

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 01515

(54)

Procédé et installation d'épuration de monomères et de solvants dans une installation de polymérisation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 F 6/10, 36/06.

(22)

Date de dépôt..... 27 janvier 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne*, 28 janvier 1980, n° 80 02776.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71)

Déposant : THE INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER CO, LTD., résidant en Grande-Bretagne.

(72)

Invention de : Peter James Morgan et Kenneth Ian Wyllie.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention se rapporte à l'épuration dans une installation de polymérisation. En particulier elle concerne un procédé d'épuration de monomères et de solvants lors de la production de polymères par polymérisation en solution.

On connaît depuis longtemps des procédés de polymérisation en solution. Une difficulté rencontrée lors de la mise en oeuvre de ces procédés consiste en ce que les catalyseurs utilisés sont très sensibles à l'humidité, à l'oxygène et à d'autres impuretés. En conséquence, les monomères et solvants utilisés doivent être épurés avec soin. Les monomères frais provenant du stockage contiennent des inhibiteurs d'auto-polymérisation, de l'humidité et d'autres impuretés. Le solvant utilisé dans la polymérisation est, d'autant qu'il est possible, recyclé après la phase d'extraction de solvant intervenant dans l'étape de récupération de polymère. Un sous-produit du processus de polymérisation est un polymère de faible poids moléculaire qui reste normalement dans le courant de solvant après cette phase. En plus de ce polymère, ou huile, de faible poids moléculaire, le solvant à recycler est humide et contient des traces d'impuretés légères non réactives, de monomères non entrés en réaction, d'anti-oxydants et d'autres impuretés.

Des procédés connus d'épuration de monomères et de solvants comprennent plusieurs étapes, notamment un traitement chimique, une distillation en colonnes multiples et un séchage, ^{avec} / ~~pour~~ résultat des consommations d'énergie élevées.

Un procédé d'épuration selon l'invention pour monomères et solvants utilisés pour la fabrication de polymères par polymérisation en solution consiste à introduire un mélange de monomère et solvant dans une colonne de distillation qui rejette les impuretés légères et lourdes respectivement en haut et en bas et qui sèche ledit mélange par distillation azéotropique, et à décharger une vapeur de monomère et solvant qui est pure sous forme d'un courant latéral en un point situé entre le haut et le

bas de la colonne.

L'invention concerne également la colonne de distillation et l'appareillage associé pour la mise en oeuvre du procédé d'épuration défini ci-dessus.

5 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mis en évidence dans la suite de la description, donnée à titre d'exemple non limitatif, en référence au dessin unique annexé qui représente schématiquement un mode particulier d'application du procédé selon l'invention
10 à l'aide d'une colonne de distillation et de l'appareillage associé.

En référence à ce schéma, un courant de monomère frais est mélangé avec le courant de solvant récupéré et non traité dans des proportions prédéterminées par les
15 conditions opératoires de polymérisation qui sont imposées. Ce courant combiné est préchauffé dans un échangeur de chaleur 1 en utilisant la chaleur provenant du courant latéral extrait de la colonne de distillation 2. Le courant préchauffé est introduit en tête de la colonne de distillation 2
20 par l'intermédiaire d'une tubulure d'admission 3. La colonne de distillation 2 est chauffée par de la vapeur à haute pression. Les queues légères et l'azéotrope aqueux sont évacués par le haut de la colonne par l'intermédiaire d'une tubulure 4 et ils sont envoyés par l'intermédiaire d'un condenseur 5 jusqu'à une cuve de reflux 6. Les queues légères et
25 l'azéotrope aqueux sont séparés dans cette cuve de reflux et la matière pour reflux, servant à maintenir la colonne en équilibre, est réintroduite dans la colonne 2 par l'intermédiaire d'une tubulure 7. L'eau qui s'est accumulée à la
30 base de la cuve de reflux 6 est automatiquement vidangée. Une alimentation en inhibiteur d'autopolymérisation est maintenue pour la cuve de reflux 6 afin de faire fonctionner la colonne d'une façon correcte et sûre.

Les impuretés lourdes, telles que des huiles
35 de faible poids moléculaire, des anti-oxydants et des monomères lourds n'ayant pas réagi qui sont utilisés dans le processus de polymérisation (par exemple du styrène) sont

rejetés de la base de la colonne 2 par l'intermédiaire de la tubulure 8.

La colonne de distillation 2 comprend une série de plateaux 9, qui peuvent intervenir en nombre compris
5 entre 10 et 30, qui est de 13 dans l'exemple considéré. Un mélange de monomère et solvant pur et sec est évacué sous forme de vapeur à partir du côté de la colonne de distillation 2 par l'intermédiaire d'une tubulure 10. La position optimale de cette tubulure 10 est déterminée par les con-
10 ditions de colonne et par la pureté de la vapeur s'écoulant vers le haut de la colonne. Dans le mode particulier de réalisation de l'invention, la tubulure 10 est située immédiatement au-dessus du quatrième plateau à partir de la base, indiqué en 9' sur le dessin. La vapeur déchargée passe par
15 un cyclone 11 qui sépare le pulvérisat liquide et le renvoie à la colonne par l'intermédiaire de la tubulure 12. Ce pulvérisat est de préférence renvoyé au plateau de colonne qui est situé immédiatement en dessous du point de décharge de vapeur (c'est-à-dire le plateau 9') mais, en cas d'impos-
20 sibilité, il peut être renvoyé au plateau suivant placé immédiatement plus bas. A la sortie du cyclone 11, le courant de monomère-solvant est condensé par échange de chaleur dans l'échangeur 1 et il est, si nécessaire, encore refroidi en utilisant par exemple des refroidisseurs à air 13,
25 avant d'être ensuite recueilli dans un collecteur de produit 14. Le produit épuré peut ensuite être évacué pour son utilisation normale par l'intermédiaire d'une conduite 15 et d'une pompe 16. Un tuyau de recyclage 17 est prévu pour renvoyer le courant latéral vers la canalisation d'alimenta-
30 tion en vue de faciliter le démarrage pour le cas d'urgence ou pour maintenir le débit de matière fournie à la colonne dans le cas où le taux de produit traité tombe en dessous du niveau opérationnel, par exemple de 50%.

Les conditions de fonctionnement de la colonne
35 sont commandées par différents facteurs, par exemple la pression et température dans la colonne, les débits d'entrée

et sortie, tous ces paramètres pouvant être intégrés par un ordinateur programmé de façon appropriée. La pression de colonne est commandée à l'aide d'une vanne de régulation de pression B, commandant le collecteur de déchets gazeux. Par
5 réglage de cette vanne 18, on peut agir sur le taux de rejet de queues légères hors de la colonne. Le taux d'évacuation d'impuretés lourdes à la base de la colonne (purge) est réglé pour maintenir une relation stable entre la pression et la température à la base de colonne, les impuretés lourdes forment normalement entre 30 et 50% de ce courant de
10 purge. L'efficacité de séparation est commandée par le débit de reflux de la colonne, qui est habituellement compris en 20 et 40% du débit d'admission en colonne. L'ébullition en colonne est commandée automatiquement par le niveau
15 dans la base de colonne. Le taux de décharge du courant latéral sortant par la tubulure 10 est réglé à l'aide d'une vanne 19, en série, dont l'actionnement est corrigé en fonction du niveau dans la cuve de reflux. La commande de la colonne est par conséquent effectuée en fonction d'un inventaire constant des données et, par un réglage effectué avec soin,
20 le système peut fonctionner sans flottement.

Le procédé selon l'invention convient en particulier pour l'épuration d'un monomère de butadiène et d'un solvant tel que du n-hexane, qui peut en outre contenir des
25 quantités connues de paraffine C_5 et également de cycloparaffines C_5 et C_6 . Cependant l'invention n'est pas limitée à l'épuration d'un tel mélange de monomère et solvant. Par un réglage des conditions opératoires, on peut utiliser la colonne et l'appareillage associé pour assurer l'épuration d'autres monomères et solvants d'hydrocarbures, par exemple
30 pour la fabrication de polymères et copolymères d'oléfines (par exemple des caoutchoucs EP et EPDM et du polypropylène). Cependant l'invention est en particulier applicable à l'épuration de monomères de diène conjugués, contenant par exemple
35 4 à 10 atomes de carbone, et d'un solvant hydrocarboné, notamment un solvant d'hydrocarbure saturé.

Dans un procédé typique d'épuration de butadiène, on a fait fonctionner la colonne et l'appareillage associé représentés sur le dessin dans les conditions suivantes. Le monomère (1,3 butadiène) et le solvant (essentiellement du n-hexane) sont introduits dans l'échangeur 1 à des débits respectifs de 114 et 341 l/mn. La température du mélange à la tubulure 3 est de 38°C. La colonne est maintenue en bas à une température de 121°C et en tête à une température de 57°C. La température immédiatement en dessous du quatrième plateau est de 118°C et, au-dessus, de 77°C. Le débit de purge est de 9 l/mn et la pression à la vanne 18 est de 3,5 bars à 16°C. Le débit de recyclage à la tubulure 7 est de 182 l/mn. Dans ces conditions, on peut décharger un mélange épuré à un débit de 445 l/mn à la tubulure 10.

En utilisant le principe du courant latéral de vapeur selon l'invention, il est possible de réaliser simultanément le séchage et l'épuration du mélange de monomère et solvant, par élimination des impuretés légères (notamment des acétylènes) et lourdes de façon à obtenir un mélange pur, dans une seule colonne de distillation. Un gros avantage consiste en ce qu'il est possible d'utiliser le procédé en présence de l'inhibiteur pendant la distillation (en vue d'obtenir une sécurité de marche) mais celui-ci n'est pas présent dans la vapeur de monomère produite puisqu'il n'est pas volatil.

Par le passé, il était nécessaire d'utiliser trois colonnes, à savoir une pour enlever les impuretés lourdes, une pour enlever les impuretés légères et une pour sécher le mélange de butadiène et solvant.

Les avantages résultants consistent par conséquent dans les frais d'investissement plus faibles, dans la réduction des dépenses d'exploitation (diminution de la consommation d'énergie), dans la plus grande fiabilité et dans la diminution des temps d'arrêt.

Indépendamment de tout cela, on élimine l'opération de lavage caustique du monomère, ce qui supprime le problème de la décharge de l'effluent caustique.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'épuration de monomères et sol-
vants utilisés pour la fabrication de polymères par poly-
mérisation en solution, caractérisé en ce qu'on introduit
5 le mélange de monomère et solvant impur dans une colonne
de distillation qui rejette les impuretés légères et lour-
des respectivement en haut et en bas de la colonne et
qui sèche le mélange de solvant et monomère par distil-
lation azéotropique et en ce qu'on décharge une vapeur pure
10 de monomère et solvant, sous forme d'un courant latéral à
partir d'un point intermédiaire entre le haut et le bas de
la colonne.

2. Procédé selon la revendication 1, caracté-
risé en ce que le monomère est une oléfine ou un diène
15 conjugué.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et
2, caractérisé en ce que le monomère est du butadiène.

4. Installation comprenant une colonne de dis-
tillation et l'appareillage associé, pour la mise en oe-
vre du procédé selon la revendication 1.
20

