(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 553 771**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 16615**

(51) Int Cl⁴ : C 07 D 301/32, 303/04; B 01 D 5/00.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 19 octobre 1983.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 17 du 26 avril 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *SOCIETE ATOCHEM.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Henry Neel et Francis Delannoy.

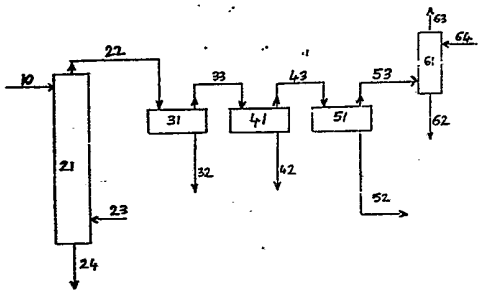
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Jean Leboulenger.

(54) Procédé et dispositif pour concentrer des solutions aqueuses d'oxyde d'éthylène.

(57) L'invention concerne un procédé pour concentrer des solutions aqueuses d'oxyde d'éthylène et un dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé.

Le procédé selon l'invention dans lequel on soumet d'abord la solution à concentrer à un entraînement à la vapeur d'eau 23 dans une colonne de distillation 21, est caractérisé en ce que le courant gazeux 22 sortant en tête de ladite colonne est ensuite condensé progressivement dans deux ou trois échangeurs de chaleur disposés en série 31, 41 et 51, la pression absolue de la colonne de distillation et des échangeurs étant comprise entre 1,5 et 6 bars et la température de la source froide du dernier échangeur 51 étant comprise entre 5 °C et une température maximale inférieure de 5 °C à celle de condensation de l'oxyde d'éthylène pur à la pression considérée.



FR 2 553 771 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne la fabrication de l'oxyde d'éthylène. Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour concentrer des solutions aqueuses d'oxyde d'éthylène telles que, par exemple, celles obtenues par absorption à l'eau de l'oxyde d'éthylène pour le séparer du mélange réactionnel de synthèse.

A l'échelle industrielle, l'oxyde d'éthylène est généralement préparé par oxydation en phase gazeuse de l'éthylène par l'oxygène en présence d'un catalyseur à base d'argent. L'oxyde d'éthylène étant très dilué dans le mélange gazeux issu de la réaction d'oxydation, ce mélange doit être ultérieurement soumis à divers traitements (absorptions, distillations, flash, etc...) pour obtenir l'oxyde d'éthylène pur (voir par exemple les brevets FR 1343492, FR 2305436 et US 3904656).

Dans la pratique, l'isolement de l'oxyde d'éthylène du mélange gazeux issu de la synthèse se fait en plusieurs étapes comprenant :

(a) une absorption à l'eau : on met en contact le mélange gazeux avec de l'eau dans une colonne comprenant plusieurs étages théoriques ou dispositifs de contact gaz-liquide. On obtient de cette façon une solution aqueuse contenant environ 2,5 % en poids d'oxyde d'éthylène, ainsi que des gaz dissous (CO_2, CH_4, C_2H_4, azote, argon,...) et autres impuretés (principalement formaldéhyde et acétaldéhyde).

(b) une désorption : la solution aqueuse ci-dessus est "strippée" dans une colonne de distillation, munie ou non d'une section d'enrichissement. On obtient en pied un courant

aqueux ne contenant plus d'oxyde d'éthylène et en tête un mélange d'oxyde d'éthylène, de vapeur d'eau et des gaz dissous et autres impuretés initialement présents dans la solution aqueuse d'oxyde d'éthylène. Ce courant gazeux a une teneur en oxyde d'éthylène d'environ 30 à 60 % en poids.

(c) une réabsorption : Le courant gazeux précédent est refroidi, puis mis en contact avec de l'eau pour réabsorber l'oxyde d'éthylène. La plus grande partie des gaz dissous n'est pas réabsorbée dans l'eau et est facilement séparée sous forme de courant gazeux. On obtient une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène dont la concentration est comprise entre 5 et 15 % en poids.

(d) Une distillation de cette solution pour obtenir l'oxyde d'éthylène pur.

Il est évident que l'énergie à fournir pour séparer les deux constituants de cette solution est d'autant plus grande que la teneur en oxyde d'éthylène est faible. Il est donc dommage, alors que le mélange gazeux issu de l'étape (b) contient environ 30 à 60 % en poids d'oxyde d'éthylène, de rajouter de l'eau pour le réabsorber et donc dépenser ensuite une énergie considérable pour séparer cette eau de l'oxyde d'éthylène.

La présente invention a donc pour but de pallier cet inconvénient de la technique antérieure et, plus spécialement, de passer du courant gazeux contenant environ 30 à 60 % d'oxyde d'éthylène en poids à une solution aqueuse contenant au moins 95 % en poids d'oxyde d'éthylène et généralement plus de 97 %.

Conformément à la présente invention, on parvient à ce

résultat en condensant progressivement le courant gazeux issu de l'étape (b) dans deux ou, de préférence, trois échangeurs de chaleur disposés en série.

La figure 1 sur laquelle, par souci de simplification et de clarté, on n'a pas représenté les parties accessoires telles que pompes, vannes, etc..., est un schéma d'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé préféré selon l'invention. Ce dispositif comprend essentiellement et successivement une colonne de distillation 21, trois échangeurs 31, 41 et 51, et une colonne d'absorption 61.

La colonne 21 est une colonne de distillation conventionnelle comportant plusieurs étages théoriques ou dispositifs de contact gaz-liquide et est munie ou non d'une section d'enrichissement. Dans la partie supérieure de cette colonne 21, on introduit comme courant 10 une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène très diluée contenant éventuellement des gaz dissous (en général moins de 0,25 % en poids) et autres impuretés.En 24, on obtient un courant aqueux débarrassé de l'oxyde d'éthylène, des gaz dissous et des impuretés. En 22, on obtient un mélange d'oxyde d'éthylène (environ 30 à 60 % en poids) et de vapeur d'eau, ainsi que la majeure partie des gaz dissous et des impuretés éventuellement présents dans le courant 10. L'énergie de séparation est fournie par une injection de vapeur 23 en pied de la colonne 21, ou par un rebouilleur alimenté par une source chaude quelconque. La colonne 21 fonctionne de façon classique et conventionnelle.

Le courant gazeux 22 est ensuite condensé dans trois

échangeurs disposés en série. Les deux premiers (31 et 41) réalisent une condensation partielle et le troisième (51) une condensation totale de l'oxyde d'éthylène. On recueille en 52 une phase liquide contenant plus de 95 % en poids d'oxyde d'éthylène, un peu d'eau, une petite partie du CO_2 dissous dans le courant 10 et quelques impuretés (principalement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde). En 53, on recueille une phase gazeuse formée de la majeure partie des gaz dissous et une faible partie des impuretés contenues dans 10, mélangées à des vapeurs d'oxyde et d'eau. Ce courant 53 est lavé dans une colonne d'absorption 61 possédant quelques étages théoriques ou dispositifs de contact gaz-liquide, par un courant d'eau 64 pour récupérer en 62 une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène et en 63 une partie des gaz dissous dans 10.

La colonne 21 ainsi que ses dispositifs de contact gaz-liquide et les échangeurs 31, 41 et 51 sont dimensionnés selon les règles de l'art. La pression de la colonne 21 et des échangeurs 31, 41 et 51 est la même aux pertes de charges près, dues à la circulation des fluides dans les appareils 21, 31, 41 et 51 et leurs tuyauteries. La pression absolue de l'ensemble est maintenue entre 1,5 et 6 bars, avantageusement entre 1,6 et 4 bars et de préférence entre 1,9 et 3 bars. On règle la température de la source froide de l'échangeur 51 entre 5°C et une température maximale inférieure de 5 °C à celle de condensation de l'oxyde d'éthylène pur à la pression considérée. Cette source froide peut être de l'air selon les conditions climatiques du lieu de fonctionnement de l'échangeur, ou plus

souvent de l'eau de refroidissement.

Le courant 22 dont la température est généralement comprise entre 90 et 150°C, est condensé partiellement dans l'échangeur 31 de telle sorte que la phase liquide 32 ne contienne pas plus de 12 % de l'oxyde d'éthylène contenu dans le courant 22. On obtient facilement ce réglage en agissant sur la source froide de l'échangeur 31. La source froide peut être par exemple de l'eau de refroidissement entre 10 et 40°C.

L'échangeur 41 est utilisé comme condenseur partiel pour récupérer, dans la phase gazeuse de sortie 43, le majeure partie de l'oxyde d'éthylène introduit par le courant 33, tout en maintenant dans cette phase 43 une quantité d'eau inférieure à 5 % par rapport au poids d'oxyde d'éthylène. On règle ces proportions en agissant sur la source froide de l'échangeur 41. Pour trouver le réglage de température, on commence à condenser à une température légèrement inférieure à celle du courant 33, puis, tout en mesurant les quantités d'eau et d'oxyde d'éthylène dans les phases 42 et 43, on abaisse progressivement cette température jusqu'à l'obtention de la concentration voulue en oxyde d'éthylène dans la phase gazeuse 43. La source froide de l'échangeur 41 peut être par exemple de l'eau de refroidissement entre 10 et 40°C.

Le courant 43 est condensé dans l'échangeur 51. En 53, on recueille la majeure partie des gaz éventuellement dissous dans le courant 10 et une faible partie des impuretés du courant 10 mélangées à des vapeurs d'oxyde et d'eau. En 52, on recueille presque tout l'oxyde d'éthylène du courant 43 (sauf la

faible part éventuellement entraînée dans lecourant 53), de l'eau, quelques impuretés et une petite partie du CO_2 initialement dissous dans le courant 10.

Le courant 52 qui contient plus de 95 % en poids d'oxyde d'éthylène, et en général plus de 97 %, peut être utilisé tel quel ou, selon sa destination finale, être purifié si on le désire.

Le courant 53 est lavé dans la colonne d'absorption 61 par de l'eau (courant64) prise entre 5 et 50°C. On peut remplacer l'eau par une solution aqueuse de glycol disponible dans le procédé. La colonne 61 fonctionne de façon conventionnelle, le débit du courant 64 étant choisi en fonction du nombre d'étages théoriques ou de dispositifs de contact gaz-liquide de la colonne. En général, le courant 53 représente moins de 5 % en poids, le plus souvent moins de 1 %, du courant 10 ; il suffit de trois à dix étages théoriques pour récupérer la majeure partie de l'oxyde d'éthylène du courant 53. On recueille un gaz 63 contenant la majeure partie des gaz dissous dans le courant 10 et un peu de vapeur d'eau. Après compression, ce gaz qui contient une proportion importante d'éthylène peut être renvoyé dans la zone réactionnelle. On recueille d'autre part un liquide 62 consistant en une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène qu'on peut mélanger avec les courants 32 et 42. Ce mélange peut être traité thermiquement pour faire du glycol ou distillé pour préparer de l'oxyde d'éthylène pur ou encore remélangé au courant 10 si on ne s'intéresse qu'à la production d'oxyde d'éthylène concentré (52). Le courant 24 peut, après refroidis-

sement, être utilisé pour absorber l'oxyde d'éthylène (étape a) et revenir dans la colonne 21 comme courant 10.

L'échangeur 31 peut éventuellement être supprimé. Dans ce cas le fonctionnement reste le même à l'exception du réglage de la source froide de l'échangeur 41. On règle cette source froide de façon à recueillir dans la phase gazeuse 43 la majeure partie de l'oxyde d'éthylène du courant 22, en veillant cependant à ce que la quantité d'eau dans la phase 43 reste inférieure à 5 % du poids d'oxyded'éthylène. Pour régler la température de la phase 43, on opère comme indiqué précédemment, mais en se basant sur la température du courant 22 au lieu de celle du courant 33.

Les tableaux I à VI suivants résument les conditions opératoires et les résultats obtenus dans six exemples illustrant l'invention, sans la limiter. Les signes ⁎ et ≃ ont les significations suivantes :

≃ : environ

⁎ : traces

Les numéros des courants matière correspondent à ceux de la figure 1. Dans les bilans on n'a pas indiqué les impuretés (telles que formaldéhyde et acétaldéhyde) qui sont à l'état de traces et suivent le même chemin que l'oxyde d'éthylène.

Les exemples 1, 2 et 3 correspondant respectivement aux tableaux I, II et III ont été réalisés dans les mêmes conditions de pression (2,7 à 2,5 bars) à partir de solutions aqueuses d'oxyde d'éthylène contenant des quantités décroissantes de gaz dissous.

L'exemple 4 (tableau IV) a été réalisé à partir de la même solution aqueuse d'oxyde d'éthylène qu'à l'exemple 1, mais en opérant à une pression plus élevée (3,45 à 3,25 bars).

L'exemple 5 reproduit l'exemple 3, mais en opérant à une pression beaucoup plus faible (2 à 1,8 bars). L'examen des résultats indiqués sur le tableau V montre, en comparaison avec ceux de l'exemple 4, qu'on obtient des débits 52 et 53 semblables bien qu'en travaillant à une pression presque moitié moins élevée.

L'exemple 6 (tableau VI) illustre l'emploi de seulement deux échangeurs (41 et 51).

TABLEAU I

COURANT N°-	10	22	32	33	42	43	52	53
Pression absolue (bars)	2,7	2,7	2,6	2,6	2,54	2,54	2,5	2,5
Température (°C)	108	114	75	75	42	42	25	25
Débit (kg/h)	1900	88,54	36,54	52	4,36	47,6	34,2	13,4
Composition (% en pds)								
Oxyde d'éthylène	2,6	54,67	11,14	85,26	35,29	89,84	97,47	70,3
Eau	92	40,43	88,71	6,51	64,7	1,19	1,57	0,21
Ethylène Glycol	5,2	0,05	0,13	*	*	*	*	*
CO_2	0,17	3,73	*	6,34	0,013	6,9	0,79	22,6
C_2H_4	0,032	0,69	*	1,18	*	1,3	0,16	4,2
N_2, CH_4, Argon ...	0,019	0,43	*	0,71	*	0,77	*	2,67

2553771

TABLEAU II

COURANT N°-	10	22	32	33	42	43	52	53
Pression absolue bars.	2,7	2,7	2,6	2,6	2,54	2,54	2,5	2,5
Température (°C)	108	115	75	75	42	42	25	25
Débit (kg/h)	1900	83,64	35	48,65	4,32	44,32	41,5	2,8
Composition (% en poids)								
Oxyde d'éthylène	2,6	57,88	12,04	90,84	39,52	95,85	97,7	68,79
Eau	91,9	40,47	87,8	6,42	60,46	1,15	1,22	0,17
Ethylène glycol	5,43	0,06	0,13	*	*	*	*	*
CO_2	0,065	1,47	*	2,53	*	2,77	1,01	28,43
C_2H_4	0,003	0,067	*	0,115	*	0,12	0,05	1,26
N_2, CH_4, Argon	0,002	0,048	*	0,08	*	0,09	*	1,34

2553771

TABLEAU III

COURANT N°-	10	22	32	33	42	43	52	53
Pression absolue (bars)	2,7	2,7	2,6	2,6	2,54	2,54	2,5	
Température (°C)	108	115	75	75	42	42	25	
Débit (kg/h)	1900	78,2	33,9	44,3	4,04	40,25	40,3	≃ 0
Composition (% en poids)								
Oxyde d'éthylène	≃ 2,5	57,97	12,31	92,93	40,9	98,15	98,15	
Eau	92,25	41,61	87,55	6,43	59,1	1,15	1,15	
Ethylène glycol	5,24	0,05	0,13	*	*	*		
CO_2	0,0016	0,039	*	0,07	*	0,076	0,076	
C_2H_4	0,013	0,32	*	0,56	*	0,62	0,62	
N_2, CH_4, Argon	*	*	*	*	*	*	*	

2553771

TABLEAU IV

COURANT N°-	10	22	32	33	42	43	52	53
Pression absolue (bars)	3,45	3,45	3,35	3,35	3,29	3,29	3,25	3,25
Température (° C)	108	119	75	75	42	42	25	25
Débit (kg/h)	1900	79,74	29	50,72	5,33	45,4	37,36	8,04
Composition (% en poids)								
Oxyde d'éthylène	2,6	60,71	15,26	86,7	60,83	89,75	97,2	55,16
Eau	92	33,87	84,6	4,86	39,15	0,83	0,99	0,11
Éthylène glycol	5,2	0,05	0,133	*	*	*	*	*
CO_2	0,17	4,13	*	6,5	0,015	7,26	1,5	34,01
C_2H_4	0,032	0,77	*	1,21	*	1,35	0,296	6,27
N_2, CH_4, Argon	0,019	0,45	*	0,71	*	0,8	*	4,42

2553771

TABLEAU V

COURANT N°-	10	22	32	33	42	43	52	53
Pression absolue (bars)	2	2	1,9	1,9	1,84	1,84	1,8	1,8
Température (°C)	108	110	75	75	42	42	25	25
Débit (kg/h)	1900	97,49	51,9	45,58	4,76	40,81	33,78	7,04
Composition (% en poids)								
Oxyde d'éthylène	2,5	46,5	8,23	90,1	25,72	97,6	97,9	96,15
Eau	92,25	53,14	91,64	9,3	74,27	1,71	1,99	0,35
Ethylène glycol	5,24	0,069	0,129	*	*	*	*	*
CO_2	0,0016	0,031	*	0,067	*	0,075	0,01	0,39
C_2H_4	0,013	0,25	*	0,54	*	0,61	0,091	3,11
N_2, CH_4, Argon	*	*	*	*	*	*	*	*

2553771

TABLEAU VI

COURANT N°-	10	22	32	33	42	43	52	53
Pression absolue (bars)	2,7	2,7			2,54	2,54	2,5	2,5
Température (°C)	108	115			42	42	25	25
Débit (kg/h)	1900	83,64			54,57	29,07	25,71	3,37
Composition (% en poids)								
Oxyde d'éthylène	2,6	57,88			38,5	94,28	97,63	68,71
Eau	91,9	40,47			61,41	1,16	1,28	0,17
Éthylène glycol	5,43	0,057			0,087	*	*	*
CO_2	0,064	1,47			*	4,22	1,02	28,64
C_2H_4	0,003	0,067			*	0,193	0,05	1,28
N_2, CH_4, Argon	0,002	0,049			*	0,14	*	1,2

REVENDICATIONS

1. Procédé de concentration d'une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène contenant éventuellement des gaz dissous et autres impuretés, dans lequel on soumet d'abord cette solution à un entraînement à la vapeur d'eau dans une colonne de distillation et récupère ensuite l'oxyde d'éthylène contenu dans le courant gazeux sortant en tête de ladite colonne, caractérisé en ce que l'on condense progressivement le dit courant gazeux dans deux ou trois échangeurs de chaleur disposés en série, la pression absolue de la colonne de distillation et des échangeurs étant comprise entre 1,5 et 6 bars et la température de la source froide du dernier échangeur étant comprise entre 5°C et une température maximale inférieure de 5°C à celle de condensation de l'oxyde d'éthylène pur à la pression considérée.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on utilise trois échangeurs de chaleur, caractérisé en ce que l'on règle la température de la source froide des premier et second échangeurs de telle sorte que la phase liquide sortant du premier échangeur ne contienne pas plus de 12 % de l'oxyde d'éthylène contenu dans le courant gazeux entrant dans cet échangeur et que la proportion d'eau contenue dans le courant gazeux sortant du deuxième échangeur soit inférieure à 5 % par rapport au poids d'oxyde d'éthylène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le courant gazeux sortant éventuellement du dernier échan-

geur est réabsorbé par de l'eau ou une solution aqueuse de glycol.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les phases liquides fournies par le ou les échangeurs intermédiaires et éventuellement par la colonne d'absorption suivant le dernier échangeur sont remélangées avec la solution aqueuse d'oxyde d'éthylène entrant dans la colonne de distillation.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la phase gazeuse sortant de la colonne d'absorption suivant le dernier échangeur est renvoyée dans le réacteur de synthèse d'oxyde d'éthylène.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la pression absolue de la colonne de distillation et des échangeurs en série est comprise entre 1,6 et 4 bars.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la pression absolue est comprise entre 1,9 et 3 bars.

8. Dispositif pour la réalisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une colonne de distillation, deux ou trois échangeurs de chaleur disposés en série et, éventuellement, une colonne d'absorption, ces appareils étant reliés entre eux par des moyens connus de telle sorte que le courant gazeux sortant en tête de la colonne de distillation circule successivement dans les échangeurs et que le courant gazeux sortant éventuellement du dernier échangeur soit introduit en bas de la colonne d'absorption.

Pl. Unique

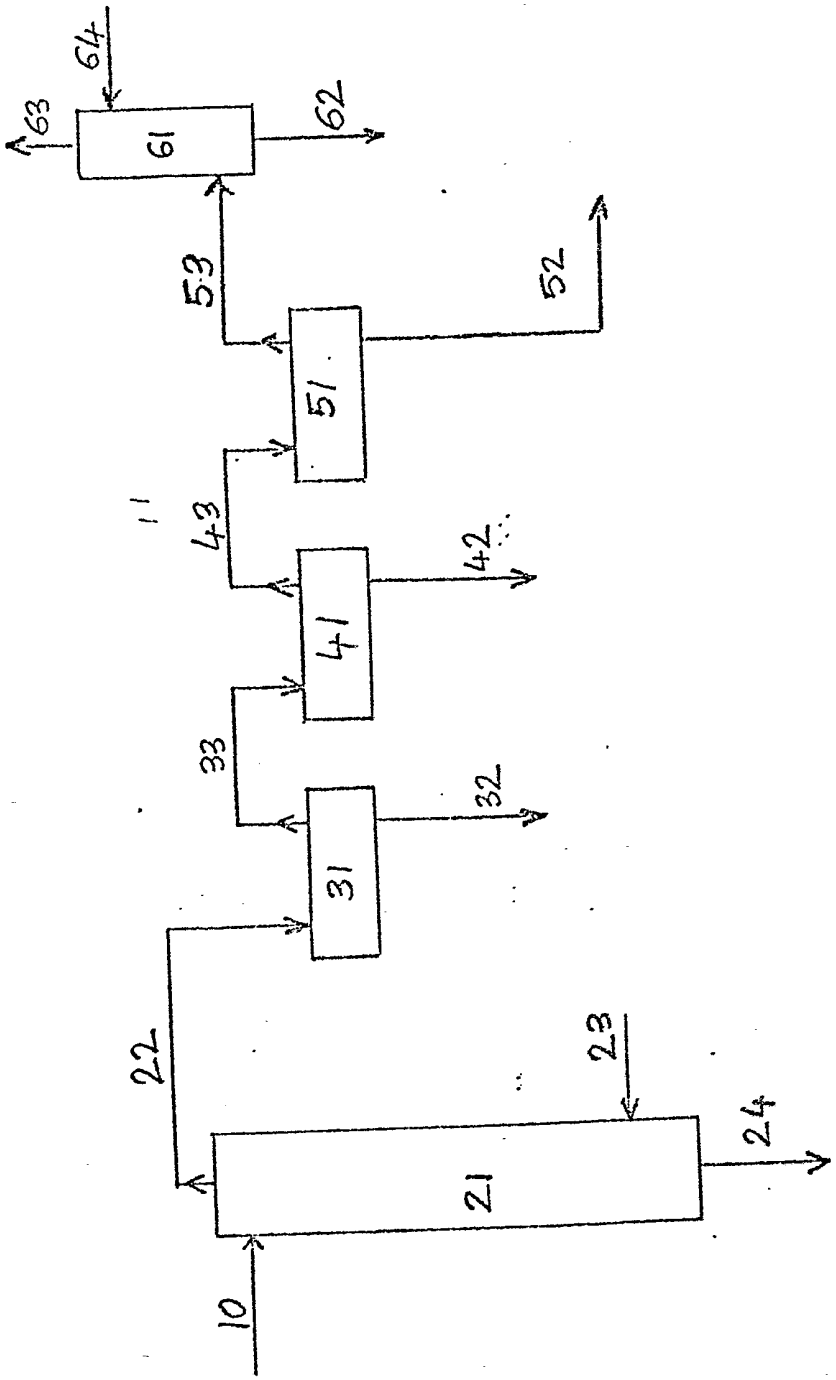



FIG.1