

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 858.962



Procédé de séparation des composants d'un mélange ayant des températures d'ébullition presque égales.

Société dite : ISTITUTO PER LO STUDIO DELLA GOMMA SINTETICA et M. Giulio NATTA résidant en Italie.

Demandé le 10 août 1939, à 15^h 25^m, à Paris.

Délivré le 27 mai 1940. — Publié le 7 décembre 1940.

(Demande de brevet déposée en Italie le 12 août 1938. — Déclaration des déposants.)

Les procédés de distillation et de rectification permettent de séparer facilement les composants des mélanges liquides s'il existe une différence sensible entre les températures d'ébullition de ces composants, et par conséquent entre leurs tensions de vapeur à des températures différant des températures d'ébullition. Il se trouve toutefois des cas, quelques-uns d'un intérêt pratique considérable, où la différence entre les températures d'ébullition est si petite, que la séparation par rectification est très difficile ou trop coûteuse, ou même tout-à-fait impossible avec des appareils industriels. Dans ces cas, on a recours à d'autres procédés physiques, tels que la congélation fractionnée, ou à l'emploi de solvants pour obtenir la séparation ou la diminution de la concentration d'un des composants dans le mélange.

Dans quelques cas, ils sont rares, les propriétés physiques des deux composants à séparer sont presque toutes semblables entre elles; l'on éprouve alors pratiquement des difficultés énormes à effectuer la séparation de ces composants. Des exemples de ce cas sont fournis par les mélanges d'oléfines et de paraffines contenant un nombre

égal d'atomes de carbone, et par les mélanges d'oléfines avec des dioléfines à nombre égal d'atomes de carbones. Les analogies entre les propriétés physiques des deux composants sont d'autant plus grandes que le nombre des atomes de carbone est plus grand, et tandis que pour l'éthane il est encore possible d'effectuer la séparation de l'éthylène par rectification, la séparation est plus difficile entre le propane et le propylène, entre le butane et les butylènes, et plus encore entre les butylènes et butadiènes. En effet, entre butadiène et alpha-butylène il n'existe aucune différence pratique quant aux points d'ébullition, tous deux de -5° .

Dans quelques cas, on a proposé la séparation à l'aide de solvants, tels que le furfurole et analogues, pour séparer le butadiène du butylène. Ce proposé toutefois ne permet pas une séparation complète, car le butylène est lui aussi soluble dans ces solvants; on obtient seulement un enrichissement en butadiène dans la fraction du gaz dissoute et un appauvrissement correspondant dans la fraction non dissoute. Tout au plus pourrait-on, en répétant plusieurs fois cette opération de dissolution et d'ex-

Prix du fascicule : 10 francs.

traction, obtenir une petite fraction d'un des composants du mélange avec une concentration élevée.

Le procédé, objet de la présente invention, permet au contraire de séparer totalement les deux composants d'un mélange en une seule opération effectuée en continu, fournissant de manière continue les deux composants à l'état pur ou sous une concentration élevée.

Ce procédé est mis en œuvre à l'aide d'une colonne remplie d'anneaux dits Raschig ou formée d'un certain nombre de plateaux et de construction analogue à celle des colonnes de rectification. Dans cette colonne, on introduit de manière continue le mélange des gaz ou vapeurs à séparer, à une hauteur variable suivant la composition du mélange, tandis qu'au sommet de la colonne on introduit continuellement un solvant dans lequel un des deux composants du mélange soit plus soluble que l'autre. Ce solvant, en descendant le long de la colonne, s'enrichit progressivement en l'un de ces composants et, à son arrivée dans le bas, est chauffé pour dégager les gaz dissous. Une partie de ces gaz, dont le volume peut être considérablement plus grand que le volume du mélange gazeux qui est simultanément introduit dans la colonne, remonte dans cette colonne en contre-courant du solvant, en s'enrichissant graduellement vers le haut en composant moins soluble.

Ce procédé diffère des procédés de rectification connus, en ce que la phase liquide consiste en une solution dans un solvant relativement peu volatil, et en ce que, tandis que dans les colonnes de rectification le retour nécessaire pour un bon fonctionnement est obtenu par condensation de vapeurs et réintroduction par le haut de la colonne, il est obtenu suivant l'invention par dégazage du solvant avec entrée par le bas de la colonne.

En utilisant une colonne remplie d'anneaux Raschig on peut par exemple introduire aux $\frac{2}{3}$ de la hauteur, un mélange contenant 30 % de butadiène et 70 % de butylène, en introduisant par le haut de l'aniline froide, en proportion d'un litre pour 15-30 litres de gaz: si on dégaze totalement cette aniline par réchauffement à

une température peu inférieure à celle d'ébullition en soutirant 30 % du gaz refroidi dans le bas et 70 % dans le haut de la colonne, on peut constater que ces deux parties de gaz sont respectivement constituées par du butadiène et du butylène, qui sont d'autant plus purs que la colonne est plus haute et que le rapport entre le volume du solvant et le volume du mélange gazeux à traiter est plus élevé. En employant des colonnes hautes de plusieurs mètres, il est possible d'obtenir une séparation pratiquement complète.

Pour séparer le butylène du butadiène, on peut employer à la place de l'aniline d'autres liquides, par exemple le benzol et mieux encore ses dérivés moins volatils, ou le furfural, la pyridine, et en général les composés aromatiques ou hydroaromatiques ayant de préférence deux liaisons doubles conjuguées, ou d'autres substances présentant la propriété de dissoudre de plus grandes quantités de butadiène que de butylène. Les solvants peu volatils, s'ils dissolvent moins facilement les composants du mélange, présentent l'avantage de réduire les pertes en solvant dues au fait que les gaz sortant de la colonne en bas et en haut sont saturés de solvant à la température à laquelle ils ont été refroidis. Si, dans le cas de la séparation butylène-butadiène, on utilise l'aniline comme solvant en refroidissant énergiquement les gaz séparés, les pertes en solvant sont pratiquement négligeables.

Pour améliorer le bilan thermique du procédé, on peut chauffer préalablement le solvant, soutiré au bas de la colonne, que l'on doit dégazer, en utilisant pour cela le solvant chaud sortant de la chambre de dégazage. Cette chambre peut constituer une partie de la colonne et être prévue au bas de cette colonne, ou bien elle peut être distincte.

Le dessin annexé représente schématiquement une installation pour la mise en œuvre du procédé suivant l'invention dans une de ses formes de réalisation.

L'installation comporte une colonne A remplie d'anneaux « Raschig » B-B. Dans cette colonne on introduit par exemple en C de manière continue, le mélange de gaz

ou vapeurs à séparer, le niveau d'introduction pouvant varier suivant la composition du mélange, tandis que par le haut de la colonne on introduit de manière continue un solvant dans lequel un des composants du mélange soit plus soluble que l'autre. Le solvant, en descendant dans la colonne, s'enrichit graduellement en ce composant; extrait dans le bas, en E, il est chauffé en F, par exemple à l'aide d'un serpentín à vapeur O, ce qui fait se dégager les gaz dissous. Une partie de ces gaz rentre par G dans la colonne et y remonte en contre-courant du solvant en s'enrichissant graduellement vers le haut en composant moins soluble. Ce dernier est recueilli en haut et soutiré par une tubulure I munie d'un organe régulateur R, tandis que le composant plus soluble prélevé en F s'écoule à travers une tubulure munie du robinet de réglage S et se refroidit en P pour l'élimination des vapeurs de solvant. Le solvant dégazé est refroidi en L; il traverse le réservoir M et la pompe N pour rentrer dans le cycle au haut de la colonne, après éventuellement une autre réfrigération éner- gique dans le réfrigérateur Q.

On peut réaliser d'autres formes d'appareils pour la mise en œuvre du même procédé. Par exemple, la colonne pourra comporter un certain nombre de plateaux comme les colonnes ordinaires de rectification. L'appareil de dégazage pourra être compris dans la colonne elle-même.

Le même procédé peut être utilisé non seulement pour la séparation de butylène du butadiène, mais aussi pour leur extraction de mélanges gazeux complexes qui en contiennent de petites quantités, tels que les gaz résiduels de la fabrication du butadiène. Dans ce cas, on sépare des gaz les moins solubles du mélange (éthylène, hydrogène, oxyde de carbone, azote et autres) le butylène et le butadiène, moyennant absorption par un solvant dans une colonne de lavage, qui pourra être remplie d'anneaux « Raschig ». La solution obtenue peut être dégazée et les gaz obtenus pourront être soumis à une absorption fractionnée dans une autre colonne, de manière à obtenir à la base de celle-ci du butadiène par et en haut du butylène éventuellement

impur, du fait de la présence de petites quantités de composants moins solubles. On pourra simplifier l'opération en envoyant vers la moitié de la colonne de fractionnement à la place des gaz extraits du solvant, la solution elle-même, en soutirant le solvant dégazé et refroidi à la base de la colonne, et en renvoyant une petite partie en haut de la colonne de fractionnement et le reste à la colonne d'absorption.

Ce procédé très simple de séparation des gaz et vapeurs par absorption fractionnée avec retour du composant le moins soluble est propre à de nombreuses applications et il peut se substituer dans bien des cas avec avantage aux procédés chimiques plus coûteux de séparation ou de purification.

Pour réduire la dimension de la colonne de fractionnement et la quantité de solvant requis, il peut être utile d'utiliser l'appareil à une pression supérieure à la pression atmosphérique, par exemple jusqu'à dix atmosphères.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Un procédé continu pour la séparation de gaz et vapeurs d'un mélange, caractérisé par les points suivants pris séparément ou en combinaisons :

a. Le mélange est soumis à une absorption fractionnée dans un solvant dans lequel un des composants est plus soluble que l'autre, dans une colonne d'absorption recevant le mélange à un niveau intermédiaire, à sa partie supérieure le solvant pur, et en bas un retour en contre-courant de gaz ou vapeurs provenant du dégazage du solvant, les composants séparés étant soutirés à la base et au sommet de la colonne;

b. Le dégazage est obtenu par réchauffage du solvant préalablement chauffé aux dépens du solvant dégazé;

c. On maintient dans la colonne de fractionnement une pression supérieure à la pression atmosphérique;

2° Les applications de ce procédé, en particulier les suivantes avec les caractéristiques ci-après :

a. Les composants d'un mélange de butylène et de butadiène sont séparés par l'action d'un solvant liquide tel que l'aniline.

par exemple, dans lequel l'un des gaz, le butadiène en l'espèce, est plus soluble que l'autre;

b. Pour séparer le butadiène et le butylène d'un mélange gazeux complexe contenant d'autres gaz moins solubles, on utilise deux colonnes d'absorption, les deux gaz butadiène et butylène étant séparés des autres dans une première colonne à l'aide d'un solvant qui est ensuite introduit à un ni-

veau intermédiaire dans l'autre colonne de fractionnement, recevant au sommet une partie du solvant dégazé provenant du bas de la colonne.

Société dite : ISTITUTO
PER LO STUDIO DELLA GOMMA SINTETICA
et M. Giulio NATTA.

Par procuration :
Cabinet J. BOSSERT-TURNER.

