

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 20743

⑤④ Procédé et appareillage de séparation de substances organiques liquides dissoutes de leurs mélanges avec des solvants.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). B 01 D 11/04, 3/00.

②② Date de dépôt..... 26 septembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA : 28 septembre 1979, n° 079 935.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 10-4-1981.

⑦① Déposant : Société dite : ARTHUR D. LITTLE, INC., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Richard Paul De Filippi et Johnson Edward Vivian.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

L'invention se rapporte à un procédé et à un appareillage d'extraction par un solvant et plus particulièrement à un procédé et un appareillage d'extraction de grands volumes de liquides organiques d'une solution.

5 Dans les processus mis en oeuvre à l'échelle commerciale et utilisés pour la fabrication de nombreux composés organiques liquides de grands volumes, par exemple d'hydrocarbures oxygénés, il est en général nécessaire de séparer à la phase finale les composés organiques des
10 solutions aqueuses. Dans de nombreux mélanges de ce type, l'eau représente une proportion majeure de la solution et dans un grand nombre de ces cas, l'eau et les liquides organiques forment des azéotropes. Ainsi, la séparation de beaucoup de ces composés organiques de l'eau exige des
15 appareillages relativement grands et complexes de distillation et sont la cause de consommation élevée d'énergie. De même, les fractions de pétrole telles que combustibles et carburants ainsi que les hydrocarbures légers doivent être séparés d'autres compositions organiques telles
20 que des hydrocarbures à point d'ébullition élevé avec lesquels elles sont miscibles.

Actuellement, environ 3 % de la consommation nationale totale d'énergie aux Etats-Unis sont utilisés pour la distillation dans le raffinage du pétrole et la production
25 de produits chimiques. Il est donc évident qu'un procédé et un appareillage permettant de diminuer la consommation d'énergie utilisée pour la séparation même d'une partie de ces substances solubles de leurs solutions feraient faire une économie hautement souhaitable d'énergie.

30 L'invention a donc essentiellement pour objet un procédé perfectionné d'extraction de substances liquides organiques dissoutes, par exemple des fractions de pétrole telles que carburant et combustible, des fractions de distillation directe du pétrole, des hydrocarbures légers et
35 des substances aromatiques, de solvants organiques, ainsi que l'extraction des hydrocarbures oxygénés et analogues de leurs mélanges avec de l'eau. Le procédé mentionné, conforme à l'invention, exige moins de consommation d'énergie par unité

de liquide organique extrait que les procédés utilisés actuellement en distillation. Le procédé de l'invention permet d'utiliser des appareillages de distillation dont le nombre d'étages est réduit, qui sont plus petits et qui sont

5 moins complexes que les appareillages utilisés actuellement. Le procédé selon l'invention d'extraction desdites substances organiques liquides dissoutes de leurs solvants consiste à utiliser de l'anhydride carbonique à l'état liquide ou sur-critique en fluide d'extraction, ce qui
10 permet de tirer avantage de plusieurs des propriétés physiques particulières de ce fluide d'extraction, en particulier ses coefficients favorables de diffusion, sa faible viscosité et sa faible chaleur de vaporisation. Le procédé de l'invention consiste donc à utiliser en fluide
15 d'extraction l'anhydride carbonique qui n'est pas polluant, qui n'est pas toxique et qui est relativement bon marché.

Le perfectionnement apporté à l'appareillage selon l'invention d'extraction de substances organiques liquides dissoutes de leurs solutions réside dans une
20 combinaison particulière de ses composants. Cet appareillage autorise l'utilisation d'un solvant fluide, avec pour conséquence une économie de consommation d'énergie.

L'invention va être décrite plus en détail en regard des dessins annexés à titre d'exemples nullement
25 limitatifs et sur lesquels :

la figure 1 est un diagramme représentant les états sub-critique et sur-critique de l'anhydride carbonique et la solubilité du naphtalène à ces états ;

la figure 2 est un graphique illustrant la
30 relation entre le nombre d'atomes de carbone d'exemples de liquides organiques devant être extraits de l'eau et le coefficient de partage entre le CO_2 et l'eau pour ces liquides ;

la figure 3 est un graphique d'un exemple de
35 cycle de recompression de la vapeur d'anhydride carbonique dans une partie du diagramme de la température en fonction de l'entropie de l'anhydride carbonique ;

la figure 4 est un organigramme illustrant en détail le procédé de l'invention dans lequel l'anhydride carbonique est utilisé en fluide d'extraction et dans lequel la solution consiste en hydrocarbure oxygéné, par exemple de l'éthanol, dans de l'eau ; et

la figure 5 est un schéma fonctionnel de l'appareillage et du système de l'invention.

Le procédé conforme à l'invention de séparation d'un liquide organique d'un mélange de liquide organique et de solvant consiste essentiellement à mettre en contact un mélange d'une substance organique liquide dissoute et d'un solvant de cette substance dissoute avec un fluide d'extraction à des températures et pressions pour lesquelles ce fluide d'extraction devient un solvant pour ladite substance liquide organique dissoute, mais non pas pour ledit solvant, de manière à former un extrait fluide de la substance liquide organique dissoute dans le fluide d'extraction et un raffinat se composant dudit solvant et de faibles quantités du fluide d'extraction et de la substance organique liquide dissoute ; à séparer l'extrait fluide et le raffinat ; à abaisser la pression de l'extrait fluide à un niveau permettant de former une charge en deux phases introduite dans une tour de distillation ; à distiller cette charge pour produire une fraction de tête et une fraction de queue de la tour de distillation ; à recomprimer la fraction de tête de la tour de distillation pour produire une vapeur recomprimée qui est à température élevée ; à effectuer un échange indirect de chaleur entre la vapeur recomprimée et la fraction de queue de la tour de distillation pour dégager l'énergie thermique nécessaire à la phase de distillation et pour former un condensat liquide de la vapeur ; et à récupérer le produit sous forme de fraction de queue liquide constituant la substance liquide dissoute.

Suivant un mode de mise en oeuvre avantageux de ce procédé, le fluide d'extraction est récupéré pour être recyclé. Suivant une autre particularité avantageuse du procédé de l'invention, le fluide d'extraction utilisé est l'anhydride carbonique.

L'invention a également pour objet un appareillage de séparation d'un liquide organique d'un mélange de liquide organique et de solvant, appareillage caractérisé en ce qu'il comprend en combinaison une cuve sous
5 pression dans laquelle un mélange d'une substance liquide organique dissoute et d'un solvant pour la substance dissoute est mis en contact avec un fluide d'extraction sous pression qui est un solvant pour la substance organique liquide dissoute, mais non pas pour le solvant, de manière à produire
10 un extrait fluide de la substance organique liquide dissoute et un raffinat se composant d'un solvant et de faibles quantités du fluide d'extraction et de la substance organique liquide dissoute ; une tour de distillation capable d'effectuer la séparation d'une charge introduite dans la
15 tour en une fraction de tête en phase vapeur et une fraction de queue en phase liquide, cette tour étant combinée avec un rebouilleur comprenant un échangeur de chaleur dans lequel est mis en circulation un fluide d'échange indirect de chaleur avec la fraction de queue liquide ; un premier
20 détendeur ; une première canalisation sous pression dans laquelle est monté le détendeur et qui est destinée à transporter l'extrait fluide sous pression réduite, qui constitue une charge en deux phases de la tour de distillation, de la cuve sous pression vers cette tour ; un
25 compresseur de vapeur ; une seconde canalisation sous pression sur laquelle est monté le compresseur de vapeur et qui est destinée à transporter le produit de tête en phase vapeur vers ce compresseur ainsi que la vapeur recomprimée par ce dernier vers l'échangeur de chaleur ; un second
30 détendeur ; un séparateur ; une troisième canalisation sous pression dans laquelle est monté le second détendeur et qui est destinée à transporter la fraction de queue de la tour de distillation du rebouilleur vers le second détendeur et la fraction de queue de la tour de distillation qui a été
35 décomprimée par ce dernier vers le séparateur ; et un dispositif de prélèvement de la fraction de queue de la tour de distillation sur le séparateur, cette fraction étant le produit, c'est-à-dire la substance organique liquide dissoute.

L'aptitude de l'anhydride carbonique sous forme d'un liquide à l'état sub-critique ainsi que sous forme d'un fluide à l'état sur-critique à être utilisé en solvant d'extraction est connue depuis de nombreuses années. (Voir, par exemple, l'article de Francis, A. W. dans la revue Journal de physique et de chimie, N° 58, page 1099 (1954) et dans la revue Ind. Eng. Chem. N° 47, page 230 (1955)). Il a été suggéré d'utiliser des fluides à l'état sub-critique et à l'état sur-critique, y compris l'anhydride carbonique, en solvants pour de nombreuses matières y compris différentes huiles (brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 1 805 751, N° 2 130 147, N° 2 281 865) ; pour des arômes (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 477 856) ; pour la caféine du café (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 843 832) ; pour le beurre de cacao d'une pâte de cacao (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 923 847) ; pour des graisses de grains et analogues (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 939 281) ; pour l'hexane résiduel de grains dégraissés (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 966 981) ; et pour différentes matières telles que la paraffine, la glycérine, des huiles et graisses de nombreuses compositions (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 969 196). Une étude très détaillée du domaine général de l'extraction par des gaz à l'état sur-critique se trouve dans l'édition internationale en anglais de la revue Angewandte Chemie, N° 17:10, pages 701 à 784 (Octobre 1978). La figure 5 reproduite à la page 707 de ce numéro de la revue Angewandte Chemie est particulièrement intéressante, car elle représente un organigramme d'une installation pilote de distillation avec extraction en continu de résidus de fraction de tête du pétrole par du propane.

Bien que les propriétés de solvation des gaz à leurs états sub-critique et sur-critique et en particulier de l'anhydride carbonique à l'état liquide et sur-critique soient bien connues, l'application de ces propriétés n'a pas encore été faite à l'échelle commerciale pour des liquides organiques de grand volume et, facteur plus important encore, elle n'a pas été faite de manière à réduire matériellement la consommation d'énergie au-dessous du point auquel le

supplément de frais occasionnés par les pressions élevées de traitement de gaz soit plus que compensé pour permettre d'effectuer une économie globale nette appréciable. Le procédé et l'appareillage de l'invention permettent d'obtenir cette économie nette.

De nombreux composés qui sont gazeux à la température et à la pression ambiantes peuvent être transformés en fluides sur-critiques en les soumettant à des conditions telles qu'ils sont à leurs pressions et températures critiques ou sur-critiques. A des pressions et/ou des températures légèrement inférieures aux points critiques, la plupart de ces gaz peuvent être liquéfiés pour permettre d'obtenir leur état dénommé sub-critique. Ces gaz à l'état de liquide sub-critique ou de fluide sur-critique sont de bons solvants pour de nombreuses substances organiques. Il est donc possible de les désigner comme étant alors en condition leur permettant d'être utilisés en solvant, la température et la pression réelles d'un fluide quelconque étant en condition lui permettant de constituer un solvant pouvant être facilement déterminées pour les substances dissoutes devant être séparées et récupérées.

Parmi ces gaz qui peuvent être mis à l'état fluide en condition leur permettant d'être utilisés en solvant, on peut mentionner les hydrocarbures tels que le méthane, l'éthane, le propane, le butane, l'éthylène et le propylène ; les hydrocarbures halogénés tels que les dérivés halogénés du méthane et de l'éthane ; et des substances minérales telles que l'anhydride carbonique, l'ammoniac, l'anhydride sulfureux, l'oxyde d'azote, le chlorure d'hydrogène et l'hydrogène sulfuré. Il est aussi possible d'utiliser des mélanges convenables de ces gaz.

Parmi les gaz qui peuvent être mis en condition de solvant, l'anhydride carbonique, l'éthylène et l'éthane peuvent être cités à titre d'exemple des températures et pressions qui sont nécessaires. Ces gaz ont un intérêt particulier, car ils sont aux états sub-critique et sur-critique pratiquement à la température ambiante et leurs pressions critiques sont de l'ordre de $50 \text{ à } 75.10^5 \text{ Pa}$ -

pressions qui sont facilement supportables par les éléments des appareillages existants. La température et la pression critiques de chacun de ces gaz sont bien connues et, comme mentionné plus haut, les plages de températures et de pressions les mettant en condition de solvant peuvent être facilement déterminées. Par exemple, l'anhydride carbonique a une température critique de 31°C et sa température à laquelle il est en condition de solvant peut être comprise entre environ -40 et environ +150°C. La pression critique de l'anhydride carbonique est de 73.10^5 Pa et sa pression à laquelle il est en condition de solvant peut être comprise entre environ 30.10^5 et environ 150.10^5 Pa.

A titre d'exemple de l'aptitude de l'anhydride carbonique à être utilisé en solvant lorsqu'il est en condition correspondante, la figure 1 est un graphique représentant la solubilité du naphtalène dans l'anhydride carbonique. On remarque que, lorsque l'anhydride carbonique est à l'état porté sur la figure 1, il a des propriétés de solvant semblables à celles de liquides normaux.

L'anhydride carbonique en condition dans laquelle il constitue un solvant est un fluide d'extraction avantageux pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, car il possède une combinaison spéciale de propriétés. En plus de ses bonnes propriétés de solvant dans les conditions dans lesquelles il est utilisé, il a des coefficients extrêmement favorables de diffusion, comparés à ceux de liquides normaux, cette propriété faisant apparaître des coefficients élevés de transfert de masse. Ce facteur offre de son côté la possibilité de minimiser ou même d'éliminer toute résistance notable au transport dans la phase anhydride carbonique, avec pour conséquence une augmentation du débit global d'extraction. Il offre ainsi également la possibilité de diminuer la dimension et de mieux optimiser la conception des tours de distillation utilisées.

Une autre propriété favorable de l'anhydride carbonique mis en condition d'être utilisé en solvant est sa faible viscosité qui est approximativement dix fois plus faible que celle des solvants liquides usuels. La viscosité

représentant un facteur des caractéristiques d'écoulement d'une colonne d'extraction, de grandes vitesses d'écoulement et ainsi des capacités élevées de circulation peuvent être obtenues avec une réduction concomitante du diamètre de la
5 tour de distillation.

La volatilité élevée de l'anhydride carbonique par rapport à de nombreux liquides organiques de grand volume, par exemple par rapport à l'éthanol, la méthyléthylcétone et analogues devant être extraits d'un mélange avec de
10 l'eau, signifie que la tour de distillation peut fonctionner en évaporateur avec une faible longueur de séparation comportant un petit nombre d'étages. Un facteur extrêmement important est que le débit de vapeur et donc la chaleur consommée par le bouilleur sont faibles. De plus, la chaleur
15 de vaporisation de l'anhydride carbonique mis en condition d'être utilisé en solvant est très faible - elle correspond à environ 1/5 de celle des solvants liquides normaux et à environ 1/13 de celle de l'eau.

Finalement, l'anhydride carbonique est peu
20 coûteux, il n'est pas polluant ni toxique, il n'exige aucun appareillage spécial ni aucun procédé particulier pour son emmagasinage et sa manipulation autres que ceux mis en oeuvre normalement pour des systèmes sous pression.

L'utilisation conforme à l'invention de fluides
25 mis en condition d'être utilisés en solvant est applicable à l'extraction de nombreuses substances organiques liquides dissoutes de leurs solutions, indépendamment du fait que le solvant devant être extrait de ces substances est de l'eau ou un autre liquide organique, à condition que le solvant soit
30 relativement immiscible avec le fluide d'extraction aux températures et pressions utilisées. Ces substances organiques liquides dissoutes comprennent à titre d'exemples non limitatifs des fractions de pétrole telles que combustibles et carburants qui sont produites par craquage
35 catalytique et hydrocraquage, des fractions de distillation directe du pétrole et des hydrocarbures légers ; des substances aromatiques telles que le styrène et l'orthoxylène ; et des hydrocarbures oxygénés miscibles à l'eau,

parmi lesquels des alcools aliphatiques tels que l'éthanol, l'isopropanol et analogues ; les polyalcools ainsi que des acides, aldéhydes, esters et cétones.

La séparation des hydrocarbures oxygénés de leurs mélanges avec de l'eau représentant un processus commercial important, l'extraction de cette classe de substances dissoutes d'une solution aqueuse sera prise par la suite à titre d'exemple du procédé et de l'appareil de l'invention. Plus particulièrement, l'éthanol est utilisé en exemple de substance liquide organique dissoute. L'éthanol est totalement miscible et forme un azéotrope avec l'eau qui contient 89,4 moles % d'éthanol. L'énergie consommée pour la distillation de ce mélange est de 20 952,6 J/g d'alcool produit. Le volume des ventes d'éthanol synthétique en 1976 aux Etats-Unis d'Amérique a été de 404.10^6 kg et donc environ $8,5.10^{15}$ J ont été consommés pour la séparation de l'éthanol synthétique de son mélange avec de l'eau. Cet exemple montre à lui seul que la réduction de l'énergie nécessaire à produire ces produits intermédiaires organiques liquides tels que l'éthanol est hautement souhaitable.

Il est nécessaire pour la mise en oeuvre de l'invention de choisir un fluide d'extraction mis en condition d'être utilisé en solvant et dont le coefficient de partage entre le fluide d'extraction et l'eau ait une valeur suffisante pour la substance organique liquide dissoute pour garantir que cette substance dissoute soit prélevée sur le fluide d'extraction, de préférence à l'eau. En général, un coefficient de partage d'au moins 0,1 aux température et pression utilisées convient bien. Ces coefficients de partage peuvent être facilement trouvés dans la littérature ou être déterminés par un essai simple afin d'utiliser les conditions optimales pour un système donné de liquide d'extraction et de liquide organique. Par exemple, la figure 2, qui est un graphique représentant la relation entre le coefficient de partage et le nombre d'atomes de carbone dans les alcools aliphatiques normaux et dans des éthers, montre que ce coefficient augmente rapidement avec le nombre d'atomes de

carbone. Toutefois, même avec des coefficients de partage inférieurs à l'unité, comme dans le cas de l'alcool éthylique, le procédé de l'invention permet de faire des économies matérielles d'énergie telles que spécifiées plus haut.

Une particularité importante du procédé de l'invention réside dans la combinaison de la recompression de la vapeur du solvant d'extraction et de l'utilisation d'un fluide d'extraction mis en condition de solvant. Ceci permet d'utiliser l'enthalpie de la vapeur constituant la fraction de tête comme source de chaleur pour le bouilleur. A cette fin, la température à laquelle la chaleur est apportée par la vapeur doit subir une élévation pour produire une force d'entraînement par différence de température pour le transfert de chaleur aux queues de distillation se trouvant dans le bouilleur. Ce résultat est obtenu par la compression de la vapeur, de manière que la condensation et le dégagement de chaleur se produisent à une température supérieure au point d'ébullition du liquide se trouvant dans le bouilleur.

Le diagramme de la figure 3 permet de montrer un cycle caractéristique de recompression de vapeur dans le diagramme de la température en fonction de l'entropie de l'anhydride carbonique, l'anhydride carbonique étant à nouveau utilisé en exemple de fluide d'extraction mis en condition de solvant. Dans cet exemple, l'anhydride carbonique mis en condition de solvant et quittant la colonne d'extraction se trouve au point A qui est pris dans le cas particulier à 25°C et 65.10^5 Pa, ce qui signifie que le fluide d'extraction est utilisé à l'état liquide sub-critique. En se dilatant dans la tour de distillation, le flux constituant la charge de cette tour subit une chute de pression à enthalpie constante et atteint 50.10^5 Pa. Il s'agit du point B qui, dans cet exemple, représente environ 22 % de vapeur et 78 % de liquide à 15°C. De la chaleur est ajoutée dans le rebouilleur et le liquide subit une vaporisation et atteint le point C représentant la totalité de la vapeur à la même pression et à la même température. Finalement, cette vapeur passant à la tête de la tour de

distillation est ensuite recomprimée et atteint le point D et, en abandonnant sa chaleur au rebouilleur, le flux retourne du point D au point A.

Les phases du processus de l'invention sont
5 détaillées dans l'organigramme de la figure 4 et l'appareil est représenté schématiquement sur la figure 5. La description détaillée qui va suivre sera faite en regard de ces deux figures. L'anhydride carbonique est à nouveau
10 utilisé à titre d'exemple de fluide d'extraction et l'alcool éthylique, à titre d'exemple de substance liquide organique dissoute.

La charge formée d'un mélange de liquide organique et d'eau est comprimée et envoyée par une pompe 10 et par une canalisation convenable 11 sous pression dans une
15 cuve 12 destinée à mettre en contact le mélange de la charge avec le gaz d'extraction en condition de solvant qui est introduit dans cette cuve sous pression 12 par une canalisation 13. Pour faciliter la description du procédé et de l'appareil, il sera admis à titre d'exemple uniquement que
20 le mélange formant la charge est un mélange d'eau et d'éthanol et que le fluide d'extraction est de l'anhydride carbonique. La colonne d'extraction 12 peut être toute cuve convenable sous pression conçue pour assurer un contact efficace entre les liquides, par exemple par une circulation
25 à contre-courant dans une tour chargée d'éléments de garnissage ou de plateaux perforés.

Le raffinat liquide se composant d'eau, d'anhydride carbonique et d'une très faible quantité résiduelle d'éthanol est soutiré de la colonne d'extraction
30 12 par une canalisation 14 sur laquelle est monté un détendeur 15 ; le raffinat résultant détendu est un mélange à deux phases de liquide se composant d'eau, d'une faible quantité d'anhydride carbonique dissous ainsi que de l'éthanol résiduel, et de vapeur d'anhydride carbonique. La
35 phase aqueuse est soutirée par une canalisation 17 et un détendeur 18 et constitue le raffinat déchargé. L'anhydride carbonique formant la phase vapeur est transféré du séparateur 16 par une canalisation 19 dans une cuve de réserve de vapeur 20 pour être ensuite remise en condition de solvant de la manière décrite plus bas en détail.

Le produit d'extraction liquide formé de l'anhydride carbonique contenant l'éthanol en solution est soutiré de la colonne d'extraction 12 dans les mêmes conditions que celles régnant dans cette dernière et il est transféré par une canalisation sous pression 25 et par un détendeur 26 vers une tour de distillation 27. La réduction de pression, par exemple à 50.10^5 Pa, que subit l'anhydride carbonique extrait donne la fraction de tête de la charge qui est partiellement liquide, partiellement en phase vapeur, à une faible température, par exemple d'environ 15°C . La tour de distillation 27 comporte un nombre suffisant d'étages pour garantir que pratiquement la totalité de l'éthanol est recueillie par le rebouilleur 28 avec l'anhydride carbonique liquide formant la queue de distillation.

Il doit être bien entendu que ces conditions opératoires sont données à titre d'exemple et ne sont pas limitatives. Par exemple, la pression de l'anhydride carbonique formant le produit d'extraction peut être abaissée à une valeur comprise entre environ 30.10^5 et environ 80.10^5 Pa avant son introduction dans la tour de distillation 27 et la charge résultante formant la fraction de tête peut être à une température comprise entre environ 0 et environ 31°C .

Suivant une particularité importante de l'invention, la chaleur apportée au rebouilleur 28 est produite par échange de chaleur sans contact ou indirect avec la vapeur recomprimée d'anhydride carbonique soutirée de la tête de la tour de distillation 27 et introduite par une canalisation 29, un compresseur 30 et une canalisation 31 dans les serpentins d'échange de chaleur 32 situés dans le rebouilleur 28. En variante de réalisation, le détendeur 26 peut être remplacé par une turbine dont l'énergie produite peut être utilisée pour délivrer au moins une partie de l'énergie nécessaire à faire marcher le compresseur 30.

Au cours de l'évaporation ou de la distillation par recompression de la vapeur, l'élévation du point d'ébullition du composant le plus volatil (dans le cas particulier, le fluide d'extraction, c'est-à-dire

l'anhydride carbonique) due à la présence du composant moins volatil (dans le cas particulier, la substance liquide organique dissoute) est importante. La fraction de tête quittant la tour de distillation 27 par la canalisation 29 se trouve au point d'ébullition ou est proche du point d'ébullition du composant le plus volatil et le liquide (une solution de la substance dissoute et du fluide d'extraction) se trouvant dans le rebouilleur 28 est à une température élevée, la différence de température étant en fonction de l'élévation du point d'ébullition due à la présence de la substance dissoute.

La fraction de tête de la tour de distillation 27 subit une compression adiabatique dans le compresseur 30 de manière à apporter une chaleur supplémentaire qui doit être transférée au liquide se trouvant dans le rebouilleur afin de le vaporiser partiellement pendant qu'il refroidit et condense la vapeur comprimée lors de son passage dans l'échangeur de chaleur 32. Ainsi, le mécanisme de distillation par recompression de vapeur exige que la fraction de tête de la tour de distillation soit chauffée par compression et portée à une température suffisamment élevée et supérieure à la température du liquide se trouvant dans le rebouilleur pour produire une force d'entraînement bon marché par différence de température afin de provoquer le transfert nécessaire de chaleur à l'intérieur de ce rebouilleur 28. Il en résulte que plus l'élévation du point d'ébullition est forte par suite de la présence de la substance dissoute, par exemple de l'éthanol, plus forte est la compression nécessaire et plus fort est le supplément de chaleur qui doit être ajouté par le compresseur pour produire une force d'entraînement bon marché par différence de température pour le transfert de chaleur. L'importance de ce supplément de chaleur peut rendre dans certains cas non rentable la distillation par recompression de vapeur.

L'élévation du point d'ébullition des solutions d'éthanol et d'anhydride carbonique n'ayant pas été trouvée dans la littérature, un premier essai a été fait en calculant ce paramètre à l'aide des principes connus des propriétés colligatives et en admettant que la loi de Raoult est

valable, cette technique étant courante pour permettre de prévoir l'état d'équilibre entre une vapeur et un liquide. En prenant pour point de départ une solution à 50 % d'éthanol dans de l'anhydride carbonique sous une pression de $50 \cdot 10^5$ Pa, la valeur calculée pour l'élévation du point d'ébullition est approximativement de 50°C , c'est-à-dire que la température à laquelle le liquide se trouvant dans le rebouilleur doit être chauffé par échange indirect de chaleur avec l'anhydride carbonique comprimé dans l'échangeur de chaleur 32 devrait être d'environ 50°C supérieure au point d'ébullition normal de l'anhydride carbonique sous une pression de $50 \cdot 10^5$ Pa. Toutefois, la valeur réellement mesurée de l'élévation du point d'ébullition dans ces conditions est d'environ 3°C . Ce grand écart entre la valeur calculée et la valeur réelle de l'élévation du point d'ébullition peut être attribué au fait que l'anhydride carbonique n'obéit pas à la loi de Raoult dans les conditions dans lesquelles il est utilisé.

Il a donc été trouvé que l'élévation du point d'ébullition de ces solutions d'anhydride carbonique telles qu'utilisées dans le procédé de l'invention atteint une faible valeur qui est favorable de manière surprenante. On comprend donc que cette faible élévation du point d'ébullition n'exige qu'une augmentation modérée de la pression du distillat de tête. Ceci signifie qu'une quantité d'énergie relativement faible est nécessaire pour comprimer le distillat de tête et donc pour séparer la substance dissoute du produit d'extraction liquide formé de l'anhydride carbonique. Ce facteur fait apparaître de son côté une caractéristique majeure du procédé de l'invention qui est celle de la faible consommation d'énergie.

Dans l'exemple utilisé pour la suite de la description des figures 4 et 5, le distillat de tête en phase vapeur qui est envoyé au compresseur est sensiblement dans le même état, c'est-à-dire à une pression de $50 \cdot 10^5$ Pa et à une température de 15°C , que celui qui règne dans la tour de distillation 27 ; par contre, la vapeur comprimée et chauffée qui est introduite dans l'échangeur de chaleur 32 est à une

pression de 65.10^5 Pa (qui est pratiquement la pression d'extraction) et à une température de 36°C . Comme on le décrira par la suite, une partie de la vapeur comprimée et chauffée provenant du compresseur 30 peut être utilisée pour
5 chauffer la fraction détendue de queue de distillation provenant du rebouilleur 28.

Le transfert de chaleur au liquide se trouvant dans le rebouilleur 28 par échange de chaleur avec les vapeurs comprimées et chauffées a pour effet de faire
10 bouillir une quantité supplémentaire d'anhydride carbonique. La très faible chaleur de vaporisation de ce dernier a pour conséquence que la chaleur apportée par la vapeur recomprimée suffit à faire bouillir l'anhydride carbonique, ce facteur ayant pour effet de réduire matériellement l'énergie
15 consommée, par exemple par rapport à la chaleur nécessaire à la distillation d'un mélange de liquide organique et d'eau.

Les queues de distillation chauffées sont déchargées du rebouilleur 28 par une canalisation 35 et un détendeur 36 dont elles sortent à une pression, par exemple,
20 de 10.10^5 Pa, c'est-à-dire à une pression intermédiaire entre celle de la tour de distillation et la pression atmosphérique, et à une basse température, par exemple de -40°C . Les queues de distillation refroidies et détendues sont ramenées à une température, par exemple d'environ 10°C , qui est
25 comprise entre celle à laquelle elles ont été déchargées du détendeur 36 dans la canalisation 37 et la température ambiante. Ce chauffage est effectué à l'intérieur d'un échangeur de chaleur 38 utilisant la vapeur comprimée circulant dans la canalisation 31 sur laquelle une partie en
30 est prélevée par une canalisation 39 et qui constitue une source de chaleur. Etant donné qu'il est souhaitable que deux courants d'anhydride carbonique condensé quittent, d'une part, l'échangeur de chaleur 28 par la canalisation 40 et, d'autre part, l'échangeur de chaleur 38 par la canalisation
35 41 à la température ou à une température proche de celle de l'extraction, par exemple de 28°C , il peut être nécessaire de monter un réfrigérant 42 dans la canalisation 39 pour évacuer de la chaleur de l'anhydride carbonique avant de le recycler dans la colonne d'extraction.

Les queues de distillation qui sont à une pression et à une température intermédiaires sont transportées par une canalisation 37 dans un séparateur 45 à la sortie duquel le produit ayant subi une évaporation brusque et consistant en anhydride carbonique ne contenant que de très faibles quantités résiduelles d'eau et d'éthanol est prélevé par une canalisation 46 et dirigé dans le réservoir à vapeur 20 dans lequel il est mélangé avec le raffinat ayant subi une vaporisation brusque. L'éthanol, qui constitue le produit liquide, est soutiré du séparateur 45 par une canalisation 47 et ramené à la pression atmosphérique dans un détendeur 48, puis transporté sous forme de liquide par une canalisation 49 dans une tour de séparation 50 de laquelle le résidu d'anhydride carbonique gazeux est déchargé par une canalisation 51 et le produit qui est de l'éthanol est soutiré par une canalisation 52.

Le mélange de vapeurs d'anhydride carbonique dans le réservoir 20 doit être remis en condition lui permettant d'être utilisé en solvant - dans l'exemple particulier, il doit être porté par compression de $10 \cdot 10^5$ à $65 \cdot 10^5$ Pa et envoyé dans la colonne d'extraction 12 à une température de 28°C . La vapeur est donc prélevée par une canalisation 55 qui l'envoie dans un compresseur 56 qui est de préférence à deux étages avec refroidissement intermédiaire. La chaleur de compression est ensuite évacuée de l'anhydride carbonique comprimé dans un ou plusieurs post-réfrigérants 57 et 58 avant d'être transportée par une canalisation 59 dans la canalisation 40 de retour du produit de condensation qui devient la canalisation 13 d'alimentation en fluide d'extraction. Le complément nécessaire d'anhydride carbonique mis en condition de solvant est introduit dans la canalisation d'alimentation 13 par une pompe 60.

Il apparaît clairement d'après la description qui précède de l'invention telle que représentée sur les figures 4 et 5 qu'il est possible de mettre en oeuvre le procédé à l'aide d'une large plage de paramètres opératoires sous réserve que certaines conditions soient satisfaites. Le fluide utilisé pour l'extraction du liquide organique doit

être à une pression et à une température qui en fait un solvant pour le liquide organique devant être extrait. En procédant au choix d'un fluide convenant comme solvant, il est préférable que le coefficient de partage du liquide organique entre le fluide d'extraction et l'eau soit au moins égal à 0,1 pour les conditions utilisées. Le choix des conditions utilisées pour mettre le fluide d'extraction soit à l'état liquide sub-critique, soit à l'état de fluide sur-critique est fonction des propriétés physiques du gaz, de la solubilité de la substance organique liquide dissoute devant être extraite à ces états et de la solubilité du fluide d'extraction, par exemple de l'anhydride carbonique, dans le solvant, par exemple de l'eau, qui est évacué. Donc, le produit d'extraction qui est retiré de la colonne d'extraction 12 peut être un liquide ou un fluide à l'état sur-critique ou un mélange de ceux-ci, le terme utilisé : "fluide" englobant l'une quelconque de ces formes. Il est préférable en général d'adopter les pressions et températures qui s'approchent des limites inférieures des plages de travail possibles en raison des économies qui en résultent, d'une part, dans les frais d'investissement initiaux et, d'autre part, dans les frais d'exploitation.

Etant donné qu'il est nécessaire de maintenir un système à deux phases dans la tour de distillation 27, la pression du produit d'extraction doit être abaissée au-dessous de la pression critique du mélange de gaz d'extraction et de liquide organique avant son introduction dans cette tour. Il est toutefois souhaitable de maintenir la différence entre la pression régnant dans la colonne d'extraction 12 et celle qui règne dans la tour de distillation 27 à une valeur relativement faible afin de minimiser la quantité d'énergie exigée par le système. Cette énergie est essentiellement sous forme du travail de compression nécessaire à remettre le gaz d'extraction à la pression utilisée dans la colonne d'extraction.

La température de la charge de la tour de distillation à son point d'introduction dans cette dernière

est bien entendu déterminée par la chute de pression subie par le produit d'extraction dans le détendeur 26, tandis que la température des queues de distillation doit être maintenue à celle du point d'ébullition du liquide. Bien que la tour de distillation puisse fonctionner dans une certaine plage de températures allant de celle qui est juste inférieure à la température critique de la charge de la tour à celle qui est juste supérieure au point de congélation des queues de distillation, il est préférable de la faire fonctionner à une température aussi proche que possible de celle de l'ambiance dans la mesure dans laquelle les autres paramètres opératoires mentionnés le permettent.

Le point d'ébullition des queues de distillation permet de son côté de déterminer une température ou une plage de températures optimales de la vapeur comprimée circulant dans l'échangeur de chaleur 32 situé dans le rebouilleur 28, cette température permettant de son côté de déterminer le taux optimal de compression du distillat de tête dans le compresseur 30. Il appartient aux spécialistes de la technique d'établir un équilibre entre ce taux de compression ainsi que l'augmentation concomitante de température et la conception ainsi que la complexité de l'échangeur de chaleur monté dans le rebouilleur.

Il faut bien entendu que la température de la vapeur comprimée qui entre dans l'échangeur de chaleur 32 soit supérieure au point d'ébullition des queues de distillation de manière à produire la différence de température nécessaire à provoquer la force d'entraînement pour l'échange de chaleur. Il est préférable que cette différence de température soit suffisante pour permettre d'utiliser des échangeurs de chaleur efficaces mais relativement peu compliqués. Pratiquement la totalité de l'échange de chaleur doit de préférence avoir lieu lors de la condensation de la vapeur dans le rebouilleur pour réaliser le système thermiquement le plus efficace.

Finalement, les pressions intermédiaires adoptées pour les séparateurs 16 et 45 doivent être celles qui établissent un équilibre optimal entre le maximum

possible de la quantité de fluide d'extraction récupérée et le minimum possible exigible de travail de compression devant être utilisé .

5 Dans les procédés actuels de distillation de mélanges formant des azéotropes, le produit dissous résultant peut exiger une distillation azéotropique supplémentaire dans les cas dans lesquels le produit est plus pauvre en substance dissoute que la composition azéotropique. Toutefois, dans le procédé de l'invention, le fluide utilisé
10 en solvant et les conditions dans lesquelles se déroulent les processus peuvent être adoptés de manière que le produit dissous obtenu soit plus riche en substance dissoute que la composition azéotropique correspondante, ce qui permet d'éliminer la phase de distillation azéotropique qui est la
15 plus difficile à réaliser et qui consomme le plus d'énergie et de la remplacer par une distillation classique. Donc, dans certains cas dans lesquels une quantité suffisante de solvant demeure dans le produit organique liquide dissous, il peut être souhaitable de soumettre le produit sous forme liquide
20 qui est retiré par la canalisation 52 à une phase finale de distillation dans un appareil correspondant classique 53. Cette distillation finale facultative exige bien entendu beaucoup moins d'énergie que celle qui serait nécessaire pour effectuer la séparation de la substance liquide organique
25 dissoute et du solvant uniquement par distillation classique suivie d'une distillation aézotropique quelconque qui serait nécessaire.

Il est aussi possible dans le cadre de l'invention de soumettre le produit liquide des queues de distillation
30 déchargé du rebouilleur 28 à une seconde extraction pratiquement à l'aide du même procédé et du même appareil que celui qui a été décrit. Ainsi, comme indiqué en lignes brisées sur les figures 4 et 5, les queues de distillation sous pression qui sont déchargées par la canalisation 35
35 peuvent être dirigées par une canalisation 54' et une pompe 54 dans une seconde colonne d'extraction 12a dans laquelle le fluide d'extraction est introduit par une canalisation 13a et l'anhydride carbonique formant le produit d'extraction est soutiré par une canalisation 25a. Les queues de distillation

soutirées du rebouilleur 28 étant à une pression et une température qui sont légèrement inférieures à celles auxquelles la colonne d'extraction 12a fonctionne, une certaine compression de ces queues de distillation est
5 nécessaire. Il peut aussi être nécessaire de régler la température de la charge résultante comprimée de la colonne d'extraction par un échangeur de chaleur convenable (non représenté). Finalement, dans la mesure où les queues de distillation formant la charge de la colonne d'extraction 12a
10 contiennent une certaine quantité d'anhydride carbonique, la quantité de fluide d'extraction introduite dans cette colonne d'extraction doit être réglée de manière à en tenir compte.

Les différentes pièces des appareillages, soit sont disponibles actuellement, soit peuvent facilement être
15 conçues et réalisées à l'aide des informations disponibles concernant les matériels et les performances des pièces disponibles mentionnées. Il peut être souhaitable pour certaines pièces d'utiliser des modes de réalisation spéciaux ou des variantes des appareillages connus pour obtenir un
20 équilibre optimal de conception de l'ensemble du système. Ainsi, par exemple, il peut être souhaitable d'utiliser une colonne d'extraction à pulsations pour garantir que les petites gouttelettes d'eau qui représentent la phase discontinue soient réellement en suspension dans la totalité
25 du liquide d'extraction pendant la mise en contact et le processus d'extraction.

Pratiquement la totalité des pièces des appareillages - les cuves, canalisations, détendeurs, échangeurs de chaleur, séparateurs, tours de distillation et
30 rebouilleurs - devant fonctionner à des pressions supérieures à celle de l'ambiance, il est préférable de choisir un fluide d'extraction qui soit un gaz ayant une pression critique relativement basse, c'est-à-dire inférieure à environ $100 \cdot 10^5$ Pa. De même, il est préférable
35 d'utiliser des gaz dont les températures critiques sont relativement basses et de préférence ne sont pas très éloignées des températures ambiantes.

La mise en oeuvre du procédé et de l'appareillage de l'invention permet de réduire matériellement la consommation d'énergie nécessaire à la séparation de liquides organiques de leurs mélanges avec de l'eau. Nombreux étant
5 parmi ces liquides organiques ceux produits à des volumes très grands, l'obtention d'une réduction même partielle de l'énergie nécessaire actuellement est hautement souhaitable.

Il apparaît clairement d'après ce qui précède que le but recherché par l'invention est pleinement atteint par
10 le procédé et l'appareillage décrits et il va de soi que cette invention n'a été décrite qu'à titre d'exemple et que différentes modifications peuvent lui être apportées sans sortir de son domaine.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de séparation d'un liquide organique d'un mélange de liquide organique et de solvant, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les phases suivantes consistant :

(a) à mettre en contact un mélange d'une substance organique liquide dissoute et d'un solvant de ladite substance dissoute avec un fluide d'extraction à une pression et une température qui font de ce fluide d'extraction un solvant de ladite substance organique liquide dissoute, mais non dudit solvant, de manière à obtenir un produit d'extraction fluide de ladite substance organique liquide dissoute dans ledit fluide d'extraction et un raffinat se composant dudit solvant et de quantités mineures dudit fluide d'extraction et de ladite substance organique liquide dissoute ;

(b) à séparer ledit produit d'extraction fluide dudit raffinat ;

(c) à abaisser la pression dudit produit d'extraction fluide de manière à obtenir une charge introduite dans une tour de distillation ;

(d) à distiller ladite charge de manière à produire un distillat de tête en phase vapeur et des queues de distillation en phase liquide ;

(e) à recomprimer ledit distillat de tête en phase vapeur de manière à obtenir une vapeur comprimée à température élevée ;

(f) à effectuer un échange de chaleur indirect entre ladite vapeur recomprimée et lesdites queues de distillation de manière à obtenir l'énergie thermique nécessaire à ladite phase de distillation et à produire un condensat liquide de ladite vapeur ;

(g) à récupérer un produit de queue liquide consistant en ladite substance liquide dissoute ; et

(h) à recycler ledit condensat liquide constituant un fluide d'extraction à ladite phase de mise en contact.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit fluide d'extraction est à l'état liquide sub-critique ou à l'état sur-critique.

5 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit fluide d'extraction est de l'anhydride carbonique, de l'éthane ou de l'éthylène et, lorsqu'il s'agit d'anhydride carbonique, ce dernier est à une pression comprise entre environ 30.10^5 et environ 150.10^5 Pa et à une température comprise entre environ 0 et environ 150°C.

10 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite substance organique liquide dissoute est un hydrocarbure oxygéné tel qu'un alcool, un ester, un acide, un aldéhyde, une cétone ou un polyalcool ou plus particulièrement du méthanol, de l'éthanol, de l'iso-
15 propanol, du propanol normal, du phénol, un monomère d'acétate de vinyle, de l'acide acétique, de la méthyléthyl-cétone ou de la glycérine, ladite substance organique liquide dissoute pouvant aussi être une fraction de pétrole, un hydrocarbure léger ou un hydrocarbure aromatique.

20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant est une fraction de pétrole ou de l'eau.

25 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit mélange de substance organique liquide dissoute et de solvant forme un azéotrope et ledit produit de queue liquide est plus riche en ladite substance dissoute que ne le serait ledit azéotrope.

30 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend par ailleurs les phases suivantes consistant essentiellement :

(i) à provoquer la vaporisation brusque dudit fluide d'extraction pour l'éliminer dudit raffinat afin d'obtenir une vapeur de raffinat produite par vaporisation brusque ;

35 (j) à produire la vaporisation brusque de la vapeur résiduelle pour l'éliminer desdites queues de distillation de manière à obtenir des queues de distillation détendues ; et

(k) à séparer le produit liquide organique desdites queues de distillation détendues de manière à récupérer ledit produit de queue liquide et à produire une vapeur créée par vaporisation brusque.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la vaporisation brusque dudit fluide d'extraction afin de l'éliminer dudit raffinat consiste à réduire la pression de ce raffinat pour la mettre à un niveau qui est
10 pression intermédiaire entre celui de ladite phase d'extraction et la pression atmosphérique et à séparer ladite vapeur de raffinat provenant de la vaporisation brusque du raffinat liquide, ladite vapeur de raffinat produite par vaporisation brusque étant maintenue à ladite pression intermédiaire.

15 9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend par ailleurs les phases consistant à retirer une partie de ladite vapeur recomprimée de manière à en former un courant soutiré avant d'effectuer l'échange indirect de chaleur entre ladite vapeur recomprimée et
20 lesdites queues de distillation et à effectuer ledit échange indirect de chaleur entre ledit courant soutiré et lesdites queues de distillation détendues avant de séparer ledit produit liquide organique desdites queues de distillation détendues.

25 10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend par ailleurs les phases consistant à recomprimer lesdites vapeurs produites par vaporisation brusque auxdites phases (i) et (k) pour faire du mélange fluide résultant un solvant de ladite substance organique liquide dissoute, à réunir ledit fluide résultant
30 avec ledit condensat liquide de ladite vapeur provenant de la phase (f) et à recycler lesdits fluides réunis qui sont utilisés en fluide d'extraction à ladite phase de mise en contact.

35 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend par ailleurs la phase consistant à régler la température dudit mélange de fluides avant de le réunir avec ledit condensat liquide.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend la phase consistant à ajouter un complément de fluide d'extraction auxdits fluides réunis avant ladite phase de recyclage.

5 13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend par ailleurs les phases consistant à produire une énergie mécanique lors de la réduction de ladite pression à la phase (c) et à utiliser ladite énergie mécanique pour recomprimer ledit distillat de
10 tête en phase vapeur à la phase (e) ou pour recomprimer lesdites vapeurs produites par vaporisation brusque aux phases (i) et (k).

14. Procédé de séparation d'un hydrocarbure oxygéné liquide d'un mélange aqueux, caractérisé en ce qu'il
15 comprend les phases consistant essentiellement :

(a) à mettre en contact un mélange d'un hydrocarbure oxygéné liquide, tel qu'un alcool, un ester, un acide, un aldéhyde, une cétone ou un polyalcool, et d'eau avec de l'anhydride carbonique à l'état fluide mis en
20 condition d'être utilisé en solvant, ladite mise en contact étant effectuée à une pression comprise entre environ $30 \cdot 10^5$ et environ $150 \cdot 10^5$ Pa et à une température comprise entre environ 0 et environ 150°C , de manière à obtenir de l'anhydride carbonique sous forme d'un fluide d'extraction
25 dudit hydrocarbure oxygéné liquide et un raffinat se composant d'eau et de quantités mineures dudit anhydride carbonique et de l'hydrocarbure oxygéné liquide ;

(b) à séparer le produit d'extraction fluide consistant en anhydride carbonique dudit raffinat ;

30 (c) à abaisser la pression dudit produit d'extraction fluide consistant en anhydride carbonique à une valeur comprise entre environ $30 \cdot 10^5$ et environ $80 \cdot 10^5$ Pa de manière à produire une charge à deux phases d'une tour de distillation à une température comprise entre environ
35 -40°C et environ 31°C ;

(d) à distiller ladite charge de manière à produire un distillat de tête se composant essentiellement de la totalité de l'anhydride carbonique en phase vapeur, ainsi que des queues de distillation ;

(e) à recomprimer ledit anhydride carbonique en phase vapeur de la phase (d) de manière à obtenir de l'anhydride carbonique recomprimé qui est à une pression sensiblement équivalente à celle dudit anhydride carbonique mis en condition d'être utilisé en solvant à la phase (a) et à une température supérieure au point d'ébullition desdites queues de distillation ;

(f) à effectuer un échange indirect de chaleur entre ledit anhydride carbonique recomprimé et lesdites queues de distillation de manière à apporter l'énergie thermique nécessaire à ladite phase de distillation et à produire un condensat liquide d'anhydride carbonique ;

(g) à récupérer le produit formé desdites queues liquides et contenant ledit hydrocarbure oxygéné ; et

(h) à recycler ledit condensat liquide constitué d'anhydride carbonique à la phase (a) dans laquelle il constitue ledit anhydride carbonique mis en condition d'être utilisé en solvant.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit mélange aqueux forme un azéotrope et ledit produit liquide de queue est plus riche en ledit hydrocarbure oxygéné que ne le serait ledit azéotrope.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 et 14, caractérisé en ce qu'il comprend les phases consistant à produire de l'énergie mécanique lors de la réduction de ladite pression à la phase (c) et à utiliser cette énergie mécanique pour recomprimer ledit distillat de tête en phase vapeur, notamment ladite vapeur d'anhydride carbonique à la phase (e).

17. Procédé selon l'une des revendications 1 et 14, caractérisé en ce qu'il consiste par ailleurs à soumettre ledit produit de queue liquide à un processus se composant desdites phases (a) à (h).

18. Procédé selon l'une des revendications 1 et 14, caractérisé en ce qu'il comprend de plus la phase consistant à soumettre ledit produit de queue liquide à une autre distillation afin d'en éliminer le solvant résiduel, notamment l'eau résiduelle.

19. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend de plus les phases consistant :

5 (i) à produire la vaporisation brusque dudit anhydride carbonique pour le séparer dudit raffinat afin d'obtenir un raffinat se composant d'anhydride carbonique en phase vapeur produit par vaporisation brusque ;

10 (j) à produire la vaporisation brusque de l'anhydride carbonique résiduel pour l'extraire desdites queues de distillation de manière à produire des queues de distillation détendues ;

15 (k) à séparer le produit liquide se composant d'hydrocarbure oxygéné desdites queues de distillation détendues et à produire une vapeur d'anhydride carbonique obtenue par vaporisation brusque ;

(l) à réunir lesdites vapeurs d'anhydride carbonique obtenues par vaporisation brusque aux phases (i) et (k) ;

20 (m) à transformer lesdites vapeurs réunies, obtenues par vaporisation brusque, en fluide se composant d'anhydride carbonique mis en condition d'être utilisé en solvant ; et

25 (n) à réunir ledit fluide se composant d'anhydride carbonique et obtenu à la phase (m) avec ledit condensat fluide d'anhydride carbonique provenant de la phase (f).

30 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit fluide consistant en anhydride carbonique mis en condition d'être utilisé en solvant est à une pression d'environ $65 \cdot 10^5$ Pa et à une température de 28°C à la phase (a) ; lesdites vapeurs d'anhydride carbonique obtenues par vaporisation brusque sont à une pression d'environ $10 \cdot 10^5$ Pa ; et ladite charge de distillation de la phase (c) est à une pression d'environ $50 \cdot 10^5$ Pa et à une
35 température d'environ 15°C .

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comprend par ailleurs les phases consistant à retirer une partie de l'anhydride carbonique

recomprimé provenant de la phase (e) sous forme d'un courant soutiré avant la phase (f) et à effectuer un échange indirect de chaleur entre ledit courant soutiré et lesdites queues de distillation détendues avant ladite séparation effectuée à la phase (k).

22. Procédé selon l'une des revendications 9 et 21, caractérisé en ce qu'il comprend la phase consistant à régler l'enthalpie dudit courant soutiré avant d'effectuer l'échange de chaleur indirect ou sans contact entre ce courant et lesdites queues de distillation détendues.

23. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend la phase consistant à distiller ledit produit de queue liquide afin d'éliminer l'eau résiduelle.

24. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend la phase consistant à soumettre ledit produit de queue liquide au processus des phases (a) à (g) afin d'obtenir un produit de queue liquide raffiné.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'il comprend la phase de distillation dudit produit de queue liquide raffiné.

26. Appareillage de séparation d'un liquide organique d'un mélange de liquide organique et de solvant, caractérisé en ce qu'il comprend en combinaison :

(a) une cuve sous pression (12) de mise en contact d'un mélange d'une substance organique liquide dissoute et d'un solvant de ladite substance dissoute avec un fluide d'extraction sous pression qui est un solvant pour ladite substance organique liquide dissoute, mais non pas pour ledit solvant, de manière à produire un produit d'extraction fluide de ladite substance organique liquide dissoute et un raffinat se composant du solvant et de quantités mineures dudit fluide d'extraction et de ladite substance organique liquide dissoute ;

(b) une tour de distillation (27) capable d'effectuer la séparation d'une charge de distillation en une fraction de tête en phase vapeur et une fraction de queue en

phase liquide, ladite tour étant combinée avec un rebouilleur (28) renfermant un échangeur de chaleur (32) dans lequel circule un fluide de transfert de chaleur qui est en relation indirecte d'échange de chaleur avec ladite fraction de queue

5 liquide ;

(c) un premier détendeur (26) ;

(d) une première canalisation sous pression (25) dans laquelle est monté ledit premier détendeur (26) et qui est destinée à transporter ledit produit d'extraction fluide sous une pression réduite et constituant une charge en deux phases de la tour de distillation de ladite cuve sous pression (12) vers ladite tour de distillation (27) ;

(e) un compresseur de vapeur (30) ;

(f) une seconde canalisation sous pression (29, 31) sur laquelle est monté ledit compresseur de vapeur (30) et qui est destinée à transporter ladite fraction de tête en phase vapeur vers ledit compresseur (30) et la vapeur recomprimée par ce dernier vers ledit échangeur de chaleur (32) ;

20 (g) un second détendeur (36) ;

(h) un séparateur (45) ;

(i) une troisième canalisation sous pression (35, 37) sur laquelle est monté ledit second détendeur (36) et qui est destinée à transporter lesdites queues de distillation dudit rebouilleur (28) vers ledit second détendeur (36) et ces queues de distillation détendues par ce dernier vers ledit séparateur (45) ; et

(j) un dispositif de récupération des queues de distillation dudit séparateur sous forme de produit consistant en ladite substance organique liquide dissoute.

30 27. Appareillage selon la revendication 26, caractérisé en ce que ledit premier détendeur (26) consiste en un générateur d'énergie, ce dernier pouvant avantageusement être relié mécaniquement audit compresseur de vapeur (30) de manière à lui apporter une force motrice.

35 28. Appareillage selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif (50) de distillation dudit produit consistant en ladite substance

organique liquide dissoute afin d'en évacuer le solvant résiduel.

29. Appareillage selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il comprend par ailleurs :

- 5 (k) un troisième détendeur (15) destiné à abaisser la pression dudit raffinat à un niveau intermédiaire compris entre la pression régnant dans ladite cuve sous pression (12) et la pression ambiante afin de produire un raffinat en phase vapeur obtenu par vaporisation brusque et
10 un raffinat liquide ;
- (l) un séparateur (16) dudit raffinat en phase vapeur obtenu par vaporisation brusque et dudit raffinat liquide ;
- (m) une quatrième canalisation (14) sur laquelle
15 est monté ledit troisième détendeur (15) et destinée à mettre en communication ladite cuve sous pression (12) et ledit séparateur de raffinat (16) ;
- (n) un collecteur (20) de vapeur obtenue par vaporisation brusque qui communique avec ledit séparateur de
20 raffinat (16) ;
- (o) une cinquième canalisation sous pression (19) destinée à transporter le produit en phase vapeur, obtenu par vaporisation brusque, dudit séparateur (16) audit collecteur de vapeur (20) ;
- 25 (p) une sixième canalisation sous pression (13) destinée à transporter le condensat fluide dudit échangeur de chaleur (32) vers ladite cuve sous pression (12) ;
- (q) un dispositif (46) de transport dudit solvant en phase vapeur, obtenu par vaporisation brusque, dudit
30 dispositif (45) de récupération des queues de distillation vers ledit collecteur de vapeur (20) ;
- (r) un compresseur (56) du solvant en phase vapeur obtenu par vaporisation brusque ; et
- (s) une septième canalisation sous pression (55,
35 59) sur laquelle est monté ledit compresseur (56) de vapeur de solvant et destinée à transporter la vapeur provenant dudit collecteur (20) vers ledit compresseur (56) et le fluide d'extraction mis sous pression par ce dernier dans ladite sixième canalisation sous pression (13).

30. Appareillage selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'il comprend une huitième canalisation sous pression (39) qui raccorde lesdites seconde (31) et troisième (35) canalisations sous pression et sur laquelle
5 est monté un échangeur de chaleur supplémentaire (38) destiné à effectuer un échange de chaleur entre ledit courant soutiré de vapeur recomprimée et lesdites queues de distillation détendues, un dispositif de réglage de l'enthalpie dudit courant soutiré avant son entrée dans ledit échangeur
10 supplémentaire de chaleur (38) étant de préférence monté sur ladite huitième canalisation sous pression (39).

31. Appareillage selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'il comprend des échangeurs de chaleur (57, 58) destinés à régler la température dudit fluide
15 d'extraction sous pression dans ladite septième canalisation sous pression (55, 59).

32. Appareillage selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'il comprend des éléments (60) d'introduction d'un complément de fluide d'extraction sous
20 pression dans ladite sixième canalisation sous pression (13).

33. Appareillage selon la revendication 29, caractérisé en ce que ledit séparateur (45) est combiné avec un autre dispositif de séparation (50), une canalisation (47, 49), sur laquelle est monté un quatrième
25 détendeur (48), étant destinée à raccorder ledit séparateur (45) audit autre dispositif de séparation (50) et des éléments de soutirage (52) étant destinés à extraire le produit liquide organique final séparé dudit autre dispositif de séparation (50).

34. Appareillage selon la revendication 33, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif de distillation (53) et des éléments de transport dudit produit organique liquide final séparé dudit autre dispositif de
30 séparation (50) vers ledit dispositif de distillation (53).

35. Appareillage selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'il comprend un cinquième détendeur (18) destiné à abaisser la pression dudit raffinat liquide provenant dudit séparateur de raffinat (16) pour la ramener à la pression atmosphérique.

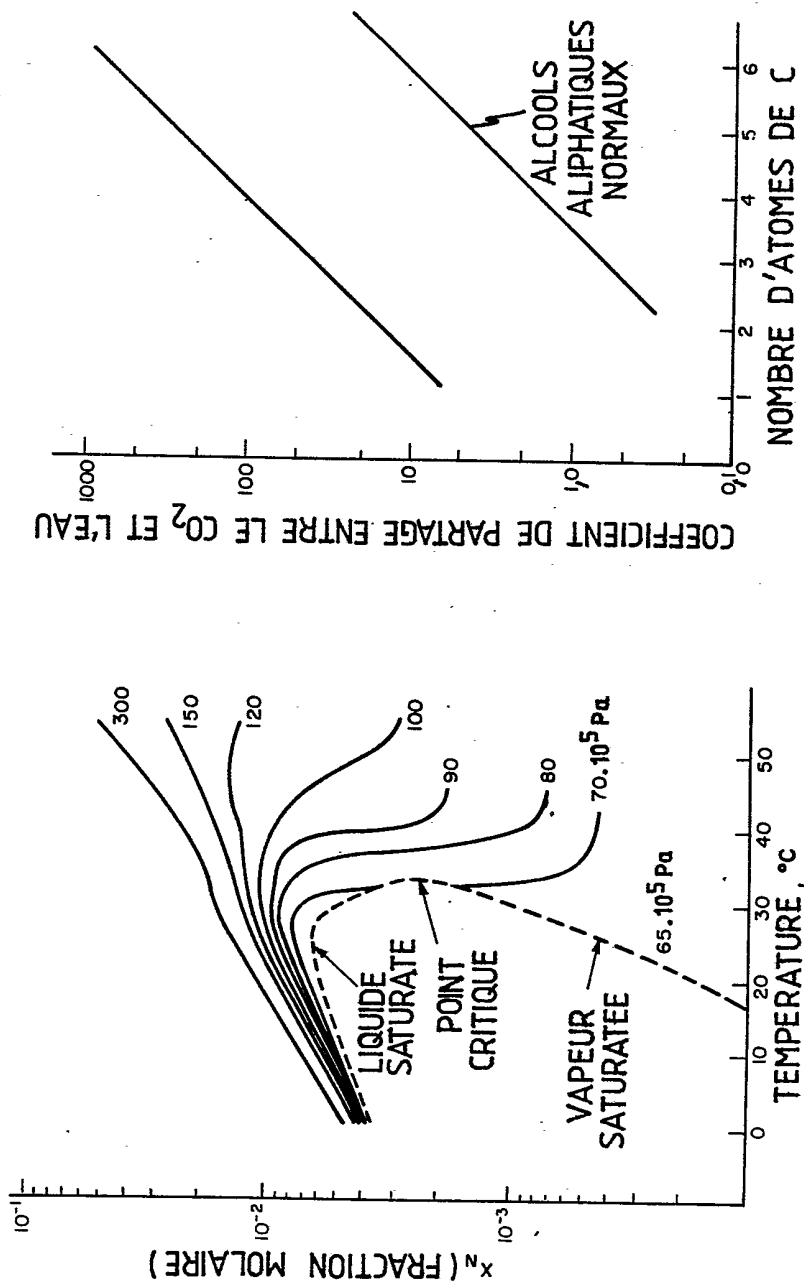


Fig. 2

Fig. 1

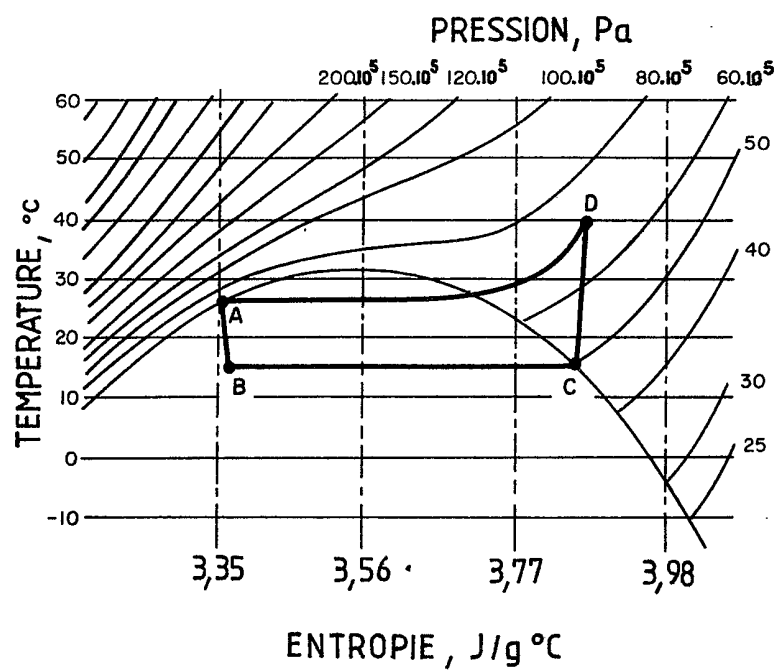


Fig. 3

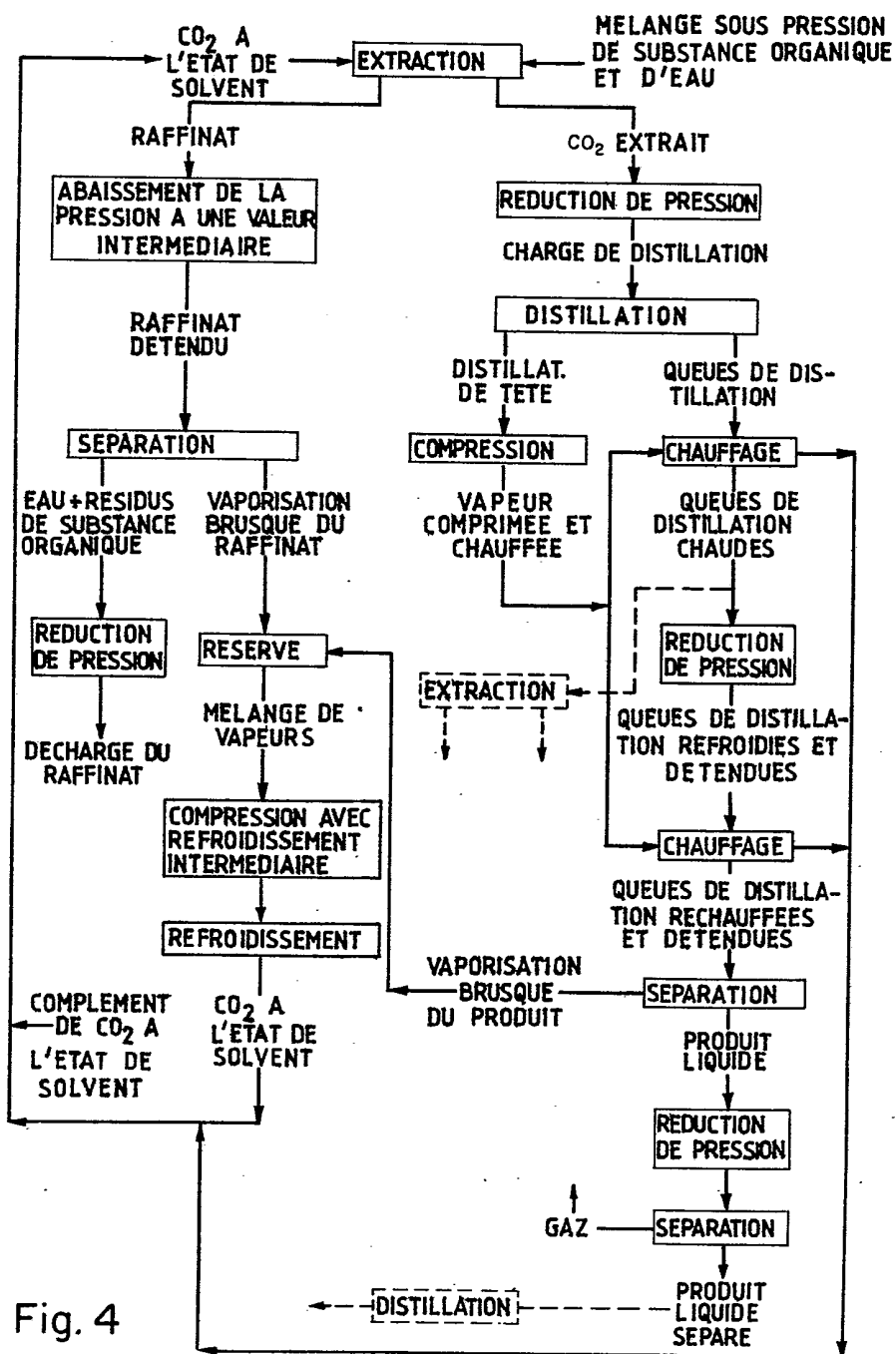


Fig. 4

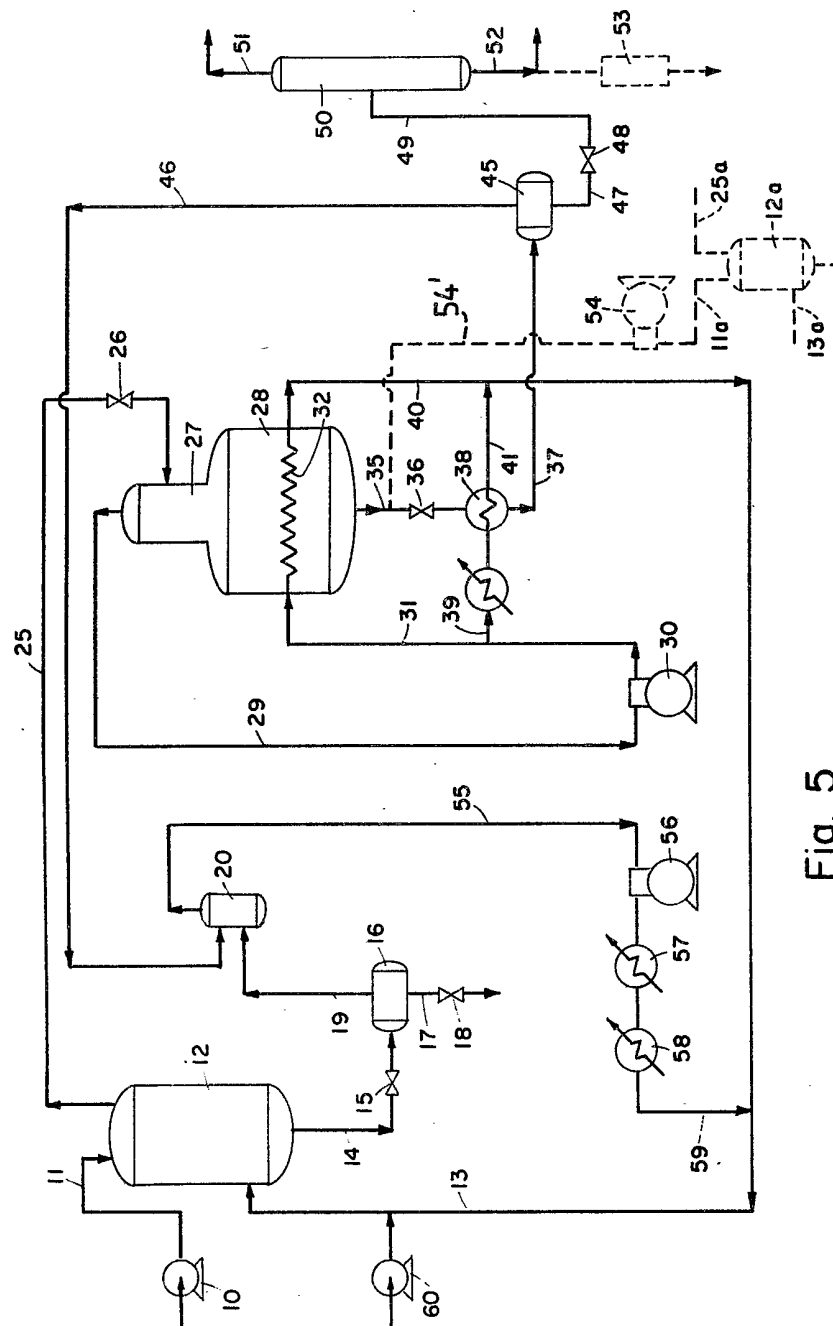


Fig. 5