colonne de lavage respective, la traversée d'un dispositif de mesure de débit massique de Coriolis aux fins de déterminer le degré de cristallisation Y via la densité massique du courant massique partiel respectif) aux fins de séparer celle-ci en phase résiduelle R et en cristallisé. La séparation dans les colonnes de lavage de la masse fondue se fait comme décrit dans les documents EP-A 1 272 453, WO 2006/111565, EP-A 1 448 283, WO 03/041833, EP-A 1 305 097, DE-A 101 56 016, DE-A 10 2005 018702, DE-A 102 23 058. Le diamètre interne de la colonne de lavage individuelle est de 1,4 m. Le chargement des colonnes de lavage par la suspension de cristallisé S se fait respectivement au moyen d'une pompe centrifuge (de type Kanalrad), dans laquelle la commande de quantité se fait via une régulation du nombre de tours des pompes.

Le courant massique de suspension (cristallisé) S acheminé à la colonne de lavage respective correspond sensiblement au courant massique débordant d'un cristallisateur individuel dans le réservoir tampon en suspension S. La teneur de remplissage stationnaire du réservoir tampon en suspension de cristallisé S est de 16 m<sup>3</sup>.

Chacun des deux cristallisateurs présente un toit (acier fin (matériau DIN 1.4541)) et est protégé contre une entrée de l'air ambiant. Autant les colonnes de lavage fabriquées également en acier fin (matériau DIN 1.4541, épaisseur de paroi 10 mm) que les cristallisateurs et le réservoir tampon sont protégés contre la vapeur d'eau (se référer, par exemple, au document DE-A 10 2007 032 633) et calorifugés par une feuille d'alubutyle de la société Vego System Baustoff, filiale VT1 à 67014 Ludwigshafen/Rhein collée sur du Styropor appliqué sur son gainage d'acier fin.

Les colonnes de lavage, le réservoir tampon et les cristallisateurs sont logés dans une enceinte commune. La température de l'air dans l'enceinte commune se situe entre 25 et 28 °C. Le transport matériel des cristallisateurs dans le réservoir tampon et à partir de celui-ci dans la colonne de lavage se fait également à l'abri de l'air environnant et est également calorifugé et étanché à la vapeur d'eau.

Le degré de cristallisation  $Y$  est réglé selon l'invention de manière autonome pour chacun des deux cristallisateurs exploités en parallèle. La valeur déterminée pour  $Y$  dans les deux cristallisateurs à cet effet est unitairement 0,28. Le réglage de ce degré de cristallisation se fait pour chacun des deux cristallisateurs sur la base de l'équation 8 indépendamment de celui de l'autre cristallisateur. Un écart de réglage est compensé en l'occurrence dans les deux cas par une augmentation ou une réduction individuelle de la température  $T_K^{\text{ein}}$  respective. Le réglage de la température  $T_K^{\text{ein}}$  respective se fait pour chacun des deux cristallisateurs après le procédé de compression à l'ammoniac, mais on utilise en l'occurrence un réservoir d'agent réfrigérant commun.

Le courant d'acheminement d'agent chauffant acheminé au cristallisateur respectif est divisé, à son entrée dans le cristallisateur respectif, en un certain nombre de courants parallèles correspondant au nombre des disques de refroidissement dans le cristallisateur, lesquels courants sont rassemblés en un courant d'évacuation d'agent chauffant après passage respectif du profilé creux soudé sur le disque de refroidissement respectif avant sortie du cristallisateur pour à nouveau former un courant d'évacuation d'agent chauffant. La température d'entrée  $T_H^{\text{ein}}$  du courant d'acheminement d'agent chauffant respectif est maintenue pour les deux cristallisateurs sur toute la durée d'exploitation de manière unitaire à la valeur constante de 12 °C. Pour régler la température  $T_H^{\text{ein}}$ , tous les courants d'évacuation d'agent chauffant sont assemblés pour former un courant d'évacuation d'agent chauffant total.

Un courant partiel adapté de ce courant d'évacuation d'agent chauffant total (réglé via une soupape de réglage commandée

par l'ordinateur) est acheminé à un réservoir d'agent chauffant, dont la température est maintenue à une valeur de 20 à 50 °C, et on retire du réservoir simultanément un courant partiel correspondant que l'on mélange avec le courant résiduel restant pour former un nouveau courant d'acheminement d'agent chauffant total présentant la température requise  $T_H^{ein}$ . Celui-ci est à nouveau divisé en deux courants d'acheminement d'agent chauffant et ceux-ci à nouveau acheminés au cristallisateur respectif. Le courant d'acheminement d'agent chauffant acheminé au cristallisateur respectif est maintenu également constant dans son intensité par rapport à la durée d'exploitation totale.

Pour appliquer une régulation de bilan thermique selon l'invention autonome de son degré de cristallisation  $Y$ , chaque cristallisateur et le circuit d'agent réfrigérant autonome apparenté disposent à côté d'une gestion du procédé autonome des capteurs et des acteurs suivants :

a) Pour  $T_K^{ein}$ ,  $T_K^{aus}$  et  $T_K^{aus} - T_K^{ein}$

- un transformateur de mesure de différence de température du type 3144P avec un transfert de données numériques au PLS via un bus de terrain du type "bus de terrain fondation" et

- deux thermomètres à résistance Pt100 type MEW dans le tube de protection ; (Tous les éléments mentionnés de la firme Rosemont/Emerson Process Management, 8200 Market Boulevard Chanhassen, MN 55317, USA) ;

b) pour  $\dot{m}_K$

- un dispositif de mesure de débit magnéto-inducteur du type IFM 42K de la société Krohne, DE-47058, Duisbourg, transfert de données au PLS par un signal normatif (analogique) de 4 à 20 mA (les 4 mA correspondent au départ de la zone de mesure, les 20 mA à la fin de la zone de mesure) ;

- la densité massique de l'agent réfrigérant est mémorisée avec la valeur de  $1055 \text{ g/dm}^3$  comme constante dans l'appareil de mesure ;
- c) pour  $T_H^{\text{ein}}$  et  $T_H^{\text{aus}}$ 
  - 5 - deux thermomètres à résistance Pt100 type MEW dans le tube de protection ;
  - pour chaque thermomètre à résistance un transformateur de mesure de température du type 248, transfert de données au PLS avec un signal normatif de 80 mA ; (tous les éléments proviennent de la
  - 10 société Rosemont/Emerson) ;
- d) pour  $\dot{m}_H$ 
  - un dispositif de mesure de débit à corps flottant du type H250 de la société Krohne, transfert de données au PLS avec un signal normatif de 80 mA ; la densité massique de l'agent réfrigérant est
  - 15 mémorisée à la valeur de  $1055 \text{ g/dm}^3$  comme constante dans l'appareil de mesure ;
- e) pour  $T_P^{\text{ein}}$  et  $T_S^{\text{aus}}$ 
  - deux thermomètres à résistance Pt100 type MEW dans le tube de protection ;
  - 20 - pour chaque thermomètre à résistance un transformateur de mesure de température du type 248, transfert de données au PLS avec un signal normatif de 4 à 20 mA ; (tous les éléments précités proviennent de la société Rosemont/Emerson) ;
- f) pour  $\dot{m}_P$ 
  - 25 - un dispositif de mesure d'écoulement tourbillonnant du type ProWirl 72 de la société Endress + Hauser, D-79576, Weil am Rhein ; transfert de données au PLS avec un signal normatif de 80 mA ;
  - la densité massique de la phase liquide P est mémorisée à la valeur de  $1060 \text{ g/dm}^3$  comme constante dans l'ordinateur ;
- 30 g) pour régler le courant partiel à acheminer au réservoir de réfrigérant et simultanément à l'en retirer :

- deux soupapes de réglage ayant des valeurs nominales DN100 du type Flow Top de la société Flowserve, D-45141 Essen, transfert de données du PLS avec un signal normatif de 80 mA.

Derrière la division du courant massique retiré du réservoir tampon en suspension de cristallisé S dans les deux colonnes de lavage, mais encore avant l'entrée du courant massique partiel respectif dans la colonne de lavage respective, on trouve respectivement un dispositif de mesure de débit massique de Coriolis du type MFM 7051K de la société Krohne, qui comprend un élément capteur du type Optima 7000 et un dispositif de transformation de mesure du type 051K. De la sorte, on détermine comme mesure de sécurité supplémentaire autant le courant massique de suspension de cristallisé acheminé aux colonnes de lavage que leur densité massique (qui, pour leur part, est une mesure du degré de cristallisation réel Y de la suspension de cristallisé retirée du réservoir tampon).

Le transfert de données au PLS se fait par un signal normatif (analogique) de 80 mA.

Pour  $C_{Kr}$ ,  $C_{P^P}$ ,  $C_{P^K}$ ,  $C_{P^H}$  et  $\dot{Q}_D$  (déterminé par parcours d'eau), les valeurs constantes suivantes sont mémorisées dans tous les ordinateurs :

$C_{Kr} = 178 \text{ J/g};$   
 $C_{P^P} = 1,97 \text{ J/(g} \cdot \text{K)};$   
 $C_{P^K} = 3,55 \text{ J/(g} \cdot \text{K)};$   
 $C_{P^H} = 3,55 \text{ J/(g} \cdot \text{K)};$   
 $\dot{Q}_D = 72 \text{ MJ/h}.$

On part d'un état d'exploitation stationnaire des deux cristallisateurs, qui est caractérisé par les conditions cadres suivantes :

Produit cible X = acide acrylique

On achemine aux cristallisateurs la phase liquide P qui est de l'acide acrylique brut, qui vient d'une condensation fractionnée d'un mélange de produits gazeux d'une oxydation en phase gazeuse partielle

à catalyse hétérogène en deux étapes de propylène de qualité chimique en acide acrylique et présenté les teneurs suivantes :

- 94,44 % en poids d'acide acrylique,
- 5 1,0105 % en poids d'acide acétique,
- 3,64 % en poids d'eau,
- 0,0304 % en poids d'acide formique,
- 0,0346 % en poids de formaldéhyde,
- 0,0209 % en poids d'acroléine,
- 10 0,0945 % en poids d'acide propionique,
- 0,1061 % en poids de furfural,
- 0,0027 % en poids d'acrylate d'allyle,
- 0,0017 % en poids de formiate d'allyle,
- 0,0194 % en poids de benzaldéhyde,
- 15 0,1038 % en poids d'anhydride d'acide maléique,
- 0,4337 % en poids d'acide diacrylique,
- 0,0055 % en poids de phénothiazine,
- 0,0192 % en poids de MEHQ et
- 0,0003 % en poids d'oxygène moléculaire.

20

#### Etat d'exploitation du cristallisateur 1

- $T_K^{\text{ein}} = 2,30 \text{ } ^\circ\text{C} ;$
- $T_K^{\text{aus}} - T_K^{\text{ein}} = 2,55 \text{ K} ;$
- $T_K^{\text{aus}} = 4,85 \text{ } ^\circ\text{C} ;$
- 25  $\dot{m}_K = 210,0 \text{ t/h} ;$
- $T_H^{\text{ein}} = 12,03 \text{ } ^\circ\text{C} ;$
- $T_H^{\text{aus}} - T_H^{\text{ein}} = -1,67 \text{ K} ;$
- $T_H^{\text{aus}} = 10,36 \text{ } ^\circ\text{C} ;$
- $\dot{m}_H = 42,5 \text{ t/h} ;$
- 30  $T_P^{\text{ein}} = 14,06 \text{ } ^\circ\text{C} ;$
- $T_s^{\text{aus}} - T_p^{\text{ein}} = -7,0 \text{ K} ;$

$$T_S^{\text{aus}} = 7,06 \text{ }^{\circ}\text{C} ;$$

$$\dot{m}_P = 26,05 \text{ t/h} ;$$

#### Etat d'exploitation du cristallisateur 2

$$5 \quad T_K^{\text{ein}} = 1,90 \text{ }^{\circ}\text{C} ;$$

$$T_K^{\text{aus}} - T_K^{\text{ein}} = 2,7 \text{ K} ;$$

$$T_K^{\text{aus}} = 4,60 \text{ }^{\circ}\text{C} ;$$

$$\dot{m}_K = 206,8 \text{ t/h} ;$$

$$T_H^{\text{ein}} = 12,03 \text{ }^{\circ}\text{C} ;$$

$$10 \quad T_H^{\text{aus}} - T_H^{\text{ein}} = -1,67 \text{ K} ;$$

$$T_H^{\text{aus}} = 10,36 \text{ }^{\circ}\text{C} ;$$

$$\dot{m}_H = 44,0 \text{ t/h} ;$$

$$T_P^{\text{ein}} = 14,06 \text{ }^{\circ}\text{C} ;$$

$$T_S^{\text{aus}} - T_P^{\text{ein}} = -7,27 \text{ K} ;$$

$$15 \quad T_S^{\text{aus}} = 6,79 \text{ }^{\circ}\text{C} ;$$

$$\dot{m}_P = 26,75 \text{ t/h} .$$

La densité massique  $\rho$  de la suspension de cristallisé S acheminée du récipient tampon aux colonnes de lavage est de 1122,4 à 1122,7 g/cm<sup>3</sup>. Cela correspond à un degré de cristallisation réel  $Y$  de 0,291.

La teneur de la lessive mère (phase résiduelle liquide R) en acide acrylique dans la suspension S est de 92,34 % en poids.

En partant de cet état d'exploitation stationnaire, on augmente  $\dot{m}_P$  comme montré sur la Fig. 1 pour les deux cristallisateurs sur la base des courbes 1 et 2, pour qu'ils correspondent à une plus grande demande du marché.

En modifiant  $\dot{m}_P$ , on conditionne la fabrication (entre autres, par addition d'oxygène dans le but de réduire la tendance aux dépôts) ou le maintien de la puissance de refroidissement) ; l'eau corrosive est une

solution aqueuse produite en règle générale dans le cadre du transfert de l'acide acrylique du mélange de produits gazeux de l'oxydation partielle à la phase condensée, laquelle solution contient normalement au moins 60 % en poids d'eau et au moins 3 % en poids d'acide acrylique ainsi que des composants secondaires (se référer par exemple aux documents WO 2004/035514, DE-A 102 43 625, EP-A 1818324, DE-A 103 23 758 et à la demande allemande n° 10 2007 004 960.0) :

- 93,73 % en poids d'acide acrylique,
- 10 0,9792 % en poids d'acide acétique,
- 4,43 % en poids d'eau,
- 0,0284 % en poids d'acide formique,
- 0,0305 % en poids de formaldéhyde,
- 0,0210 % en poids d'acroléine,
- 15 0,0904 % en poids d'acide propionique,
- 0,0965 % en poids de furfural,
- 0,0025 % en poids d'acrylate d'allyle,
- 0,0015 % en poids de formiate d'allyle,
- 0,0178 % en poids de benzaldéhyde,
- 20 0,0972 % en poids d'anhydride d'acide maléique,
- 0,4048 % en poids d'acide diacrylique,
- 0,0071 % en poids de phénothiazine,
- 0,0179 % en poids de MEHQ, et
- 0,0003 % en poids d'oxygène moléculaire.

25

La Fig. 1 représente également le déroulement dans le temps de  $T_K^{ein}$  (courbes 3 et 4) résultant de la modification de  $\dot{m}_p$  ainsi que le déroulement de la densité massique de la suspension S (mesurée devant les colonnes de lavage, courbes 5 et 6) en fonction du temps jusqu'à atteindre le nouvel état d'exploitation stationnaire.

30

En l'occurrence, les abscisses de la Fig. 1 donnent le temps (8 parties d'échelle correspondent à 1 heure et demie) et les ordonnées représentent  $\dot{m}_p$  en t/h (courbes 1 et 2),  $T_K^{\text{ein}}$  en °C (courbes 3 et 4) ainsi que  $\rho$  en g/dm<sup>3</sup> (courbes 5 et 6). Le point d'intersection des ordonnées avec les abscisses correspond en l'occurrence aux conditions suivantes :

15 t/h pour  $\dot{m}_p$  ;  
 -3 °C (pour  $T_K^{\text{ein}}$ ) ; et  
 1090 g/dm<sup>3</sup> (pour  $\rho$ ).

10 Le point final des ordonnées correspond en l'occurrence aux conditions suivantes :

35 t/h pour  $\dot{m}_p$  ;  
 +7 °C (pour  $T_K^{\text{ein}}$ ) ; et  
 15 1140 g/dm<sup>3</sup> (pour  $\rho$ ).

Les valeurs intermédiaires sur les ordonnées doivent être interpolées de manière linéaire entre les deux points précités.

20 Les valeurs des ordonnées à mi-longueur des ordonnées sont donc :

25 t/h pour  $\dot{m}_p$  ;  
 2 °C (pour  $T_K^{\text{ein}}$ ) ; et  
 1115 g/dm<sup>3</sup> (pour  $\rho$ ).

25 La large constance de  $\rho$  en fonction du temps reflète la stabilité remarquable de Y malgré une modification considérable et brusque de  $\dot{m}_p$ . Un dépassement du réglage de Y ne se produit pas.

30 La pureté de l'acide acrylique pur séparé dans les colonnes de lavage atteint, sur la durée d'exploitation totale, une valeur supérieure

à 99,7 % en poids, bien que l'augmentation de  $\dot{m}_p$  dans la colonne de lavage respective soit reproduite en partie.

La teneur de la lessive mère (la phase résiduelle liquide R) en acide acrylique dans la suspension S est de 91,34 % en poids après

5 l'augmentation de  $\dot{m}_p$ .

La demande de brevet provisoire US n° 60/971969, déposée le 13 septembre 2007, est annexée à la présente demande selon les indications de la littérature. En ce qui concerne l'enseignement précité, de nombreuses modifications et de nombreuses dérivations de la  
10 présente invention sont possibles. On peut donc partir du fait que l'invention, dans le cadre des revendications annexées, décrite également autrement que la description spécifique, peut être réalisée.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la séparation en continu d'un produit cible X sous la forme d'un cristallisé finement divisé du produit cible X à partir
- 5 d'une phase liquide P contenant le produit cible X ainsi que des composants différents du produit cible X à l'aide d'un échangeur de chaleur présentant un espace secondaire et au moins un espace primaire, dans lequel l'espace secondaire et le au moins un espace primaire sont séparés spatialement l'un de l'autre par au moins une paroi
- 10 séparatrice matérielle qui sert de surface pour le transfert de chaleur de l'espace secondaire dans le au moins un espace primaire, dans lequel on introduit en continu une phase liquide P dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, tandis que le au moins un espace primaire est parcouru simultanément par au moins un agent réfrigérant fluide de sorte
- 15 qu'il se forme dans l'espace secondaire, tout en laissant subsister une phase résiduelle liquide R provenant de la phase liquide P, un cristallisé finement divisé du produit cible X, qui est en suspension dans la phase résiduelle liquide restante R, qui contient, en comparaison de la phase liquide P, les composants différents du produit cible X à l'état enrichi et
- 20 dont la teneur en produit cible X atteint au moins 70 % en poids, tout en conservant une suspension S, présentant un degré de cristallisation Y, de cristallisé finement divisé du produit cible X dans la phase résiduelle liquide R et on retire de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur en continu la suspension S, caractérisé en ce que, pour régler le degré
- 25 de cristallisation Y souhaité de la suspension S retirée de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur, on fait appel à la différence obtenue au point d'exploitation respectif à l'aide d'un ordinateur entre le flux calorifique de cristallisation  $\dot{Q}_{Kr,X}$  correspondant au degré de cristallisation Y et se développant de manière calculée dans l'espace
- 30 secondaire et la différence formée entre le flux calorifique  $\dot{Q}_{aus}$  retiré autrement au total de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur et le

flux calorifique  $\dot{Q}_{ein}$  acheminé au total dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur de la phase résiduelle liquide R en produit cible X est  
5 supérieure ou égale à 80 % en poids.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur de la phase résiduelle liquide R en produit cible X est supérieure ou égale à 90 % en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à  
10 3, caractérisé en ce que le produit cible X est l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le p-xylène ou la N-vinylpyrrolidone.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase liquide P contient au moins deux composants différents du produit cible X.

15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la phase liquide P est un acide acrylique brut, qui présente les teneurs suivantes :

≥ 85 % en poids d'acide acrylique,

≥ 100 ppm en poids à ≤ 10 % en poids d'acide acétique,

20 ≥ 10 ppm en poids à ≤ 5 % en poids d'acide propionique,

jusqu'à 5 % en poids d'aldéhydes de faibles poids moléculaires,

jusqu'à 3 % en poids d'inhibiteurs de polymérisation,

0 à 5 % en poids d'acide diacrylique,

jusqu'à 10 % en poids d'eau.

25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend en plus de l'étape de procédé selon la revendication 1 les étapes de procédé suivantes :

b) séparation de la suspension S retirée de l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur en cristallisé du produit cible X et  
30 en phase résiduelle liquide R,

c) fusion au moins en partie du cristallisé séparé du produit cible X, et

d) recyclage au moins en partie du cristallisé fondu du produit cible X à l'étape b) et/ou à l'étape du procédé de séparation en continu du produit cible X selon une revendication quelconque.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on raccorde un procédé de séparation en continu du cristallisé de produit cible X finement divisé contenu dans la suspension S, dans lequel :

10 - la suspension S est acheminée à une colonne de lavage, qui présente une paroi de colonne de lavage, qui enserre un espace de traitement,

- en maintenant le cristallisé contenu dans la suspension S et en formant un lit de cristallisé dans l'espace de traitement, on délivre à partir de la suspension S acheminée à l'espace de traitement à travers des dispositifs de filtrage une phase résiduelle liquide R provenant de l'espace de traitement,

15 - le lit de cristallisé est acheminé dans l'espace de traitement,

20 - dans l'espace de traitement dans la direction d'avancement du lit de cristallisé agit au moins une force différente de la gravitation, qui fait avancer le lit de cristallisé dans l'espace de traitement,

- dans l'espace de traitement à contre-courant avec le lit de cristallisé, on achemine une masse fondue pure constituée de cristallisé fondu et séparé préalablement après ce procédé à colonne de lavage de sorte qu'il se forme dans le lit de cristallisé un front de lavage, qui divise le lit de cristallisé en une zone de lessive mère et en une zone de masse fondue pure, et

30 - à l'extrémité de la colonne de lavage opposée à l'introduction de la suspension S est extrait en continu un cristallisé qui

s'est développé dans la colonne de lavage sous une forme solide et/ou fondue.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le produit cible est l'acide acrylique et il s'y raccorde un autre procédé dans lequel le cristallisé d'acide acrylique séparé et fondu est soumis à une polymérisation avec lui-même ou avec d'autres composés à insaturation monoéthylénique au moins.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la phase liquide P est introduite dans l'espace secondaire de l'échangeur de chaleur avec l'intensité de courant massique  $\dot{m}_P$  et le procédé comprend la détermination de l'intensité du courant massique  $\dot{m}_P$  et/ou de l'intensité du courant volumique appartenant à  $\dot{m}_P$ .

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la détermination de l'intensité de courant massique  $\dot{m}_P$  se fait à l'aide d'un dispositif de mesure de débit massique de Coriolis, ou d'un dispositif de mesure de débit tourbillonnant ou d'un dispositif de mesure de débit magnéto-inducteur ou d'un dispositif de mesure de débit à corps flottant.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la phase liquide P est introduite à une température  $T_p^{ein}$  dans l'espace secondaire et la suspension S est évacuée de l'espace secondaire à une température  $T_s^{aus}$  et le procédé comprend la détermination de  $T_p^{ein}$ , de  $T_s^{aus}$  et de la différence  $T_p^{ein} - T_s^{aus}$ .

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la détermination de  $T_p^{ein}$  et de  $T_s^{aus}$  est réalisée respectivement avec un thermomètre à résistance.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le thermomètre à résistance est un thermomètre à résistance de platine.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'agent réfrigérant fluide parcourant au moins un espace primaire est introduit à une température  $T_K^{\text{ein}}$  dans le au moins un espace primaire et est évacué du au moins un espace primaire à la température  $T_K^{\text{aus}}$  et le procédé comprend la détermination de  $T_K^{\text{ein}}$ , de  $T_K^{\text{aus}}$  et de la différence  $T_K^{\text{aus}} - T_K^{\text{ein}}$ .

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la détermination de  $T_K^{\text{ein}}$  et de  $T_K^{\text{aus}}$  est réalisée respectivement avec un thermomètre à résistance.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le thermomètre à résistance est un thermomètre à résistance de platine.

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la détermination de la différence  $T_K^{\text{aus}} - T_K^{\text{ein}}$  est réalisée avec deux thermomètres à résistance et seulement un dispositif de transformation de mesure de différence de température.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le dispositif de transformation de mesure de différence de température est un transformateur de mesure à bus de terrain.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'agent réfrigérant fluide parcourant le au moins un espace primaire est introduit dans le au moins un espace primaire à l'intensité de courant massique  $\dot{m}_K$  et le procédé comprend la détermination de l'intensité de courant massique  $\dot{m}_K$  et/ou de l'intensité du courant volumique appartenant à  $\dot{m}_K$ .

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la détermination de l'intensité massique  $\dot{m}_K$  se fait à l'aide d'un dispositif de mesure de débit massique de Coriolis ou d'un dispositif de mesure de débit tourbillonnant ou d'un dispositif de mesure de débit magnéto-inducteur ou d'un dispositif de mesure de débit à corps flottant.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que l'agent réfrigérant parcourant le au moins un espace primaire est introduit dans le au moins un espace primaire à la température  $T_K^{ein}$  et, dans le cas où la différence entre  $\dot{Q}_{Kr,y}$  et la  
5 différence  $\dot{Q}_{aus} - \dot{Q}_{ein}$  n'est pas infiniment petite, la température  $T_K^{ein}$  est modifiée.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le produit cible X est l'acide acrylique, qui a été produit par une oxydation en phase gazeuse partielle à catalyse  
10 hétérogène.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que le produit cible X est l'acide acrylique et la phase liquide P retourne à une condensation fractionnée et/ou à une absorption du mélange de produits gazeux d'une oxydation en phase  
15 gazeuse partielle à catalyse hétérogène pour la fabrication d'acide acrylique.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que l'échangeur de chaleur est un cristallisateur à disques de refroidissement.

20 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que l'on utilise comme agent réfrigérant un mélange d'eau et de méthanol ou un mélange d'eau et de glycol.

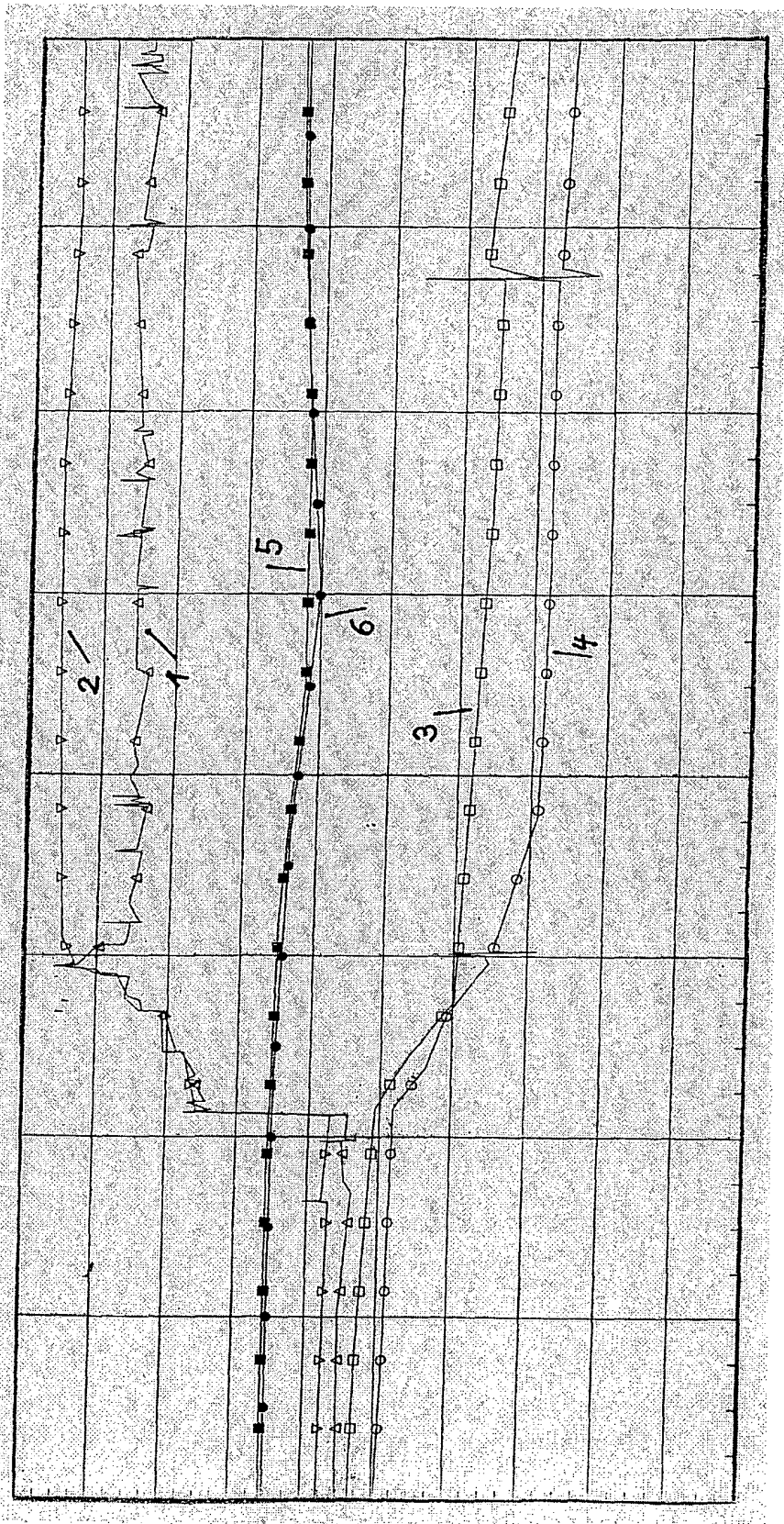
27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisé en ce que se raccorde au procédé une détermination de la densité massique de la suspension S avec un dispositif de mesure de  
25 débit massique de Coriolis.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que Y a une valeur de 0,10 à 0,50.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que Y a une valeur de 0,20 à 0,40 ou de 0,25 à  
30 0,35 ou 0,30.

30. Procédé de fabrication d'un produit cible X, caractérisé en ce qu'il comprend un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou selon l'une quelconque des revendications 10 à 29.

Figure 1



**ABRÉGÉ**

5 Procédé de séparation en continu d'un produit cible X sous la forme d'un  
cristallinat finement divisé

L'invention concerne un procédé de séparation en continu  
d'un produit cible X sous la forme d'un cristallinat finement divisé formé  
d'une phase liquide P contenant le produit cible X et des composants  
10 différents du produit cible X par cristallisation en suspension de  
refroidissement dans l'espace secondaire parcouru en continu par la  
phase liquide P d'un échangeur de chaleur indirect dans le cadre du  
passage continu simultané à travers l'espace primaire de l'échangeur de  
chaleur indirect par un agent réfrigérant ainsi que du retrait continu d'une  
15 suspension de cristallinat S, présentant un degré de cristallisation Y, de  
l'espace secondaire, dans laquelle le réglage du degré de cristallisation Y  
se fait sur la base d'un bilan thermique réalisé en continu à l'aide d'un  
ordinateur.

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 9563  
BE 200800500

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                     |                           |                                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                     | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)                           |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 3 212 283 A (JACKSON GLENN A ET AL)<br>19 octobre 1965 (1965-10-19)                                              | 1-3,5,<br>10-22,<br>27-30 | INV.<br>B01D9/00<br>C07C51/43                            |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | * colonne 3, ligne 11 - colonne 4, ligne 14 *                                                                       | 4,6-9,<br>23-26           |                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 3 364 691 A (COTTLE JOHN E)<br>23 janvier 1968 (1968-01-23)<br><br>* colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 60 * | 1-3,5,<br>10-22,<br>27-30 |                                                          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | DE 103 32 758 A1 (BASF AG [DE])<br>27 mai 2004 (2004-05-27)<br>* alinéas [0149], [0153] *                           | 4,6-9,<br>23-26           |                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 3 212 281 A (MCKAY DWIGHT L)<br>19 octobre 1965 (1965-10-19)<br>* colonne 6, ligne 12-25 *                       | 1-30                      |                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 3 093 649 A (RATJE JOHN D ET AL)<br>11 juin 1963 (1963-06-11)<br>* colonne 7, ligne 16-25 *                      | 1                         | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)<br><br>B01D<br>C07C |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                     | Examineur                 |                                                          |
| 10 août 2010                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                     | Haderlein, Andreas        |                                                          |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |                                                                                                                     |                           |                                                          |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 9563  
BE 200800500

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-08-2010

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 3212283                                      | A  | 19-10-1965             | AUCUN                                   |                        |
| US 3364691                                      | A  | 23-01-1968             | AUCUN                                   |                        |
| DE 10332758                                     | A1 | 27-05-2004             | AUCUN                                   |                        |
| US 3212281                                      | A  | 19-10-1965             | AUCUN                                   |                        |
| US 3093649                                      | A  | 11-06-1963             | AUCUN                                   |                        |

## Concernant le point VIII

### Observations relatives à la demande

#### 1 Clarté des revendications

- 1.1 Les expressions " $Q_{\text{aus}}$ " et " $Q_{\text{ein}}$ " sont peu claires. En particulier, la description ne donne aucune définition de ces expressions et ne comprend que des définitions entre autres pour " $Q_{K,\text{aus}}$ ", " $Q_{H,\text{ein}}$ ", " $Q_{P,\text{ein}}$ ".
- 1.2 Il semble que le concept central de la présente demande réside dans l'utilisation d'un bilan de chaleur afin de régler le degré de cristallisation Y. Ce bilan de chaleur total semble être décrit page 45, lignes 5 et seqq. de la description. Or, ce bilan ne figure pas dans la revendication 1 indépendante.
- 1.3 Par ailleurs, il semble que certains des débits calorifiques ne peuvent être déterminés que par approximation (voir par exemple page 33, lignes 15 et suiv. et page 40, lignes 10 et suiv.). Or, les équations et les autres moyens nécessaires pour déterminer ces débits sont absents de la revendication 1 indépendante. Il en résulte un manque de clarté.

## Concernant le point V

### Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

#### 1 Nouveauté et activité inventive

- 1.1 **US 3 212 283 A (D1)** décrit un procédé de cristallisation par refroidissement ("chiller" col. 3, ligne 15), c.à.d. un procédé selon le préambule de la revendication 1. D1 concerne le contrôle du degré de cristallisation (col. 1, ligne 10 et suiv.) et propose de le contrôler par un ordinateur (Fig. 1, élément 15) se basant sur un bilan de chaleur (col. 3, lignes 12 à col. 4, ligne 11). En dépit de l'objection de manque de clarté, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau.
- 1.2 Le document **US 3 364 691 A (D2)** enseigne lui-aussi d'utiliser un bilan de chaleur afin de contrôler le degré de cristallisation dans un procédé de cristallisation par refroidissement (voir col. 2, lignes 66 et suiv.). Il s'ensuit que l'objet de la revendication 1 manque aussi de nouveauté par rapport à D2.
- 1.3 Les éléments supplémentaires des revendications 2, 3, 5, 10, 12, 13, 15, 20, 22 et 27 à 30 semblent tous être divulgués dans D1.

- 1.4 Les autres revendications dépendantes ne sauraient établir une activité inventive puisque leurs éléments supplémentaires sont tous divulgués dans **US 3 212 283 A (D3)**, cité dans la demande, où ils sont employés pour les mêmes fins.

2 Applicabilité industrielle

Les possibilités d'application industrielle ressortent clairement de la description.

**Concernant le point VI**

**Certains documents cités**

**Concernant le point VII**

**Irrégularités dans la demande internationale**

- 1 Les caractéristiques figurant dans les revendications ne comportent pas de signes de référence mis entre parenthèses, et ceci dans les deux parties des revendications lorsqu'elles sont rédigées sous une telle forme.