

ÉTAT FRANÇAIS.

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DES COMMUNICATIONS.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 888.484



Procédé pour le fractionnement des mélanges gazeux et particulièrement pour la séparation des butylènes de butadiène.

ISTITUTO PER LO STUDIO DELLA GOMMA SINTETICA résidant en Italie.

Demandé le 20 novembre 1942, à 14^h 47^m, à Paris.

Délivré le 6 septembre 1943. — Publié le 14 décembre 1943.

(Demande de brevet déposée en Italie le 31 décembre 1941. — Déclaration du déposant.)

Il est connu que, par absorption dans un dissolvant sélectif, on peut séparer l'un des composants d'un mélange gazeux des autres composants moins solubles. Toutefois, on ne peut pas obtenir ce composant à l'état pur en une seule opération, car avec lui la solution contient d'autres composants en quantité d'autant plus grande que leur solubilité est plus élevée, ainsi que leur pression partielle; par conséquent, lorsque le composant plus soluble est extrait de la solution par réduction de la pression ou chauffage, il se présente toujours plus ou moins souillé des autres composants du mélange gazeux de départ.

Pour éviter cet inconvénient, on a déjà proposé (brevet français n° 858.962) d'envoyer à la base de la colonne d'absorption un reflux du composant plus soluble qui, en remontant dans cette colonne en contre-courant par rapport à la solution, extrait de la phase dissoute les autres composants moins solubles. Les systèmes déjà proposés dans le cas de faibles solubilités et pour des installations ayant des dimensions réduites; mais on ne connaît pas de procédés rationnels permettant d'obtenir une séparation complète par l'emploi de quantités de dis-

solvant et de reflux strictement suffisantes.

Si on utilise des colonnes industrielles ayant des dimensions considérables et surtout si on emploie des dissolvants pour lesquels la solubilité est élevée, il se produit une augmentation considérable de la température dans le dissolvant par suite de la chaleur élevée de solution. Cette augmentation de température, qui est particulièrement élevée dans les plateaux supérieurs de la colonne, où se produit la première saturation du dissolvant, réduit l'efficacité de la colonne et rend plus difficile la séparation. Il faut observer qu'il ne servirait à rien de refroidir la colonne de manière à réaliser un régime pratiquement isothermique; au contraire, pour obtenir un bon fractionnement, il est avantageux d'adopter un régime adiabatique. En outre on ne sait pas déterminer le nombre des plateaux ni la quantité minimum du reflux qui sont nécessaires pour réaliser une séparation complète.

Par conséquent, le procédé susdit est utilisable pour effectuer seulement des séparations relativement faciles (par exemple pour isoler l'éthylène de l'acétylène en utilisant l'eau comme dissolvant, à l'égard de laquelle on a des solubilités réduites et

Prix du fascicule : 13 francs.

une action sélective considérable). Mais si on doit séparer dans des installations puissantes deux gaz ayant des caractéristiques physiques très analogues en employant des dissolvants à solubilité élevée, on ne peut pas obtenir de résultats satisfaisants sinon par l'emploi d'un reflux excessif et d'une grande quantité de dissolvants, ou en utilisant des colonnes très hautes. Tel est le cas de la séparation entre alpha-butylène et butadiène; entre propylène et propane; entre éthylène et éthane. Le procédé selon l'invention permet d'obtenir facilement le résultat cherché.

On pourra bien comprendre la nature de ce procédé en se référant au schéma de la figure 1 du dessin annexé; la figure 2 se rapporte à une application particulière dans le cas où le dissolvant présente une tension de vapeur sensible.

Le mélange qu'on doit fractionner, et qui contient un composant A plus soluble et un composant B moins soluble, est introduit dans la colonne d'une manière continue pour maintenir un niveau intermédiaire dont la hauteur dépend de la composition du mélange et de l'effet qu'on veut atteindre, par exemple si on traite un mélange à 50 %, à mi-hauteur. Le dissolvant est saturé dans la colonne C d'absorption du composant moins soluble du mélange à fractionner avant qu'il entre dans la colonne de fractionnement. Dans cette colonne C, le dissolvant circule et il est refroidi dans un réfrigérant R, susceptible d'absorber la chaleur de solution.

Par conséquent, dans la colonne F de fractionnement entre une solution saturée du composant moins soluble, tandis que selon les procédés connus on y envoie un dissolvant pur. Cela réduit l'augmentation de température du dissolvant dans les plateaux supérieurs de la colonne et permet d'utiliser tous les plateaux de la colonne pour le fractionnement, tandis que, selon les procédés connus, les plateaux produisaient seulement une absorption.

Le dissolvant qu'on soutire en bas de la colonne de fractionnement est envoyé dans un échangeur à récupération de la chaleur S, où il se réchauffe aux dépens de la chaleur sensible du liquide chaud venant de

l'appareil à dégazéifier D. Le dissolvant dégazéifié après son refroidissement dans l'échangeur S est encore refroidi dans le réfrigérant R₂ et envoyé dans le haut de la colonne d'absorption C. Naturellement, si on le dégazéifie par diminution de la pression et non par chauffage, le récupérateur de chaleur S devient inutile.

Le gaz qui se dégage de l'appareil à dégazéifier et qui est constitué par le composant A plus soluble, est renvoyé en partie au bas de la colonne F après son refroidissement dans le réfrigérant R₂, tandis que l'autre partie est extraite. Afin que cette dernière soit débarrassée des autres composants du mélange, il est nécessaire que la quantité du gaz qui rentre dans la colonne dépasse une certaine valeur correspondant au reflux R qui est nécessaire à la séparation complète du produit. Sous la dénomination « reflux », on doit entendre le rapport entre la quantité du gaz plus soluble qui est renvoyé au bas de la colonne de fractionnement et la quantité du même gaz, extraite de l'installation.

Jusqu'à présent, on n'avait aucune idée sur la valeur du reflux, et par conséquent sur la quantité du dissolvant, qui est nécessaire pour obtenir une séparation complète. Or, on a déterminé que, dans un procédé continu isothermique, la quantité minimum Q du dissolvant à introduire pendant chaque unité de temps pour obtenir l'effet susindiqué, dépend de la solubilité a du composant plus soluble et de la solubilité b du composant moins soluble et est déterminée par l'équation suivante :

$$Q = \frac{V}{p(a-b)} \quad 90$$

dans laquelle V représente le volume du mélange à fractionner dans l'unité de temps et p est la pression employée.

La quantité minimum R du reflux nécessaire pour la séparation complète est à son tour donnée par l'équation suivante :

$$R = \frac{1}{(1-d)X_2} - 1$$

dans laquelle X₂ correspond à la concen-

tration du composant plus soluble dans le mélange à fractionner, et d est égal au rapport $\frac{b}{a}$.

Les relations précédentes sont applicables au cas des colonnes fonctionnant à température constante; leurs valeurs se réduisent un peu si les opérations sont conduites adiabatiquement (sans échange de chaleur avec l'extérieur). Dans le cas des gaz très solubles, si la colonne est thermiquement isolée, on a pratiquement une légère augmentation dans la température du haut au bas de la colonne et cette augmentation exerce un effet favorable puisqu'elle permet de réduire encore le reflux nécessaire pour la séparation complète du composant A du composant B.

Si la colonne employée est du type à plateaux, pour déterminer le nombre de plateaux, on doit considérer que l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide est atteint très lentement si on utilise des dissolvants peu volatils. Il en est de même pour la détermination de la hauteur de la colonne si elle contient un bourrage approprié, fait par exemple par des anneaux Raschig. Par conséquent, le nombre théorique des plateaux, qu'on peut déterminer en tenant compte des deux courbes de la composition de la phase gazeuse et de la phase dissoute, est quelque peu inférieur au nombre pratiquement nécessaire pour réaliser l'effet voulu. Toutefois, le système du fractionnement avec un dissolvant non volatil présente dans le cas de séparations difficiles des avantages considérables par rapport au système de liquéfaction et rectification: il permet de traiter à température et pression ordinaires et non plus à température réduite ou pression élevée; en outre, si on utilise un dissolvant très sélectif, il permet d'obtenir la séparation en consommant une quantité réduite de calories, même si les tensions de vapeur des deux composant sont presque égales.

On peut apprécier l'avantage donné par ce procédé en considérant le cas de la séparation du butadiène en partant d'un mélange contenant aussi des butylènes. L'alpha-butylène bout à une température inférieure d'un degré seulement à celle du

butylène et par conséquent la séparation de ces deux composants de leurs mélanges ne serait pas possible pratiquement par simple rectification, à moins d'utiliser une colonne à 200 plateaux et un reflux compris entre 20-50, ce qui serait absolument antiéconomique. Selon le nouveau procédé, on peut utiliser comme dissolvant par exemple le méthanol qui dissout une quantité de butadiène une fois et demie plus grande que de bêta-butylène et trois fois plus grande que l'alpha-butylène; on peut alors obtenir la séparation complète du butadiène en utilisant une colonne bourrée par les anneaux Raschig ayant une hauteur de 7-8 mètres, avec un reflux se rapprochant de 2. Cela permet de réaliser la séparation totale du butylène du butadiène d'une manière rationnelle, facile et économique, ce qui n'est pas réalisable avec le procédé de rectification.

On a par exemple réussi à obtenir du butadiène à 99,5-100 % et du butylène pratiquement pur en partant d'un mélange qui contenait 80 % de butadiène et 20 % de butylène.

Le procédé de fractionnement qu'on vient de décrire présente encore un autre avantage important si le mélange contient avec le butadiène aussi de l'alpha- et du bêta-butylène. En effet, pour obtenir du butylène pur par les procédés connus, on devrait employer deux colonnes de rectification très grandes, l'une pour séparer le bêta-butylène moins volatil que le butadiène, l'autre pour séparer l'alpha-butylène qui est plus volatil que le butadiène. Au contraire, le nouveau procédé permet d'extraire en une seule opération le butadiène pur puisque les deux butylènes sont l'un et l'autre moins solubles dans le méthanol. Dans ce cas, les butylènes exempts de butadiène sont extraits par le haut de la colonne; tandis que, dans la colonne de dégazage D, on obtient du butadiène débarrassé des butylènes.

Le schéma de la figure 1 est donné à simple titre d'exemple et on peut le modifier et le simplifier sans sortir du cadre de l'invention. Par exemple, on peut dégazer le dissolvant dans la zone inférieure de la colonne de fractionnement, et les gaz dégagés, après refroidissement à l'aide d'un réfrigé-

racteur disposé à la partie supérieure peuvent être renvoyés dans la colonne et en partie séparés. La colonne de saturation du dissolvant pourra être disposée parallèlement à la colonne de fractionnement, au lieu d'être placée sur celle-ci, et, dans ce cas, le dissolvant saturé sera envoyé par une pompe en haut de la colonne de fractionnement.

10 Le schéma de la figure 2 convient particulièrement pour l'utilisation d'un dissolvant présentant une tension de vapeur sensible. Dans ce cas, le gaz à fractionner (A + B) entre continuellement dans la
15 colonne de fractionnement 1 et le gaz moins soluble B, prélevé à la partie supérieure, passe dans une colonne de saturation du dissolvant 11, où le dissolvant est mis en circulation par une pompe et refroidi à l'aide
20 du réfrigérateur 10, par lequel il est envoyé en partie en haut de la colonne de fractionnement. Le dissolvant extrait de cette colonne est saturé du composant plus soluble A, et il est envoyé par une pompe 2 à un
25 réchauffeur 3 et ensuite à la colonne de dégazéification 4, remplie par exemple par des anneaux Raschig et chauffée par le serpentín à vapeur 5. Le gaz que l'on prélève de la colonne de saturation 11 et le gaz qui
30 se dégage de la colonne de dégazéification 4 sont préalablement refroidis respectivement par les réfrigérateurs à eau 8 et 6 et ensuite dans d'autres réfrigérateurs à saumure 9 et 7. On évite toute perte du dissolvant en maintenant suffisamment réduite
35 la température de la saumure, de manière à condenser pratiquement toutes les vapeurs du dissolvant, mais non les gaz extraits.

L'élimination totale des vapeurs du dissolvant pourrait dans certains cas être obtenue encore mieux en remplaçant les deux réfrigérateurs à saumure 7 et 9 par des petites colonnes remplies par exemple par des anneaux Raschig et refroidies par une pluie
45 des deux gaz extraits liquéfiés. Le bourrage de la colonne de fractionnement pourra être fait lui aussi par des anneaux Raschig ou autres matériaux appropriés.

Il est également possible d'employer des
50 colonnes à plateaux dont la construction ne diffère de celle des colonnes de rectification usuelles que par le fait qu'elles doivent pré-

senter des déchargeurs de liquide, entre les plateaux successifs, ayant des dimensions plus grandes, surtout dans le cas où le gaz à extraire est peu soluble, si bien qu'il faut employer des quantités de dissolvant relativement élevées.

Les schémas représentés et les modifications sus-indiquées sont donnés à titre
60 d'exemple, et il est possible de réaliser le procédé à l'aide d'installations différentes.

RÉSUMÉ :

1° Procédé continu pour le fractionnement par un dissolvant sélectif d'un mélange de
65 gaz ayant des températures d'ébullition sensiblement égales, caractérisé en ce que le mélange à fractionner est introduit à mi-hauteur d'une colonne de fractionnement, alimentée en haut par le dissolvant refroidi
70 préalablement saturé du composant le moins soluble, tandis que, en bas de la colonne est introduit un reflux gazeux constitué par le composant le plus soluble, ce reflux gazeux étant obtenu par dégazéification au moins
75 partielle du dissolvant.

2° La quantité de dissolvant introduite pendant chaque unité de temps par le haut de la colonne n'est pas inférieure à la valeur donnée par l'équation:

$$Q = \frac{V}{p(a-b)}$$

dans laquelle V est le volume du gaz à fractionner, p est la pression employée, a et b les solubilités à la pression unitaire respectivement des gaz le plus et le moins solubles, exprimées en volumes des gaz par volume du dissolvant.

3° La quantité du reflux est au moins égale à celle donnée par l'équation:

$$R = \frac{1}{(1-d)X_2} - 1$$

dans laquelle d est égal au rapport entre la solubilité a du composant le plus soluble et la solubilité b du composant le moins soluble, et X₂ est la concentration du composant le plus soluble dans le mélange gazeux à fractionner.

4° La colonne d'absorption est isolée thermiquement et les quantités du dissolvant et du reflux sont maintenues quelque peu inférieures à celles indiquées sous 2° et 3°.

5° Application de ce procédé au fractionnement d'un mélange de butadiène avec alpha- et bêta-butylène, caractérisée en ce qu'on utilise l'alcool méthylique comme dissolvant.

10

ISTITUTO PER LO STUDIO DELLA GOMMA SINTETICA.

Per proceutione :
P. RICHIERI.

N. 228684

Istituto
per lo Studio della Camera Oscura

pi. cinque



