



(43) Date de la publication internationale
26 octobre 2012 (26.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/143341 A1

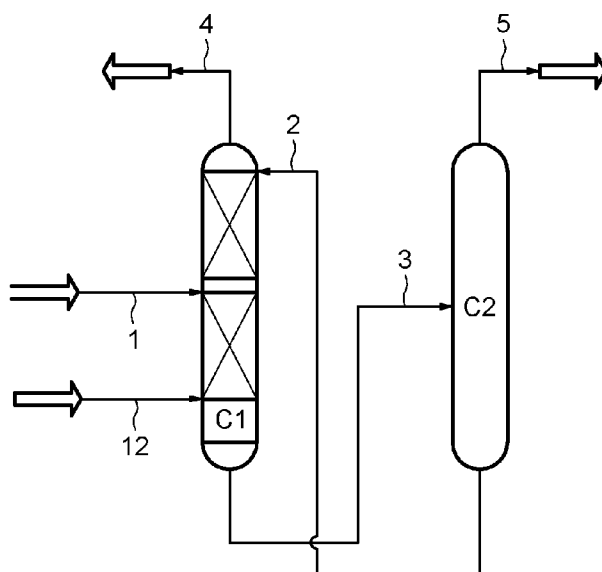
- (51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/14 (2006.01) *C07C 7/11* (2006.01)
C07C 7/10 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/056974
- (22) Date de dépôt international :
17 avril 2012 (17.04.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1153493 22 avril 2011 (22.04.2011) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 cours Sablon, F-63000 Clermont Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DORATO, Margarita** [AR/FR]; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin DGD/PI, F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **KIENER, Pierre** [FR/FR]; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin DGD/PI, F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).
- (74) Mandataire : **DOSSMANN, Gérard**; Bureau D.A. CASALONGA & JOSSE, 8 Avenue Percier, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : RECOVERY OF MONOMERS

(54) Titre : RÉCUPÉRATION DE MONOMÈRES

FIG.1



(57) Abstract : The invention relates to a process for recovering one or more monomers from a gas stream (1), comprising the following steps: within one and the same first extraction column C1, a) a step of extraction by bringing into contact, in an extraction column (C1) the gas stream (1) with an organic extraction solvent (2), in which said extraction solvent (2) absorbs said monomer or monomers, and b) a step of stripping or of desorption with an inert gas in the extraction column (C1) via the feed at the bottom of the column (C1), and below the feed of the monomer-laden gas stream (1), via a stream of inert gas, preferably of nitrogen or a stream of nitrogen-enriched gas (12), a liquid stream (3) comprising the extraction solvent and the monomer or monomers being recovered at the bottom of the column (C1), an outgoing gas stream (4) being recovered at the top of the column (C1), then within a second recovery column C2, c) a step of recovering said monomer or monomers in which said monomer or monomers are separated from the extraction solvent by distillation in a recovery column (C2) fed by the liquid stream (3) recovered at the bottom of the column (C1), a stream comprising the concentrated monomer(s) (5) being recovered at the top of the column (C2), and a liquid stream (2) comprising the extraction solvent being recovered at the bottom of the column (C2) then recycled to the top of the column (C1), the monomer or monomers being chosen from dienes, vinyl aromatics and isobutene.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

L'invention concerne un procédé de récupération d'un ou d'un ou plusieurs monomères à partir d'un flux de gaz (1), comprenant les étapes suivantes : au sein d'une même première colonne d'extraction C1, a) une étape d'extraction par mise en contact dans une colonne d'extraction (C1) du flux de gaz (1) avec un solvant d'extraction organique (2), dans laquelle ledit solvant d'extraction (2) absorbe le ou lesdits monomères, et b) une étape de stripage ou de désorption avec un gaz inerte dans la colonne d'extraction (C1) par alimentation en pied de la colonne (C1), et en dessous de l'alimentation du flux de gaz (1) chargé en monomères, par un flux de gaz inerte, de préférence du diazote ou un flux de gaz enrichi en diazote (12), un flux liquide (3) comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères étant récupéré en pied de la colonne (C1), un flux de gaz sortant (4) étant récupéré en tête de la colonne (C1), puis au sein d'une deuxième colonne de récupération C2, c) une étape de récupération du ou desdits monomères, dans laquelle le ou lesdits monomères sont séparés du solvant d'extraction par distillation dans une colonne de récupération (C2) alimentée par le flux liquide (3) récupéré en pied de la colonne (C1), un flux comprenant du ou des monomère(s) concentrés (5) étant récupéré en tête de la colonne (C2), et un flux liquide (2) comprenant le solvant d'extraction étant récupéré en pied de la colonne (C2) puis recyclé en tête de la colonne (C1), le ou les monomères étant choisis parmi les diènes, les vinyles aromatiques et l'isobutène.

Récupération de monomères

La présente invention se rapporte à un procédé de récupération de monomères diéniques ou vinyle aromatiques à partir d'un flux de gaz, ce procédé de récupération comprenant une étape d'extraction par mise en contact du flux de gaz avec un solvant d'extraction organique afin d'absorber le ou les monomères, puis une étape de récupération dans laquelle le ou les monomères sont séparés du solvant d'extraction, ce dernier étant ensuite recyclé pour alimenter l'étape d'extraction.

Dans le domaine de l'extraction et/ou de la récupération des hydrocarbures contenus dans un flux de gaz dilué, il existe principalement quatre types de procédé d'extraction : les procédés de séparation cryogéniques, les procédés de séparation par membranes sélectives, les procédés d'adsorption/désorption des monomères sur supports sélectifs et les procédés d'absorption des monomères en solvants sélectifs.

Les procédés de séparation cryogéniques sont bien connus de l'homme de l'art, mais ces procédés sont coûteux et nécessitent des appareils permettant d'opérer à très basse température et souvent à haute pression.

L'extraction des monomères d'un flux de gaz par des membranes sélectives a été proposée comme alternative à la séparation cryogénique. Par exemple, le brevet US 5,769,927 décrit un procédé de récupération de monomères du gaz de purge en trois étapes : condensation, flash évaporation et séparation par membrane. Mais les deux premières étapes nécessitent cependant un traitement cryogénique à des températures très basses (-60°C) et à des pressions élevées (35 bar).

L'extraction des monomères d'un flux de gaz par adsorption/désorption a également été étudiée en tant qu'alternative à la séparation cryogénique. Par exemple, le brevet EP 1 302 478 décrit la récupération de monomères par adsorption et désorption sur gel de silice ou alumine. La récupération du monomère est effectuée par un

procédé PSA (Pressure Swing Adsorption). Mais ce type de procédé nécessite néanmoins généralement de faibles pressions, de l'ordre de 0,1 bar pour la désorption du monomère.

5 De plus, l'utilisation des membranes sélectives ou des supports adsorbants pourrait entraîner l'homopolymérisation de certains monomères.

La séparation des hydrocarbures légers d'un flux de gaz en utilisant des solvants d'extraction est également connue, notamment pour récupérer du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propylène.

10 Ainsi, il existe de nombreuses installations industrielles permettant le fractionnement de charges gazeuses en un gaz résiduaire.

On connaît ainsi du document US 2,409,250 un procédé pour séparer le butadiène d'un mélange gazeux contenant du butadiène et des hydrocarbures. Ce procédé comprend une étape de purification du
15 mélange avec un solvant pour obtenir une solution contenant le butadiène et un gaz substantiellement exempt de butadiène, et à distiller la solution pour séparer le butadiène.

On connaît également du document WO 89/03009 un procédé pour séparer des composés d'un flux de gaz hydrocarbures, notamment
20 des hydrocarbures insaturés par mise en contact à contre-courant, dans une colonne de séparation, du flux de gaz hydrocarbures avec un solvant, et une étape de récupération du solvant appauvri à partir du solvant enrichi issu du bas de la colonne de séparation.

Mais cependant il existe encore un besoin de récupérer des
25 monomères diéniques ou d'autres monomères avec lesquels ces monomères diéniques sont parfois co-polymérisés pour préparer des élastomères, qui seraient contenus dans des flux de gaz, de façon simple, économique, flexible et polyvalente, avec de plus une pureté telle qu'ils soient directement utilisables en polymérisation, en
30 particulier pour la fabrication de pneumatiques.

L'homme de l'art sait que la pureté d'un monomère est un facteur déterminant pour envisager son utilisation en polymérisation. Dans un flux de gaz, des impuretés plus ou moins néfastes pour la polymérisation peuvent être présentes.

Trois grandes familles d'impuretés plus ou moins néfastes pour les polymérisations décrites précédemment peuvent être présents dans les flux de gaz contenant lesdits monomères : (I) les gaz tels que le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et l'oxygène, (II) les
5 dérivés organiques possédant une ou plusieurs doubles liaisons tels que des oligomères du monomère cible et (III) les dérivés portant un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote, tels que l'eau, les aldéhydes, les acétals, les alcools, les cétones, les éthers, les amines et les thiols.

10 Ces impuretés peuvent nuire au rendement de la polymérisation, générer des réactions parasites altérant les propriétés du produit final, diminuer l'activité du catalyseur ce qui nécessiterait une quantité plus importante ou même inhiber toute réaction.

A titre d'exemple on peut citer l'effet de certaines impuretés
15 dans la polymérisation du 1,4 cis-polyisoprène préparé à base d'un métal de transition: 10 ppm de dioxyde de carbone dans l'isoprène suffisent à inhiber la polymérisation. Des impuretés protiques telles que l'eau ou l'éthanol doivent être compensées par un excès du catalyseur pour éviter une diminution de l'activité. Ainsi il a été
20 observé dans des conditions identiques de polymérisation que la présence de 15 ppm d'eau dans de l'isoprène abaissait la conversion de 10 points.

C'est pour cela qu'il est important de réduire au minimum la teneur de ces impuretés dans le monomère lors de la phase de
25 récupération, afin de simplifier voire de supprimer des étapes ultérieures de purification.

La demanderesse a mis au point un procédé de récupération qui s'applique aux monomères diéniques ainsi qu'à certains monomères avec lesquels ces monomères diéniques sont parfois polymérisés pour
30 préparer des élastomères notamment de grade pneumatique, tels que les monomères vinyle aromatiques ou l'isobutène, et qui apporte une solution au problème exposé précédemment.

Ainsi, l'invention a pour objet un procédé de récupération d'un ou plusieurs monomères à partir d'un flux de gaz, comprenant les étapes suivantes :

- au sein d'une même première colonne d'extraction C1,
- 5 a) une étape d'extraction par mise en contact dans une colonne d'extraction C1 du flux de gaz avec un solvant d'extraction organique, dans laquelle ledit solvant d'extraction absorbe le ou lesdits monomères, et
- 10 b) une étape de stripage ou de désorption avec un gaz inerte dans la colonne d'extraction C1 par alimentation en pied de la colonne C1, et en dessous de l'alimentation du flux de gaz chargé en monomères, par un flux de gaz inerte, de préférence du diazote ou un flux de gaz enrichi en diazote,
- 15 un flux liquide comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères étant récupéré en pied de la colonne C1, un flux de gaz sortant étant récupéré en tête de la colonne C1, puis
- au sein d'une deuxième colonne de récupération C2,
- 20 c) une étape de récupération du ou desdits monomères, dans laquelle le ou lesdits monomères sont séparés du solvant d'extraction par distillation dans une colonne de récupération C2 alimentée par le flux liquide récupéré en pied de la colonne C1, un flux comprenant du ou des monomères concentrés étant récupéré en tête de la colonne C2, et un flux liquide comprenant le solvant d'extraction étant récupéré en pied de la colonne C2 puis recyclé en tête de la colonne C1,
- 25 le ou les monomères étant choisis parmi les diènes, les vinyles aromatiques et l'isobutène.

En particulier, le ou les monomères récupérés par le procédé selon l'invention peuvent être choisis parmi l'isoprène, le butadiène, l'isobutène et le styrène.

- 30 Le solvant d'extraction est généralement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, ayant de 5 à 20 atomes de carbone, préférentiellement ayant de 6 à 15 atomes de carbone et plus préférentiellement ayant de 6 à 10 atomes de carbone. On utilisera de préférence un solvant qui n'est pas une

impureté pour la polymérisation des élastomères utilisés pour la fabrication de pneumatiques. A titre de solvant d'extraction particulièrement préféré, on peut citer le n-hexane, des coupes d'isomères d'hexane, le cyclohexane, le n-heptane, des coupes d'isomères d'heptane, le méthylcyclohexane et le toluène.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape de condensation du flux de gaz sortant récupéré en tête de la colonne C1 suivie d'une étape de séparation, pour récupérer d'une part une purge de gaz et d'autre part une solution d'hydrocarbures condensés comprenant du solvant d'extraction et du ou des monomères, ladite solution étant recyclée en tête de la colonne C1.

Le flux liquide comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères récupéré en pied de la colonne C1 peut être chauffé dans un échangeur de chaleur E3 par le flux liquide comprenant le solvant d'extraction récupéré en pied de la colonne C2.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape de condensation du flux comprenant du ou des monomères concentrés récupéré en tête de la colonne C2, suivi d'une étape de séparation, pour récupérer d'une part des composés incondensables et d'autre part un flux de monomère(s), une partie du flux de monomère(s) étant réinjecté en tête de la colonne C2.

Le rapport entre le débit de flux de monomère(s) réinjecté en tête de la colonne C2 et le débit de flux de monomère(s) non réinjecté en tête de la colonne C2 est appelé taux de reflux. Le taux de reflux est généralement compris entre 0,001 et 50.

Les composés incondensables peuvent être recyclés en pied de la colonne C1.

Une partie du flux liquide comprenant le solvant d'extraction récupéré en pied de la colonne C2 peut être vaporisé par un échangeur E5 et réinjecté en pied de la colonne C2.

Selon un mode de réalisation particulier, le flux liquide comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomère(s) récupéré en pied de la colonne C1 subi une étape de séparation, pour récupérer

dudit solvant une partie des composés incondensables, lesdits composés incondensables étant réintroduits en pied de la colonne C1.

5 Selon un autre mode de réalisation particulier, une partie du flux liquide comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères récupéré en pied de la colonne C1 est vaporisé dans un échangeur de chaleur E6 et est réintroduit en pied de la colonne C1.

Les monomères obtenus par le procédé selon l'invention peuvent être avantageusement utilisés pour la synthèse de polymères eux-mêmes utilisables pour la fabrication de pneumatiques.

10 D'autres avantages et caractéristiques apparaîtront à l'examen de la description détaillée de modes de réalisation de l'invention, nullement limitatifs, et des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 illustre de façon schématique le procédé général selon l'invention ;

15 - la figure 2 illustre de façon schématique un mode de réalisation du procédé selon l'invention ;

20 - la figure 3 illustre de façon schématique un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, dans lequel en particulier les composés incondensables récupérés après la distillation sont recyclés dans la colonne d'extraction C1 ;

- la figure 4 illustre de façon schématique un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention ;

- la figure 5 illustre de façon schématique un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention.

25 Sur la figure 1, on a représenté de manière schématique le procédé selon l'invention.

Le flux de gaz 1 à partir duquel sont récupérés les monomères peut provenir, de manière non limitative, d'une purge suite à une étape de polymérisation, par exemple, une purge de gaz d'une boucle de refroidissement de la réaction de polymérisation par évaporation, d'une étape de concentration de solution de polymère, par exemple, tout étape d'élimination des monomères non réagi et du solvant de réaction d'une solution de polymère par exemple avec un agent d'entraînement tel que l'azote, d'une purge suite à une étape

30

d'épuration des monomères, par exemple d'une épuration par entraînement avec un agent de stripage ou la récupération de la phase gaz d'une colonne de distillation azéotropique ou d'un bioréacteur, tel qu'un fermenteur ou un photobioréacteur.

5 Le flux de gaz 1 comprend généralement à titre de composants principaux, mais nullement limitatifs, du diazote, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du dioxygène, de l'argon, du dihydrogène, de l'eau et des hydrocarbures dont le ou les monomères à récupérer. Le flux de gaz 1 peut comprendre à titre de composants
10 minoritaires, des dérivés portant un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote, tels que l'eau, des aldéhydes, des acétals, des alcools, des éthers, des cétones, des amines ou des thiols. Il peut aussi comprendre des autres hydrocarbures dont les solvants de polymérisation.

15 Le flux de gaz 1 alimente le milieu de la colonne d'extraction C1 dans laquelle il est mis en contact avec le solvant d'extraction 2 alimenté en tête de colonne. Le solvant absorbe le ou lesdits monomères. Un flux de gaz inerte 12, tel que du diazote ou un flux de gaz enrichi en diazote, est alimenté en pied de la colonne C1. Ce gaz
20 inerte facilite la désorption des composés légers et potentiellement néfaste pour la polymérisation, tels que le dioxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'eau, entre autres. Ainsi, la colonne C1 présente une zone d'absorption au-dessus du niveau d'alimentation du flux de gaz 1, dans laquelle les composants lourds du flux de gaz 1
25 sont transférés de la phase gazeuse vers la phase liquide afin d'enrichir cette phase en monomère(s), et une zone de désorption au-dessous du niveau d'alimentation du flux de gaz 1, dans laquelle certains composants de la phase liquide sont transférés à la phase gazeuse afin d'appauvrir ladite phase liquide des composants légers,
30 tels que le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le dioxygène et l'eau, entre autres.

 On récupère alors en pied de la colonne C1 un flux liquide 3 comprenant principalement le solvant d'extraction et du ou des monomères, et en tête de la colonne C1 un flux de gaz sortant 4. Le

flux de gaz sortant 4 a une teneur très faible en monomère. Il comprend essentiellement des gaz présents dans le flux 1, du solvant et une quantité réduite du ou des monomères, ainsi que du gaz inerte provenant du stripage. L'efficacité de récupération de la colonne C1 peut atteindre 99,99%, c'est-à-dire que le flux liquide 3 récupéré en pied de la colonne C1 peut comprendre jusqu'à 99,99% en poids du ou des monomères initialement présents dans le flux de gaz 1.

Le flux liquide 3 comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères est alors conduit vers la colonne C2.

Le ou les monomères sont séparés du solvant d'extraction par distillation dans la colonne de récupération C2. Le flux de monomère(s) concentré 5 est récupéré en tête de la colonne C2. La teneur en monomère(s) dans le flux de monomère(s) concentré 5 peut atteindre 99,99% en poids. Le flux liquide 2 comprenant le solvant d'extraction est récupéré en pied de la colonne C2 et est recyclé en tête de la colonne C1.

Sur la figure 2, on a représenté de façon schématique un mode de réalisation économique et flexible du procédé selon l'invention. Les références de la figure 1 ont été reportées sur cette figure 2. Le flux liquide 3a est chauffé dans un échangeur de chaleur E3 par le flux liquide 2a, le flux de liquide 3b, chauffé, qui sort de l'échangeur E3 est dirigé vers la colonne C2. De la même façon, le flux liquide 2a récupéré en pied de la colonne C2 est dirigé vers l'échangeur E3 et le flux liquide 2b qui sort refroidi de l'échangeur E3 est dirigé vers un échangeur E2, et le flux liquide 2c qui sort de l'échangeur E2, est conditionné en température par ce dernier et est introduit en tête de la colonne C1.

Le flux de gaz sortant 4 est récupéré en tête de la colonne C1. Il comprend essentiellement des gaz présents dans le flux 1, du solvant et une quantité réduite de monomère(s), ainsi que du gaz inerte provenant du stripage. Il subi une étape de condensation dans un condenseur E1, afin de récupérer d'éventuels hydrocarbures entraînés par la phase gaz. Ce flux de gaz 4a est séparé alors dans le bidon F1, afin de récupérer d'une part une purge de gaz 6 comprenant la majorité

des gaz présents dans le flux 1, une quantité réduite du solvant et des éventuelles traces de monomère(s) et d'autre part un flux liquide 7 d'hydrocarbures condensés comprenant du solvant d'extraction et une quantité réduite de monomère(s). Le flux liquide 7 est recyclé en tête de la colonne C1.

De la même façon, le flux de monomère(s) concentré 5a récupéré en tête de la colonne C2 est condensé totalement ou partiellement dans un condenseur E4, pour donner un flux de gaz 5b qui est séparé dans le bidon F2, pour récupérer d'une part des composés incondensables 11 provenant des gaz solubilisés dans le flux liquide 3a et d'autre part un flux de monomère(s) 8. Le flux de monomère(s) contient éventuellement, outre le ou les monomères, une faible quantité de diazote, une faible quantité de solvant d'extraction et éventuellement des traces de gaz tels que du dioxyde de carbone, du dioxygène entre autres. Une partie 9 du flux de monomère(s) est réinjecté assurant le reflux en tête de la colonne C2, l'autre partie 10 étant le distillat. Le taux de reflux, rapport entre le débit du flux 9 et le débit du flux 10, est défini pour atteindre une pureté de monomère(s) du flux 10 pouvant atteindre 99,99%. Le taux de reflux est généralement compris entre 0,001 et 50. Cette valeur peut varier selon le dimensionnement de la colonne C2, comme cela est connu de l'homme de l'art.

Une partie 2d du flux liquide comprenant le solvant d'extraction récupéré en pied de la colonne C2 est vaporisé par un échangeur E5 et est réinjecté en pied de la colonne C2, ce qui assure le rebouillage dans la colonne. Le taux de rebouillage, rapport entre le débit de la partie vaporisée du flux 2e et le débit du flux 2a, est fixé en fonction de la concentration de monomère(s) souhaitée dans le flux 2a en pied de colonne C2. Le taux de rebouillage est généralement compris entre 0,01 et 30. Cette valeur peut varier selon le dimensionnement de la colonne C2, comme cela est connu de l'homme de l'art.

La colonne C2 présente classiquement une zone de concentration au-dessus du niveau d'alimentation du flux liquide 3b,

dans laquelle la vapeur générée dans le rebouilleur E3 s'enrichit en monomère, et une zone d'épuisement au-dessous du niveau d'alimentation du flux liquide 3b, dans laquelle le liquide du flux 9 provenant du reflux s'appauvrit en monomère(s).

5 Il est possible d'introduire du solvant d'extraction frais 14 au niveau de la ligne de flux liquide 2a afin de pouvoir faire un appoint de solvant selon les besoins.

10 Il est également possible de prévoir une purge de composants lourds 13 au niveau de la ligne de flux liquide 2a. Ce flux de purge peut être obtenu par tout dispositif adapté, y compris ceux permettant la purification du solvant d'extraction qui peut alors être injecté à nouveau au point 14.

15 Sur la figure 3, on a représenté de façon schématique un mode de réalisation du procédé selon l'invention. Les références de la figure 2 ont été reportées sur cette figure 3.

Dans ce mode de réalisation, les composés incondensables 11 sont recyclés au pied de la colonne C1.

20 Sur la figure 4, on a représenté de façon schématique un mode de réalisation du procédé selon l'invention. Les références de la figure 3 ont été reportées sur cette figure 4.

25 Le flux liquide 3a comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères récupérés en pied de colonne C1 est séparé dans un bidon F3, pour d'une part obtenir une partie des composés incondensables 3a1 qui sont réintroduits en pied de la colonne C1, et d'autre part récupérer un flux liquide 3a2 comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères qui est conduit vers l'échangeur E3.

30 Sur la figure 5, on a représenté de façon schématique un mode de réalisation du procédé selon l'invention. Les références de la figure 2 ont été reportées sur cette figure 5.

Une partie 3a4 du flux liquide comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères récupéré en pied de la colonne C1 est vaporisé par un échangeur E6 pour former un flux 3a5 qui est réinjecté en pied de la colonne C1, ce qui assure un rebouillage

éventuel dans la colonne. Le taux de rebouillage, rapport entre le débit de la partie vaporisée du flux 3a5 et le débit du flux 3a4, est fixé en fonction de la concentration de composants légers autre que le ou les monomères souhaitée dans le flux 3a3 en pied de colonne C1. Le taux de rebouillage est généralement compris entre 0,01 et 30. Cette valeur peut varier selon le dimensionnement de la colonne C1, comme cela est connu de l'homme de l'art. Le flux 3a3 en pied de colonne C1 est envoyé vers l'échangeur E3.

Dans tous les modes de réalisation de l'invention, la qualité du ou des monomères obtenus dépend des conditions mises en œuvre dans les colonnes C1 et C2 : températures, pressions, choix du solvant d'extraction en fonction de la nature du flux de gaz, ratio entre débit de flux de gaz et le flux de solvant, taux de reflux, taux de rebouillage, nombre de plateaux. Les choix de ces paramètres donnent un grand degré d'efficacité et de flexibilité au procédé selon l'invention. Les températures peuvent être comprise entre -30°C et 200°C, les pressions peuvent être comprise entre 0,5 et 10 bar. Le nombre des plateaux peut être compris entre 2 et 50.

L'invention est illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1

Un procédé de récupération d'isoprène selon l'invention est étudié par modélisation sur le logiciel ASPEN PlusTM. La mise en œuvre du procédé se fait selon le mode de réalisation de la figure 4. Le solvant d'extraction utilisé est le cyclohexane.

Les conditions de fonctionnement de la colonne d'extraction C1 sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

Nombre de plateaux théoriques	20
Température (°C)	10

Pression (bar)	2
Rapport débit massique cyclohexane/débit massique flux gaz entrée	3

Les conditions de fonctionnement de la colonne de récupération C2 sont données dans le tableau 2.

5 Tableau 2

Nombre de plateaux théoriques	20
Plateau alimentation	17
Pression (bar)	2,5
Taux de reflux	1,36
Taux de rebouillage	3

Les compositions des flux entrant et sortant sont données dans le tableau 3.

10

Tableau 3

	Flux entrants			Flux sortant	
Ligne-référence	1	12	14	6	10
Description	Flux gaz entrée	Diazote	Appoint solvant	Purge gaz	Isoprène purifié
Fraction massique					
Composant					
N ₂	0,504	1		0,641	0,002
O ₂	0,088			0,07	0
CO ₂	0,286			0,228	0
Ar	0,009			0,007	0
Isoprène	0,112			0,001	0,998
Cyclohexane			1	0,051	0
Eau	0,001			0,001	0
Rapport débits					

w/wI0	8,9	2,7	0,6	11,2	1,0
w/wFG0	1,0	0,3	0,1	1,3	0,1

w/wI0 : débit massique du flux/débit massique d'isoprène dans le flux gaz entrée

w/wFG₀ : débit massique du flux/débit massique du flux gaz entrée

5

Exemple 2

Un procédé de récupération d'isoprène selon l'invention est étudié par modélisation sur le logiciel ASPEN PlusTM. La mise en œuvre du procédé se fait selon le mode de réalisation de la figure 4. Le solvant d'extraction utilisé est le cyclohexane.

10

Les conditions de fonctionnement de la colonne d'extraction C1 sont données dans le tableau 4.

15

Tableau 4

Nombre de plateaux théoriques	20
Température (°C)	10
Pression (bar)	2
Rapport débit massique cyclohexane/débit massique flux gaz entrée	4

Les conditions de fonctionnement de la colonne de récupération C2 sont données dans le tableau 5.

20

Tableau 5

Nombre de plateaux théoriques	20
Plateau alimentation	17
Pression (bar)	2,5

Taux de reflux	3,1
Taux de rebouillage	0,08

Les compositions des flux entrant et sortant sont données dans le tableau 6.

5

Tableau 6

	Flux entrants			Flux sortant	
Ligne-référence	1	12	14	6	10
Description	Flux gaz entrée	Diazote	Appoint solvant	Purge gaz	Isoprène purifié
Fraction massique					
Composant					
N ₂	0,504	1		0,642	0,002
O ₂	0,088			0,07	0
CO ₂	0,286			0,228	0
Ar	0,009			0,007	0
Isoprène	0,112			0	0,981
Cyclohexane			1	0,051	0,017
Eau	0,001			0,001	0
Rapport débits					
w/wI0	8,9	2,7	0,6	11,2	1,0
w/wFG0	1,0	0,3	0,1	1,3	0,1

10 w/wI0 : débit massique du flux/débit massique d'isoprène dans le flux gaz entrée

w/wFG₀ : débit massique du flux/débit massique du flux gaz entrée

REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération d'un ou plusieurs monomères à partir d'un flux de gaz (1), comprenant les étapes suivantes :
- 5 au sein d'une même première colonne d'extraction C1,
- a) une étape d'extraction par mise en contact dans une colonne d'extraction (C1) du flux de gaz (1) avec un solvant d'extraction organique (2), dans laquelle ledit solvant d'extraction (2) absorbe le ou lesdits monomères, et
- 10 b) une étape de stripage ou de désorption avec un gaz inerte dans la colonne d'extraction (C1) par alimentation en pied de la colonne (C1), et en dessous de l'alimentation du flux de gaz (1) chargé en monomères, par un flux de gaz inerte, de préférence du diazote ou un flux de gaz enrichi en diazote (12),
- 15 un flux liquide (3) comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères étant récupéré en pied de la colonne (C1), un flux de gaz sortant (4) étant récupéré en tête de la colonne (C1), puis
- au sein d'une deuxième colonne de récupération C2,
- c) une étape de récupération du ou desdits monomères, dans
- 20 laquelle le ou lesdits monomères sont séparés du solvant d'extraction par distillation dans une colonne de récupération (C2) alimentée par le flux liquide (3) récupéré en pied de la colonne (C1), un flux comprenant du ou des monomère(s) concentrés (5) étant récupéré en tête de la colonne (C2), et un flux liquide (2) comprenant le solvant
- 25 d'extraction étant récupéré en pied de la colonne (C2) puis recyclé en tête de la colonne (C1),
- le ou les monomères étant choisis parmi les diènes, les vinyles aromatiques et l'isobutène.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le ou
- 30 les monomères sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène, l'isobutène et le styrène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le solvant d'extraction est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, ayant de 5 à 20 atomes de carbone.

5 4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le solvant d'extraction est choisi parmi le n-hexane, des coupes d'isomères d'hexane, le cyclohexane, le n-heptane, des coupes d'isomères d'heptane, le méthylcyclohexane et le toluène.

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de condensation du flux de gaz sortant (4) récupéré en tête de la colonne (C1) suivie d'une étape de séparation, pour récupérer d'une part une purge de gaz (6) et d'autre part une solution (7) d'hydrocarbures condensés comprenant du solvant d'extraction et du ou des monomères, ladite solution (7) étant recyclée en tête de la colonne
15 (C1).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le flux liquide (3) comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères récupéré en pied de la colonne (C1) est chauffé dans un échangeur de chaleur E3 par le flux
20 liquide (2) comprenant le solvant d'extraction récupéré en pied de la colonne (C2).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de condensation du flux comprenant du ou des monomère(s) concentrés
25 (5) récupéré en tête de la colonne (C2), suivi d'une étape de séparation, pour récupérer d'une part des composés incondensables (11) et d'autre part un flux de monomère(s) (8), une partie (9) du flux de monomère(s) étant réinjecté en tête de la colonne (C2).

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que les
30 composés incondensables (11) sont recyclés en pied de la colonne (C1).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le flux liquide comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères récupéré en pied de la

colonne (C1) subi une étape de séparation, pour séparer dudit solvant une partie des composés incondensables, lesdits composés incondensables étant réintroduits en pied de la colonne (C1).

- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que une partie du flux liquide comprenant le solvant d'extraction et du ou des monomères récupéré en pied de la colonne (C1) est vaporisé dans un échangeur de chaleur E6 et est réintroduit en pied de la colonne (C1).

1/5
FIG.1

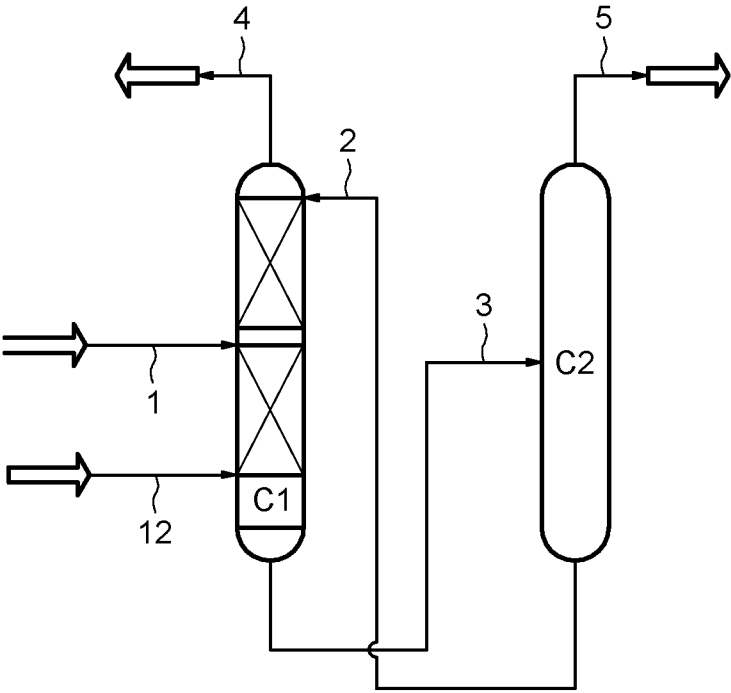


FIG.2

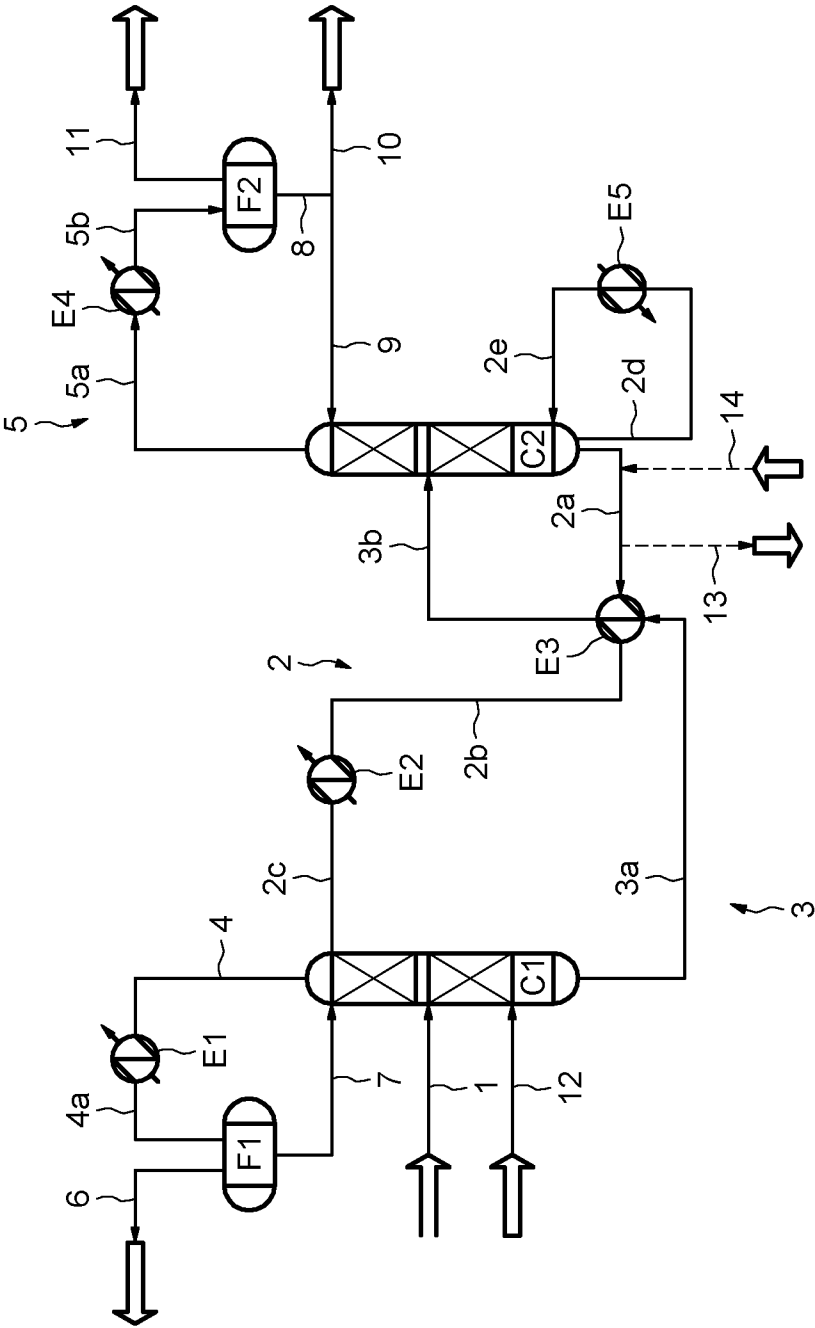


FIG.3

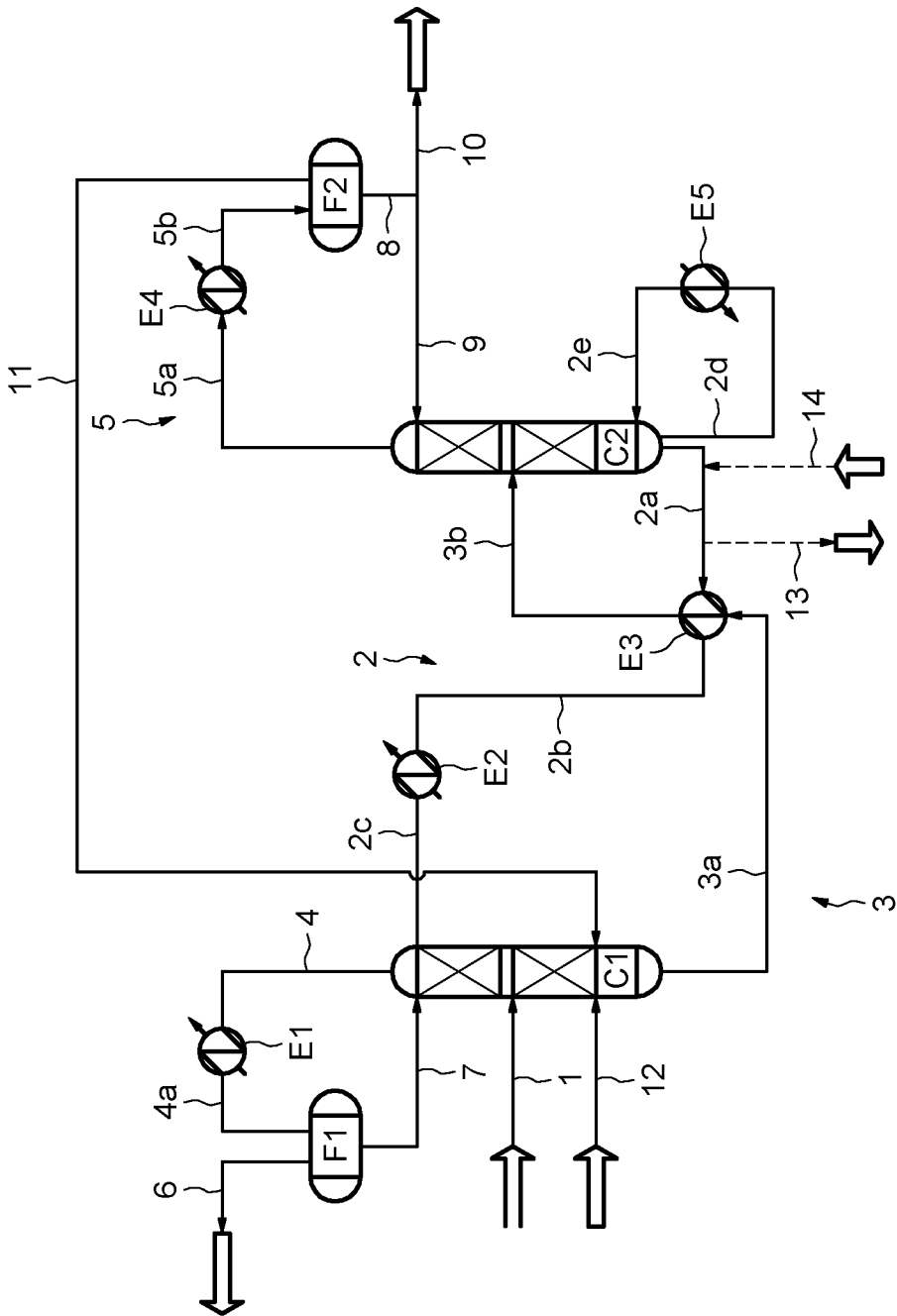


FIG.4

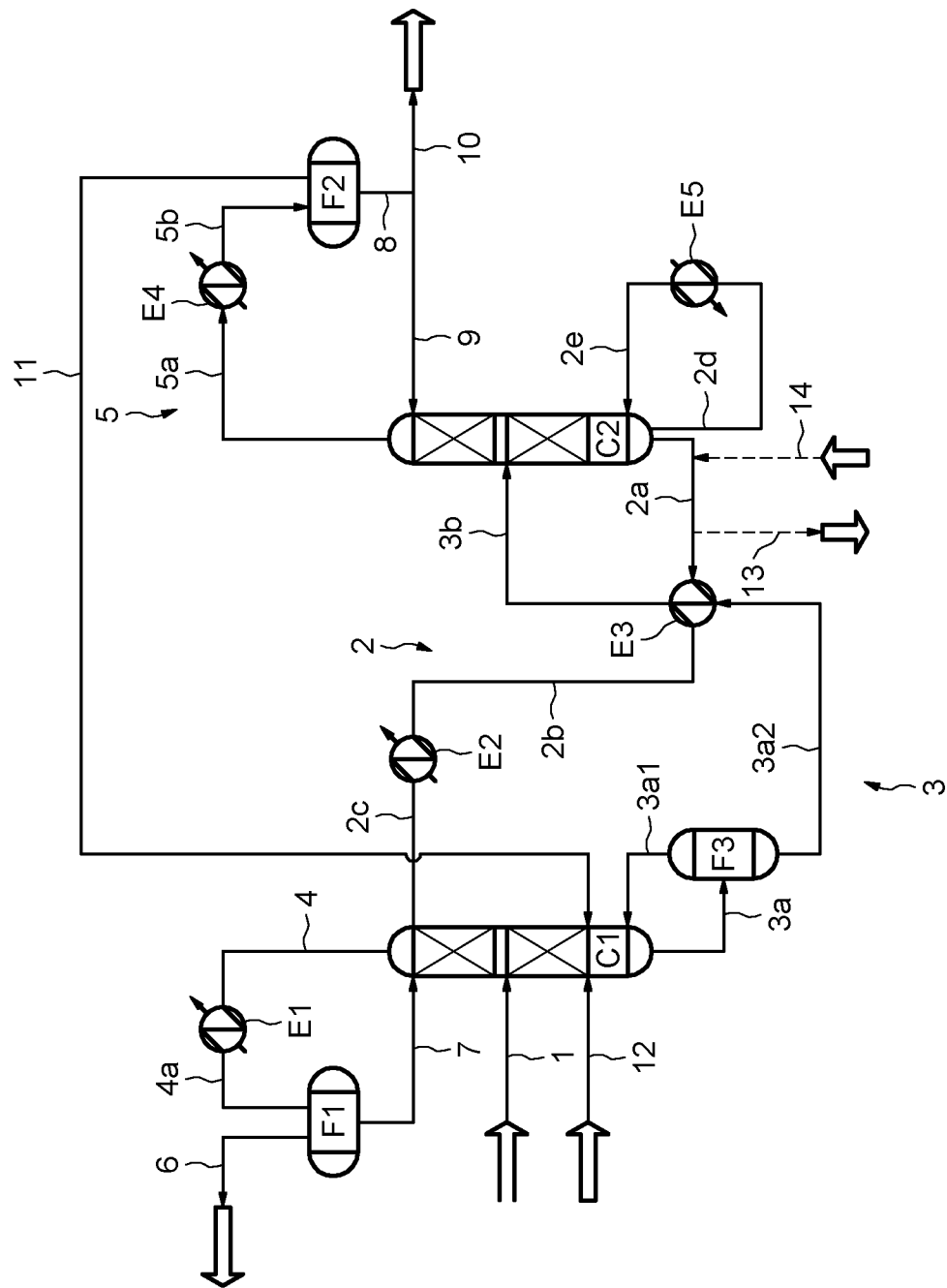
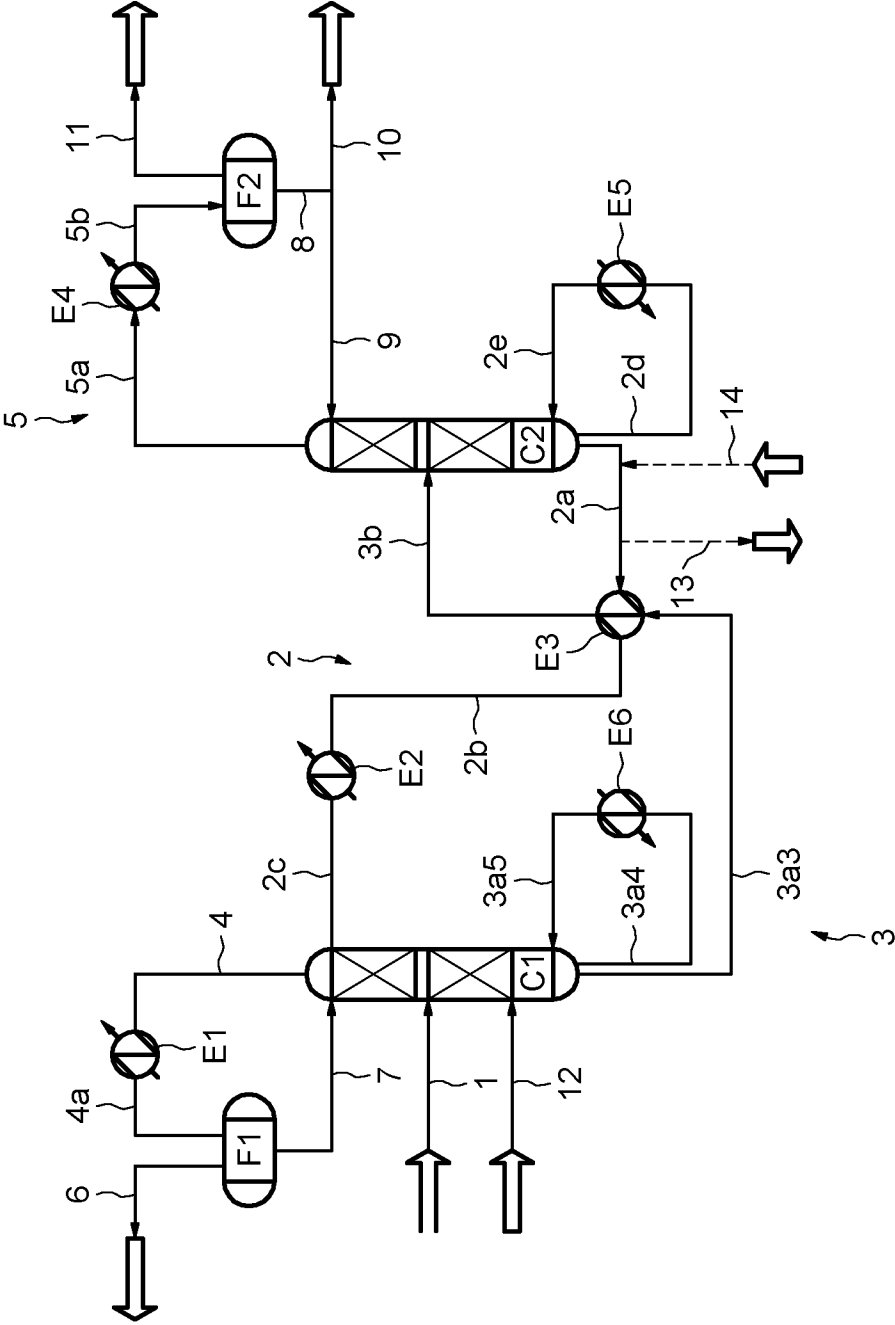


FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/14 C07C7/10 C07C7/11
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 570 870 A (SHELL DEV) 26 July 1945 (1945-07-26) page 2, line 28 - line 47 page 2, line 104 - line 119 page 3, line 106 - page 4, line 41 -----	1-10
X	WO 89/03009 A1 (ADVANCED EXTRACTION TECHNOL [US]) 6 April 1989 (1989-04-06) page 34, line 12 - page 40, line 10; figures 8,9 page 2, line 1 - line 10 -----	1-10
X	GB 2 063 291 A (LUMMUS CO) 3 June 1981 (1981-06-03) page 1, line 69 - line 78; figure 1 page 2, line 84 - line 97 ----- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2012

Date of mailing of the international search report

16/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Burkhardt, Thorsten

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/056974

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 409 250 A (CANNON EDWARD J ET AL) 15 October 1946 (1946-10-15) figure 1 column 1, line 1 - line 40 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/056974

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 570870	A	26-07-1945	NONE
WO 8903009	A1	06-04-1989	AR 243400 A1 31-08-1993 AU 621293 B2 12-03-1992 CA 1298065 C 31-03-1992 CN 1035440 A 13-09-1989 DE 3872255 T2 24-10-1996 EP 0393029 A1 24-10-1990 IN 171839 A1 23-01-1993 JP 2607142 B2 07-05-1997 JP H03501352 A 28-03-1991 US 4832718 A 23-05-1989 WO 8903009 A1 06-04-1989
GB 2063291	A	03-06-1981	CA 1151847 A1 16-08-1983 DE 3042824 A1 27-05-1981 FR 2469390 A1 22-05-1981 GB 2063291 A 03-06-1981 IT 1146997 B 19-11-1986 JP 56090023 A 21-07-1981 JP 60033412 B 02-08-1985 KR 830001368 A 19-07-1983 US 4288234 A 08-09-1981
US 2409250	A	15-10-1946	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/056974

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D53/14 C07C7/10 C07C7/11 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 570 870 A (SHELL DEV) 26 juillet 1945 (1945-07-26) page 2, ligne 28 - ligne 47 page 2, ligne 104 - ligne 119 page 3, ligne 106 - page 4, ligne 41 -----	1-10
X	WO 89/03009 A1 (ADVANCED EXTRACTION TECHNOL [US]) 6 avril 1989 (1989-04-06) page 34, ligne 12 - page 40, ligne 10; figures 8,9 page 2, ligne 1 - ligne 10 -----	1-10
X	GB 2 063 291 A (LUMMUS CO) 3 juin 1981 (1981-06-03) page 1, ligne 69 - ligne 78; figure 1 page 2, ligne 84 - ligne 97 ----- -/-	1-10
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 juillet 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/07/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Burkhardt, Thorsten

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 409 250 A (CANNON EDWARD J ET AL) 15 octobre 1946 (1946-10-15) figure 1 colonne 1, ligne 1 - ligne 40 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/056974

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 570870	A	26-07-1945	AUCUN	

WO 8903009	A1	06-04-1989	AR 243400 A1	31-08-1993
			AU 621293 B2	12-03-1992
			CA 1298065 C	31-03-1992
			CN 1035440 A	13-09-1989
			DE 3872255 T2	24-10-1996
			EP 0393029 A1	24-10-1990
			IN 171839 A1	23-01-1993
			JP 2607142 B2	07-05-1997
			JP H03501352 A	28-03-1991
			US 4832718 A	23-05-1989
			WO 8903009 A1	06-04-1989

GB 2063291	A	03-06-1981	CA 1151847 A1	16-08-1983
			DE 3042824 A1	27-05-1981
			FR 2469390 A1	22-05-1981
			GB 2063291 A	03-06-1981
			IT 1146997 B	19-11-1986
			JP 56090023 A	21-07-1981
			JP 60033412 B	02-08-1985
			KR 830001368 A	19-07-1983
			US 4288234 A	08-09-1981

US 2409250	A	15-10-1946	AUCUN	
