

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 26.02.91.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.08.92 Bulletin 92/35.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦② Inventeur(s) : Asselineau Lionel et Mikitenko Paul.

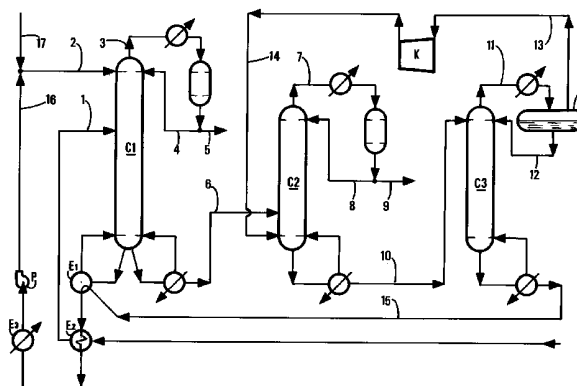
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ Procédé de séparation de butanes et de butènes par distillation extractive.

⑤⑦ On décrit un procédé de séparation de butanes et de
butènes par distillation extractive.

Une charge contenant principalement des butanes et des
butènes est mise en contact dans une colonne de distilla-
tion extractive sous pression avec un solvant polaire (par
exemple le diméthylformamide), les butanes étant recueillis
en tête; le solvant contenant les butènes passe dans une
deuxième colonne sous pression, où les butènes sont par-
tiellement désorbés et recueillis en tête, le solvant renfer-
mant encore des butènes est purifié dans une troisième co-
lonne sous pression atmosphérique dont le distillat vapeur
qui contient du solvant, est renvoyé, après compression, à
la partie inférieure de la deuxième colonne.



L'invention concerne un procédé de séparation des butanes et des butènes par distillation extractive.

5 Dans le traitement de la coupe C₄ issue du vapocraquage ou du craquage catalytique, la séparation des butènes-butanes se situe généralement en aval de la distillation extractive du butadiène-1,3 et de l'unité de synthèse du méthyl tertibutyl éther (MTBE). On dispose donc d'une coupe C₄ débarrassée du butadiène-1,3 et très appauvrie en isobutène.

1 0 Les butènes étant des produits valorisables, on est amené à séparer les butènes des butanes. En effet, les butènes peuvent être soit eux-mêmes séparés en butène-1 et butènes-2, soit isomérisés en isobutène, qui est recyclé dans l'unité de synthèse de MTBE. Les butènes peuvent être également dimérisés par le procédé DIMERSOL (marque déposée) en produits utilisables dans les essences. Cette dimérisation est un procédé réalisé par catalyse homogène, dans lequel le catalyseur est perdu. L'efficacité du catalyseur étant proportionnelle
1 5 à sa concentration dans la charge, une charge débarrassée de paraffines permet une économie de catalyseur. De plus, les butènes qui n'ont pas réagi peuvent être recyclés si la charge a été préalablement débarrassée des butanes.

2 0 Il est connu de séparer les butanes et les butènes dans une coupe C₄ par distillation extractive. Un procédé décrit antérieurement (S. OGURA, T. ONDA, Advances in C₄ Hydrocarbon Processing AIChE 1987 Summer National Meeting, August 16-19, 1987) consiste à réaliser la distillation extractive avec comme solvant le diméthylformamide (DMF) sous pression, la récupération du solvant étant effectuée sous pression atmosphérique et la purification des butènes étant effectuée sous pression. Le produit de fond de la colonne de distillation
2 5 extractive est envoyé dans une colonne sous pression atmosphérique, dans laquelle les butènes sont désorbés et sortent en tête avec une partie du solvant, tandis que le produit de fond est constitué de DMF pratiquement pur. Les butènes de tête sont ensuite envoyés, pour être purifiés, dans une colonne sous pression. Le solvant récupéré en fond de cette dernière colonne et qui contient encore des butènes, retourne dans la colonne atmosphérique.

3 0 L'inconvénient d'opérer suivant ce procédé est que la majorité des butènes de la charge doit être distillée deux fois, ce qui, compte tenu de la recompression nécessaire des vapeurs de butènes, entraîne une consommation énergétique élevée.

On a maintenant découvert un nouveau procédé de séparation des butènes et des butanes par distillation extractive, qui présente l'avantage d'éviter la double distillation des butènes de la charge, et de ne recourir qu'à une recompression limitée des vapeurs de butènes.

- 5 Comme le procédé de l'art antérieur décrit plus haut, le procédé de l'invention comprend une étape de distillation extractive sous pression, mais les étapes de régénération du solvant et de purification des butènes sont effectuées de manière différente, comme cela apparaîtra dans la description qui suit.
- 1 0 Le procédé de séparation des butanes et butènes de l'invention peut être défini, d'une manière générale, en ce que la charge comprenant les butanes et les butènes à séparer est introduite dans une colonne de distillation extractive sous pression, où elle est mise en contact avec un solvant polaire dans lequel les butanes ont une volatilité plus élevée que les butènes, le distillat sortant en tête consistant essentiellement en les butanes séparés ; le résidu recueilli
- 1 5 en fond, comprenant principalement le solvant et les butènes, est envoyé dans une colonne sous pression dans laquelle la température de fond est ajustée de manière que la désorption des butènes ne soit pas complète, ce qui permet de limiter la température de fond de colonne et par conséquent d'éviter la décomposition thermique du solvant.
- 2 0 Le solvant qui sort en fond, contenant une fraction des butènes, est envoyé dans une colonne de purification sous une pression voisine de la pression atmosphérique dont la marche est réglée de manière que la vapeur de tête, constituée principalement de butènes, contienne aussi une fraction du solvant, ce qui permet de la condenser partiellement pour assurer le reflux de la colonne, en évitant la compression à ce stade. Le distillat vapeur est envoyé, après
- 2 5 compression, dans la colonne de désorption sous pression ; le solvant purifié sortant en fond est recyclé vers la colonne de distillation extractive.

- La charge à traiter est en général une coupe C₄ de vapocraquage ou de craquage catalytique qui a été débarrassée du butadiène-1,3, par exemple par distillation extractive, et dont la teneur
- 3 0 en isobutène peut avoir été réduite, par exemple dans une unité de synthèse du MTBE.

- Les charges considérées comprennent donc en général principalement des butènes (butène-1, butène-2 cis et butène-2 trans), du n-butane, de l'isobutane, de l'isobutène en faible proportion et, à l'état de traces, des hydrocarbures à 3 et 5 atomes de carbone.
- 3 5

Une composition plus particulière de la charge peut être par exemple :

Isobutane	de 15 à 20 % en poids
N-butane	de 7 à 15 % en poids
Butène-1	de 20 à 25 % en poids
Isobutène	<5 % en poids
Butène-2 trans	de 25 à 30 % en poids
Butène-2-cis	de 15 à 20 % en poids

5 Le solvant à utiliser dans le procédé de l'invention peut être tout solvant polaire sélectif, c'est-à-dire dans lequel les butanes ont une volatilité plus élevée que les butènes. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer le monométhylformamide, le diméthylformamide, le diéthylformamide, le diméthylacétamide et la N-méthylpyrrolidone. On utilise le plus souvent le diméthylformamide.

1 0 Le procédé de l'invention sera décrit ci-après de façon plus détaillée en liaison avec la figure annexée qui représente un agencement simplifié pour sa mise en oeuvre.

1 5 La charge à traiter, préalablement réchauffée à une température de 50 à 70 °C par exemple à travers l'échangeur E₂, est introduite par la ligne 1 dans la colonne de distillation extractive C₁ sous une pression de 4 à 10 bars.

2 0 Le solvant d'extraction, à une température inférieure à sa température d'ébullition à la pression considérée, est introduit, par la ligne 2, dans la partie supérieure de la colonne C₁. La température d'introduction du solvant est par exemple de 50 à 90 °C. Le débit de solvant peut être avec le débit de charge dans un rapport pondéral de 3 à 15 kg/kg.

La colonne C₁ travaille par exemple avec une température de fond de 90 à 140 °C. La température de tête s'établit à une valeur de 30 à 70 °C.

2 5 Le distillat sortant en tête par la ligne 3 comprend principalement l'isobutane et le n-butane et, éventuellement, un peu de butène-1 et d'isobutène, en fonction du réglage de la colonne. Une fraction du distillat, après condensation, est renvoyée, à titre de reflux vers la colonne C₁, par la ligne 4. On recueille le reste de l'effluent par la ligne 5, qui peut par exemple être renvoyé au pool C₄.

3 0

Le résidu de fond de colonne, très appauvri en butanes, est envoyé par la ligne 6 vers la partie inférieure de la colonne de désorption C₂ sous une pression voisine de celle de la colonne C₁. La température de fond de la colonne C₂, inférieure aux températures auxquelles le solvant commence à s'altérer, est réglée de manière à réaliser une désorption partielle des butènes.

5 Elle est par exemple de 150 à 170 °C. La température de tête peut être de 30 à 60 °C.

L'effluent sortant en tête par la ligne 7 comprend essentiellement du butène-1 et des butènes-2, ainsi qu'éventuellement une faible proportion d'isobutène. Il est condensé et renvoyé en partie à titre de reflux vers la colonne C₂ par la ligne 8. On recueille le reste de l'effluent par la

1 0 ligne 9.

Le résidu de fond de colonne C₂, sortant par la ligne 10, consiste en un flux de solvant contenant encore une fraction des butènes, par exemple de 3 à 5 % en poids. Il est envoyé vers la partie supérieure de la colonne de purification C₃ travaillant à une pression voisine de 1

1 5 bar (par exemple de 0,7 à 1,5 bars) et entre une température de fond de 140 à 170 °C et une température de tête de 120 à 150 °C.

L'effluent sortant en tête de la colonne C₃ par la ligne 11 est partiellement condensé.

2 0 La phase liquide est renvoyée à titre de reflux, du ballon de reflux B, vers la colonne C₃ par la ligne 12. La phase vapeur constituée essentiellement de butènes et contenant une faible proportion (par exemple de 3 à 6 % en poids) de solvant est envoyée par la ligne 13 vers un compresseur K, dans lequel elle est portée à la pression de la colonne C₂, avant d'être introduite par la ligne 14 dans la partie inférieure de la colonne C₂.

2 5 Le résidu de fond de colonne, sortant par la ligne 15 est du solvant pratiquement pur. Il est recyclé vers la colonne de distillation extractive C₁. L'énergie calorifique transportée par ce flux de solvant, en général à une température de 150 à 170 °C, peut être utilisée en partie pour chauffer le fond de la colonne C₁ par l'intermédiaire de l'échangeur E₁ et en partie pour

3 0 réchauffer la charge jusqu'à son point de bulle par l'intermédiaire de l'échangeur E₂. Le flux de solvant peut encore être refroidi à travers l'échangeur E₃ avant d'être envoyé par la pompe P et la ligne 16 dans la colonne C₁. Un appoint de solvant peut être effectué par la ligne 17.

3 5 Par le procédé de l'invention, on peut obtenir les butènes avec un degré de pureté par exemple d'environ 97 % en poids ou davantage si nécessaire, principalement selon la

proportion de solvant utilisé et l'efficacité (nombre de plateaux) de la colonne de distillation extractive.

5 Dans la présente description, les pressions indiquées sont des pressions absolues. On rappelle que le bar vaut 0,1 MPa.

On donne ci-après un exemple de réalisation pratique du procédé de l'invention.

1 0 EXEMPLE : la charge à traiter a la composition présentée dans la deuxième colonne du tableau.

Le solvant utilisé est le diméthylformamide anhydre, de pureté supérieure à 99,8 %.

Les colonnes utilisées présentent les caractéristiques suivantes :

1 5 - La colonne de distillation extractive C₁ est une colonne en acier de 50 mm de diamètre qui comporte 100 plateaux perforés à déversoir.

- La colonne de désorption C₂ est une colonne en acier de 50 mm de diamètre qui comporte 20 plateaux perforés à déversoir.

2 0 - La colonne de purification C₃ est une colonne en verre de 50 mm de diamètre que comporte 10 plateaux perforés à déversoir.

2 5 Les trois colonnes sont rendues adiabatiques, par un système de compensation de pertes thermiques pour les colonnes en acier et par une isolation thermique pour la colonne en verre.

On donne ci-après les conditions de fonctionnement des colonnes et les caractéristiques des flux de matière. Pour chaque colonne les plateaux sont comptés de haut en bas.

3 0 La colonne C₁ fonctionne sous une pression moyenne de 5,6 bars ; elle est alimentée au niveau du 62e plateau par la charge à 50 °C, sous un débit de 436 g/h, et par le solvant issu de la colonne C₃, amené à 65 °C. Le débit d'entrée du solvant au niveau du 10e plateau est de 2814 g/h. Un reflux de distillat représentant 930 g/h est envoyé en tête de colonne.

Le débit et la composition de l'effluent de tête après condensation (distillat) sont présentés dans la troisième colonne du tableau.

	Colonne C1		Colonne C2	
	Charge	Distillat	Distillat	Résidu
Débit g/h	436	128	307	2928
Composition % poids				
isobutane	18,37	62,18	0,02	-
n-butane	10,45	30,18	2,19	0,02
butène-1	23,33	7,19	30,08	0,87
isobutène	1,54	0,38	2,03	0,06
butène-2 trans	27,91	0,06	39,57	1,59
butène-2 cis	18,40	0,01	26,11	1,16
DMF	-	<0,01	<0,01	96,30

5 La colonne C2 fonctionne à une pression moyenne de 5,4 bars ; elle est alimentée au niveau du 18e plateau par le résidu précédent et au niveau du 20e plateau à 130 °C par 114 g/h de l'effluent vapeur de la colonne de purification C3 (recyclage), préalablement comprimé à 5,5 bars. On établit un reflux de 130 g/h de distillat.

1 0 Le débit et la composition de l'effluent de tête après condensation (distillat) ainsi que ceux du résidu sont donnés respectivement en colonnes 4 et 5 du tableau.

La colonne C3 fonctionne sous pression atmosphérique ; elle est alimentée au niveau du 1er plateau à 140 °C par le résidu de la colonne précédente. On établit un reflux liquide de 200 g/h, provenant de la condensation partielle de l'effluent de tête. La fraction vapeur de l'effluent de tête est recyclée à la colonne C2, comme indiqué précédemment. En fond de colonne C3 on recueille le DMF quasi pur, qui est retourné à la colonne C1.

1 5

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de séparation de butanes et de butènes à partir d'une charge en contenant, dans lequel ladite charge est introduite dans une colonne de distillation extractive sous pression, dans laquelle elle est mise en contact avec un solvant polaire dans lequel les butanes ont une volatilité plus élevée que les butènes, le distillat sortant en tête consistant essentiellement en les butanes, ledit procédé étant caractérisé en ce que le résidu recueilli en fond, comprenant principalement le solvant et les butènes, est envoyé dans une colonne de désorption sous pression, dans laquelle on réalise la désorption partielle desdits butènes, qui sortent en tête ; le solvant qui sort en fond, contenant une fraction des butènes, est envoyé dans une colonne de purification sous une pression voisine de la pression atmosphérique, de laquelle l'effluent de tête comprenant des butènes et une fraction du solvant est partiellement condensé, le condensat étant renvoyé en reflux dans ladite colonne de purification, et la phase vapeur étant renvoyée après compression dans ladite colonne de désorption sous pression ; et le solvant purifié sortant en fond est recyclé vers la colonne de distillation extractive.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant polaire est choisi parmi le monométhylformamide, le diméthylformamide, le diéthylformamide, le diméthylacétamide et la N-méthylpyrrolidone.

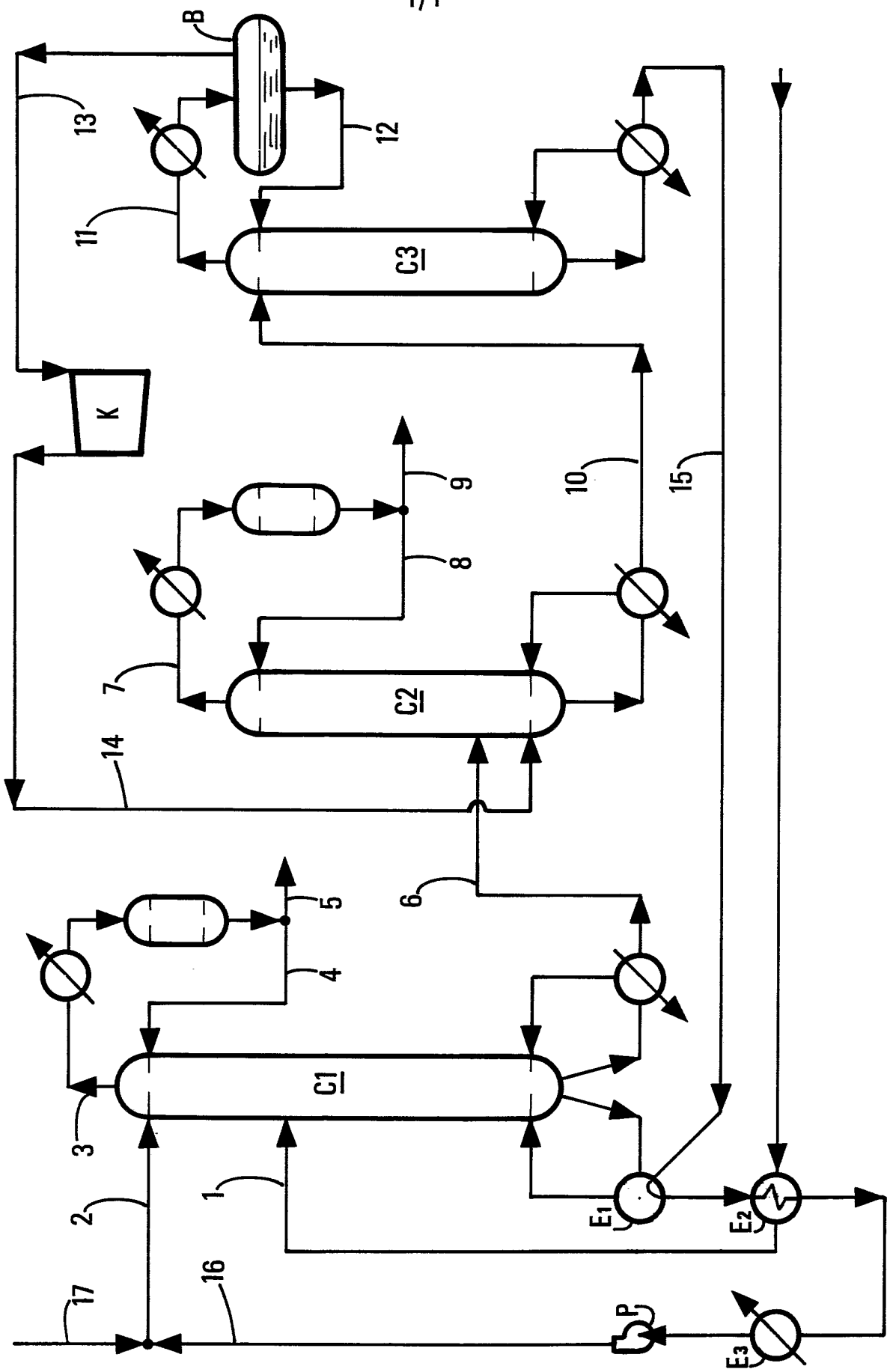
3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la colonne de distillation extractive fonctionne à une pression de 4 à 10 bars ; le solvant est introduit dans la partie supérieure de ladite colonne de distillation extractive sous un débit dans un rapport pondéral de 3 à 15 avec le débit de ladite charge ; la température de fond de colonne est de 90 à 140 °C, et la température de tête de 30 à 70 °C.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pression de la colonne de désorption est de 4 à 10 bars, la température de fond, inférieure à la température de décomposition du solvant, est de 150 à 170 °C, et la température de tête de 30 à 60 °C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le résidu de ladite colonne de désorption comprend une proportion majeure de solvant et de 3 à 5 % en poids de butènes.

- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la pression de la colonne de purification est d'environ 1 bar, la température de fond est de 140 à 170 °C et la température de tête de 120 à 150 °C.
- 5 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'effluent de tête de ladite colonne de purification comprend une proportion majeure de butènes et de 3 à 6 % en poids de solvant.
- 10 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'obtient un mélange de butènes ayant une pureté d'au moins 97 % en poids.

1/1



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9102385
FA 453324

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 216 991 (KRUPP KOPPERS) * page 7 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche 30 OCTOBRE 1991		Examineur J. VAN GEYT
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		