



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑲ Numéro de la demande: 3167/83

⑦③ Titulaire(s):  
The Halcon SD Group, Inc., New York/NY (US)

⑳ Date de dépôt: 09.06.1983

③① Priorité(s): 14.06.1982 US 388395

⑦② Inventeur(s):  
Bhise, Vijay S., Bloomfield/NJ (US)

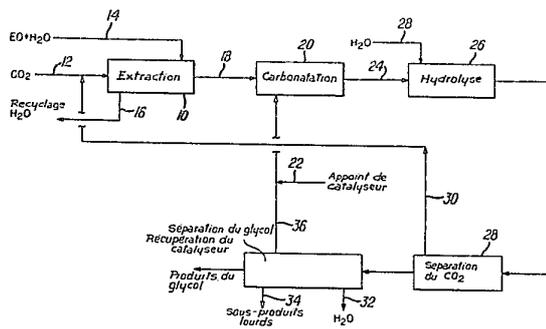
㉔ Brevet délivré le: 31.07.1986

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 31.07.1986

⑦④ Mandataire:  
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Procédé de préparation d'éthylène glycol.

⑤⑦ L'éthylène glycol est préparé suivant un procédé dans lequel de l'oxyde d'éthylène est extrait à partir d'une solution aqueuse avec du dioxyde de carbone, dans des conditions voisines de l'état critique ou super-critiques. Un mélange oxyde d'éthylène/dioxyde de carbone/eau est ensuite mis en contact avec un catalyseur pour former du carbonate d'éthylène, lequel est hydrolysé par la suite en éthylène glycol, en présence du même catalyseur. L'éthylène glycol est séparé en tant que produit final, cependant que le dioxyde de carbone et le catalyseur sont recyclés.



## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'éthylène glycol à partir d'une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

a) mise en contact de ladite solution aqueuse d'oxyde d'éthylène avec du dioxyde de carbone en quantité suffisante, dans des conditions presque critiques ou super-critiques, pour extraire sensiblement la totalité de l'oxyde d'éthylène dans le dioxyde de carbone, et formation d'une phase de dioxyde de carbone riche en oxyde d'éthylène, contenant une faible quantité d'eau, et d'une phase gazeuse appauvrie en oxyde d'éthylène;

b) mise en contact de ladite phase de dioxyde de carbone riche en oxyde d'éthylène de (a) avec un catalyseur de carbonatation, dans des conditions de carbonatation, pour former un courant de dioxyde de carbone riche en carbonate d'éthylène;

c) addition d'eau au courant de (b) riche en carbonate d'éthylène et contenant le catalyseur, et hydrolyse dudit carbonate d'éthylène en éthylène glycol et dioxyde de carbone;

d) vaporisation instantanée à partir du courant de (c) contenant l'éthylène glycol, du dioxyde de carbone formé dans l'hydrolyse et retour du dioxyde de carbone à l'extraction presque super-critique ou super-critique de (a);

e) séparation de l'éthylène glycol à partir du courant évaporé instantanément de (d), et

f) récupération et recyclage à la réaction de carbonatation, du catalyseur ajouté en (b).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'étape consistant à effectuer la séparation de la phase de dioxyde de carbone riche en oxyde d'éthylène de (a) à partir de ladite phase aqueuse appauvrie en oxyde d'éthylène et à évaporer instantanément ladite phase séparée de dioxyde de carbone à une pression inférieure, de manière à vaporiser une portion du dioxyde de carbone et à séparer un courant liquide contenant une plus faible proportion de dioxyde de carbone vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène, courant qui est envoyé, en tant que phase de dioxyde de carbone riche en oxyde d'éthylène, à la réaction de carbonatation de (b).

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite carbonatation de (b) est effectuée à une température supérieure à 20 °C et avec un rapport molaire catalyseur oxyde d'éthylène de 0,01 à 0,15, ledit catalyseur étant au moins un composé du groupe comprenant des halogénures organiques d'ammonium quaternaire, des halogénures organiques de phosphonium quaternaire, des halogénures organiques de sulfonium et des halogénures organiques d'antimoine.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite extraction de (a) est effectuée sous une pression manométrique de 35-300 kg/cm<sup>2</sup> et à une température de 0-100 °C.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite hydrolyse de (c) est effectuée à 90-200 °C et dans un rapport molaire eau/carbonate d'éthylène de 1-100.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit courant vaporisé instantanément de (d) est distillé dans une première colonne pour séparer l'eau en tant que produit de tête, avec séparation des glycols, des sous-produits lourds et du catalyseur en tant que produits de queue.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que lesdits produits de queue sont distillés dans une seconde colonne pour séparer le monoéthylène glycol comme produit de tête, et le diéthylène glycol, les sous-produits lourds et le catalyseur en tant que produits de queue.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que lesdits produits de queue de la seconde colonne sont distillés dans une troisième colonne pour séparer le diéthylène glycol en tant que produit de tête et les sous-produits lourds et le catalyseur en tant que produits de queue.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdits produits de queue de la troisième colonne sont évaporés de manière

à éliminer les sous-produits lourds sous forme vapeur, avec séparation dudit catalyseur pour le recycler à l'étape (b).

L'invention se rapporte à la préparation d'éthylène glycol à partir de l'oxyde d'éthylène. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé en plusieurs étapes, selon lequel l'oxyde d'éthylène est tout d'abord transformé en carbonate d'éthylène, ce dernier étant ensuite hydrolysé en éthylène glycol.

Le procédé de l'invention comprend l'extraction de l'oxyde d'éthylène par le dioxyde de carbone dans des conditions super-critiques (ou voisines de celles-ci), comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N<sup>os</sup> 4.437.938 et 4.437.939, dont les contenus sont incorporés ici à titre de référence. Le procédé comprend en outre la réaction de l'oxyde d'éthylène avec le dioxyde de carbone pour former du carbonate d'éthylène, comme décrit dans la demande de brevet DE-A-3.244.456, également incorporée ici à titre de référence.

Le procédé de l'invention combine les deux procédés qui viennent d'être mentionnés avec l'hydrolyse du carbonate d'éthylène en éthylène glycol, en vue de réaliser un procédé intégré, destiné à produire efficacement de l'éthylène glycol à partir d'une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène, telle que celle obtenue par oxydation de l'éthylène. Une combinaison synergique est obtenue. La formation de carbonate d'éthylène est particulièrement efficace lorsque l'oxyde d'éthylène est extrait par le dioxyde de carbone, du fait que le courant combiné peut être utilisé directement (ou avec séparation partielle intermédiaire de dioxyde de carbone) pour alimenter un réacteur de carbonate d'éthylène, même lorsqu'il renferme une petite quantité d'eau. Le carbonate d'éthylène obtenu par cette réaction peut être hydrolysé en monoéthylène glycol plus efficacement que l'oxyde d'éthylène, ce qui fournit davantage de glycols supérieurs. De plus, le catalyseur utilisé pour la carbonatation est également employé pour l'hydrolyse.

L'éthylène glycol est préparé selon un procédé comprenant les étapes suivantes:

a) extraction de l'oxyde d'éthylène à partir d'une solution aqueuse avec du dioxyde de carbone, dans des conditions voisines de l'état critique ou dans des conditions super-critiques;

b) mise en contact du dioxyde de carbone riche en oxyde d'éthylène avec un catalyseur de carbonatation, et mise en réaction en présence d'une faible quantité d'eau absorbée, de manière à former le carbonate d'éthylène;

c) addition d'eau au courant riche en carbonate d'éthylène et contenant le catalyseur, et hydrolyse du carbonate d'éthylène en présence du catalyseur de carbonatation pour former de l'éthylène glycol et du dioxyde de carbone;

d) distillation simultanée du dioxyde de carbone à partir du courant contenant l'éthylène glycol, et retour du dioxyde de carbone à l'étape d'extraction super-critique (ou voisine de cet état);

e) séparation de l'éthylène glycol à partir du courant distillé de (d), et

f) récupération et recyclage du catalyseur pour la réaction de carbonatation.

La masse de l'excès de dioxyde de carbone utilisé pour absorber l'oxyde d'éthylène sera retirée de préférence avant l'étape de carbonatation, mais elle pourra être séparée après carbonatation, si on le désire.

L'extraction de l'oxyde d'éthylène peut être effectuée sous une pression au manomètre d'environ 35 à 300 kg/cm<sup>2</sup> et à une température d'environ 0 à 100 °C.

La réaction de carbonatation peut être effectuée à une température d'environ 20 à 90 °C, bien que des températures plus élevées, en particulier de 90 à 170 °C, puissent être avantageuses, ces températures étant choisies pour minimiser la formation d'éthylène glycol

jusqu'à l'étape de l'hydrolyse, en dépit de la présence de l'eau absorbée durant l'étape d'extraction. Le catalyseur employé peut être au moins un catalyseur choisi dans le groupe comprenant les halogénures organiques d'ammonium quaternaire, les halogénures organiques de phosphonium quaternaire, les halogénures organiques de sulfonium et les halogénures organiques d'antimoine, et sera utilisé dans un rapport molaire catalyseur/oxyde d'éthylène d'environ 0,01 à 0,15.

L'hydrolyse du carbonate d'éthylène en éthylène glycol peut être effectuée à environ 90 à 200° C, avec un rapport molaire eau carbonate d'éthylène d'environ 1-100, de préférence d'environ 1,1-20, plus spécialement 1,1-2,5. On obtient un pourcentage plus élevé de monoéthylène glycol que lorsque l'oxyde d'éthylène est hydrolysé directement.

Après hydrolyse du carbonate d'éthylène en éthylène glycol, les glycols obtenus (mono et diéthylène glycols) peuvent être séparés des sous-produits à points d'ébullition plus élevés et du catalyseur de carbonatation par distillations successives.

Le dessin annexé illustre le procédé de l'invention. Sur ce dessin:

— la figure 1 est un schéma fonctionnel illustrant le procédé de l'invention;

— la figure 2 est un schéma de fabrication simplifié illustrant un mode de mise en œuvre préféré du procédé de l'invention.

L'oxyde d'éthylène est habituellement produit par oxydation en phase vapeur de l'éthylène par l'oxygène moléculaire. L'éthylène est envoyé sur un catalyseur argent fixé sur support, conjointement avec de l'oxygène et divers gaz inertes de ballast. La réaction a été amplement décrite dans la technique. Pour une brève description du procédé, référence peut être faite à la demande en cours, N° de série 284.153. Il est spécifique, dans de tels procédés, que l'effluent provenant de l'oxyde d'éthylène soit lavé et épuré par une solution aqueuse de recyclage, pour fournir une solution d'oxyde d'éthylène relativement diluée, cependant que les gaz résiduels sont réintroduits dans le circuit vers le réacteur, après séparation des impuretés et des sous-produits. La solution aqueuse renferme jusqu'à environ 10 mol% d'oxyde d'éthylène en même temps que de faibles quantités de sous-produits. Dans le procédé conventionnel, cette solution aqueuse est encore purifiée et l'oxyde d'éthylène est séparé pour être utilisé comme tel ou pour l'hydrolyse en éthylène glycol. On a trouvé que l'oxyde d'éthylène pouvait être récupéré sélectivement à partir de la solution aqueuse, par mise en contact avec du dioxyde de carbone dans des conditions voisines de l'état critique ou dans des conditions super-critiques. Dans la présente description, l'expression «voisine de l'état critique» ou «presque critique» est relative à des températures réduites se situant dans l'intervalle d'environ 0,6-1, et l'expression «super-critique», à des températures réduites se situant dans l'intervalle d'environ 1-3. Ces intervalles ne doivent toutefois pas être considérés comme limitant la portée de l'invention, mais sont indiqués à titre illustratif.

Comme représenté à la figure 1, on effectue une extraction (10), dans laquelle du dioxyde de carbone (12) à haute pression et à température relativement basse est utilisé pour extraire l'oxyde d'éthylène à partir d'une solution aqueuse (14), ce qui fournit une solution aqueuse appauvrie d'oxyde d'éthylène (16) qui est recyclée vers l'absorbant (non représenté). L'extraction sera généralement effectuée à des températures comprises entre environ 0 et 100° C et à des pressions manométriques comprises entre 35 et 300 kg/cm<sup>2</sup>.

Le dioxyde de carbone, désormais riche en oxyde d'éthylène, convient particulièrement comme produit d'alimentation (18) pour l'étape de carbonatation (20), étape dans laquelle, en présence d'eau et d'un catalyseur de carbonatation approprié (22), l'oxyde d'éthylène et le dioxyde de carbone sont mis à réagir pour former du carbonate d'éthylène. La réaction peut être effectuée en présence d'un certain nombre de catalyseurs, comme décrit dans la demande de brevet DE-A-3.244.456, comprenant au moins, en général, un élément du groupe formé par des halogénures organiques d'ammonium quaternaire, des halogénures organiques de phosphonium quaternaire, des halogénures organiques de sulfonium et des halogénu-

res organiques d'antimoine. Le dioxyde de carbone (18) riche en oxyde d'éthylène peut être envoyé directement à la réaction de carbonatation (20) ou, en variante, la masse de dioxyde de carbone peut être distillée instantanément, ce qui laisse un fluide contenant des quantités importantes de dioxyde de carbone réagissant avec l'oxyde d'éthylène présent. La réaction de carbonatation est effectuée à une température comprise entre environ 20 et 90° C, bien que des températures plus élevées, en particulier de 90 à 170° C, puissent être avantageuses. Le rapport molaire catalyseur/oxyde d'éthylène peut être d'environ 0,01-0,15.

Du carbonate d'éthylène pourrait être récupéré à la suite de la réaction de carbonatation (20), comme désiré. Conformément au procédé de l'invention, l'effluent (24) provenant de la réaction de carbonatation (20) est envoyé, avec ou sans élimination partielle du dioxyde de carbone en excès, directement à l'hydrolyse (26) où, avec addition d'eau (28) et en présence du catalyseur utilisé pour la carbonatation (22), l'hydrolyse est effectuée à des températures d'environ 90-200° C et avec un rapport molaire eau carbonate d'éthylène d'environ 1-100, de préférence 1,1-20, et en particulier 1,1-2,5. A la suite de cette réaction d'hydrolyse, le carbonate d'éthylène est transformé en monoéthylène glycol avec de faibles quantités de diéthylène glycol et de sous-produits plus lourds. Le dioxyde de carbone produit dans la réaction d'hydrolyse (26) est séparé (28) pour être renvoyé (30) à l'étape d'extraction super-critique (10). A la suite de cela, les glycols sont séparés et purifiés par distillation à partir de l'eau en excès (32) et des sous-produits lourds (34), et le catalyseur est séparé en vue de son recyclage (36) aux réactions de carbonatation et d'hydrolyse.

Un schéma de fabrication simplifié est représenté à la figure 2, pour illustrer la mise en œuvre, dans la pratique, du procédé de l'invention. La réaction par laquelle l'oxyde d'éthylène est formé s'effectue de façon schématique, dans une installation comprenant un réacteur (2), où de l'éthylène (3) est amené à réagir avec de l'oxygène moléculaire (4) sur catalyseur argent fixé sur support. L'effluent (5) du réacteur est épuré par une solution aqueuse en circulation (16), pour retirer l'oxyde d'éthylène dans une installation d'épuration conventionnelle (6), par exemple, dans des tours munies de plateaux de contact vapeur-liquide et analogues. Les gaz résiduels (7) sont recyclés après élimination (8) du dioxyde de carbone et autres sous-produits. Le courant aqueux (14) contenant l'oxyde d'éthylène, qui constitue la principale réserve d'alimentation pour le procédé de l'invention, contient jusqu'à environ 10 mol% d'oxyde d'éthylène dans l'eau, en même temps que de faibles quantités de sous-produits et de matériaux n'ayant pas réagi provenant du réacteur d'oxyde d'éthylène, principalement de l'éthylène et du dioxyde de carbone avec, en plus, du monoéthylène glycol, produits qui s'accumulent dans le dispositif d'épuration. Cette solution aqueuse est envoyée à une colonne d'extraction (10), où elle circule à contre-courant par rapport à un courant de dioxyde de carbone (presque critique) ou super-critique (12), dans des conditions choisies pour extraire sensiblement la totalité de l'oxyde d'éthylène présent. L'installation peut être constituée par tout dispositif de contact approprié, connu dans la technique, une tour renfermant des plateaux ou des lits garnis étant préférée. La solution aqueuse épurée (16a) traverse un récipient de séparation rapide (17) fonctionnant à une pression inférieure, pour éliminer le dioxyde de carbone absorbé dans l'eau. L'eau débarrassée du dioxyde de carbone (16) peut être ensuite renvoyée à l'épurateur d'oxyde d'éthylène en vue d'être réutilisée. Le dioxyde de carbone (16b) séparé dans le récipient de séparation rapide est joint à l'autre dioxyde de carbone et est recyclé à la colonne d'extraction, en vue d'être réutilisé. Une compression de ces courants de dioxyde de carbone sera nécessaire, mais elle n'est pas représentée sur cette figure simplifiée. Le dioxyde de carbone riche en oxyde d'éthylène (18) circule à travers la colonne de séparation de dioxyde de carbone (20a), dans laquelle, sous des pressions légèrement inférieures, la masse de dioxyde de carbone (18a) est séparée de l'oxyde d'éthylène pour être recyclée à la colonne d'extraction (10). Cette étape de séparation rapide peut être supprimée, si on le désire,

et le dioxyde de carbone riche en oxyde d'éthylène envoyé directement aux réacteurs de carbonatation (20 A et B). On considère toutefois qu'il est économiquement avantageux d'éliminer la masse de dioxyde de carbone, en vue de réduire les dimensions de l'installation requise pour la carbonatation de l'oxyde d'éthylène. Du fait que l'effluent provenant de l'extraction (presque) super-critique contiendra, de façon courante, environ 0,5-30 mol% environ d'oxyde d'éthylène, la balance étant principalement formée de dioxyde de carbone, le rapport correspondant dans l'alimentation (18b) aux réacteurs de carbonatation (20 A et B) peut être compris entre celui requis pour l'extraction (presque) super-critique et le rapport presque théorique 1:1 pour la réaction de carbonatation. Ce courant présentera toutefois, de façon spécifique, un rapport molaire oxyde d'éthylène/dioxyde de carbone d'environ 0,2-1.

Ce mélange est envoyé, en même temps qu'un ou plusieurs des catalyseurs précités, de préférence l'iodure de méthyl triphényl phosphonium, aux réacteurs de carbonatation (20 A et B) dans lesquels le carbonate d'éthylène sera formé à des températures comprises entre environ 20 et 90 °C, en variante, d'environ 90 à 170 °C, et des pressions manométriques comprises entre environ 3 et 100 kg/cm<sup>2</sup>. Dans ces conditions, la formation de glycol est réduite au minimum, même si une certaine quantité d'eau est présente. En vue d'assurer un bon contact du catalyseur avec les composés réactionnels, les réacteurs de carbonatation peuvent renfermer des dispositifs de mélange qui limitent le mélange avec diffusion en retour et accroissent la transformation en carbonate d'éthylène. De préférence, on utilisera des réacteurs à simulation d'écoulement à contre-courant. La réaction peut s'effectuer dans deux réacteurs successifs, comme représenté, avec recirculation (21), afin d'avoir un temps de contact suffisant pour l'achèvement de la réaction, par exemple d'environ 1 à 5 heures. Selon une variante, on peut utiliser toute combinaison de réacteurs simulant un écoulement avec réservoirs sous agitation ou à contre-courant. Par distillation rapide (19) de l'effluent provenant des réacteurs sous faible pression, on sépare une faible quantité d'impuretés aldéhydiques, ce qui entraîne une légère perte d'oxyde d'éthylène et de dioxyde de carbone dans le système.

Les produits de la réaction de carbonatation, y compris le catalyseur de carbonatation, sont envoyés ensuite directement au réacteur d'hydrolyse (26) où une quantité suffisante d'eau est ajoutée (28) pour effectuer l'hydrolyse complète du carbonate d'éthylène en éthylène glycols, principalement en monoéthylène glycol. De façon spécifique, ceci requiert un rapport molaire eau éthylène carbonate de 1,1-20, de préférence d'environ 1,1-2,5. La réaction s'effectue à des températures d'environ 90-200 °C et à des pressions manométriques d'environ 3-100 kg/cm<sup>2</sup>. Comme avec les réacteurs de carbonatation (20 A et B), le réacteur d'hydrolyse (26) nécessite un volume suffisant pour que la réaction soit complète, et un contact approprié pour assurer un bon rendement, par exemple d'environ 0,5 à 4 heures. Les récipients peuvent comprendre toute combinaison de réacteurs simulant un écoulement à réservoirs d'agitation ou à contre-courant. L'hydrolyse du carbonate d'éthylène en éthylène glycol libère du dioxyde de carbone à partir du carbonate d'éthylène. Ce dioxyde de carbone est éliminé par distillation rapide du courant (27) du produit dans un récipient (28), sous faible pression. Le gaz dioxyde de carbone peut être recyclé (20) pour être réutilisé dans l'extraction (presque) super-critique de l'oxyde d'éthylène (10).

Après cette séparation rapide, le courant liquide (29) est formé principalement d'eau, de monoéthylène glycol, d'impuretés lourdes, telles que des polyéthylène glycols, de catalyseurs et de petites quantités de diéthylène glycol. Ce courant peut être traité pour récupérer les produits désirés et éliminer les sous-produits, comme représenté, par une série d'étapes d'évaporation et de distillation. Le courant (29) est tout d'abord envoyé dans une colonne de distillation (35) fonctionnant sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, d'environ 10 à 500 mm Hg, dans laquelle l'eau en excès est séparée sous la forme d'un courant de tête (29a). Cette eau peut être réutilisée dans la réaction d'hydrolyse ou éliminée si on le désire. Les queues (29b) de la colonne (35) renferment le principal produit, à

savoir le monoéthylène glycol, des sous-produits lourds, le catalyseur et de faibles quantités de diéthylène glycol. Ce courant est introduit ensuite dans une seconde colonne de distillation (37), où le monoéthylène glycol est prélevé en tant que produit (40a) cependant que les matériaux plus lourds sont séparés en tant que produits de queue (40b). Ces produits de queue (40b) sont envoyés dans une troisième colonne de distillation (39) où le diéthylène glycol est prélevé à la tête (41a), cependant que les sous-produits plus lourds (41b) sont séparés sous forme de queues et envoyées dans un évaporateur (42) où ils sont éliminés en phase vapeur (43a), le catalyseur étant séparé sous la forme d'un courant liquide (36) qui est recyclé aux réacteurs de carbonatation (20 A et B). Les sous-produits lourds peuvent être rejetés, si on le désire. Une faible purge (44) sera normalement pratiquée sur le courant du catalyseur en vue d'éliminer tous les matériaux lourds non vaporisés, afin d'éviter un accroissement excessif dans le courant recyclé de catalyseur.

L'exemple suivant décrit plus en détail une forme de mise en œuvre préférée du procédé, conformément au schéma de fabrication de la figure 2.

#### Exemple 1:

Le réacteur à oxyde d'éthylène (2), fonctionnant à une température d'environ 240 °C et sous une pression manométrique de 17 kg/cm<sup>2</sup>, forme de l'oxyde d'éthylène par réaction de l'éthylène et de l'oxygène moléculaire sur un catalyseur argent fixé sur support. L'effluent (5) provenant du réacteur est refroidi et épuré dans une colonne (6), avec 98 300 mol/h d'un courant de recyclage (16) contenant 99,8% de H<sub>2</sub>O et 0,14% de monoéthylène glycol. Les 100 000 mol/h de solution (14) obtenue contiennent 948 mol/h d'oxyde d'éthylène, de petites quantités de gaz dissous, tels que de l'éthylène et du dioxyde de carbone, 140 mol/h de monoéthylène glycol et de petites quantités d'autres produits provenant du courant d'effluent (5) à la sortie du réacteur à oxyde d'éthylène. Le courant (14) est amené en contact avec 41 700 mol/h de dioxyde de carbone (12) à 45 °C et à une pression manométrique de 85 kg/cm<sup>2</sup> dans un extracteur à plateaux-tamis (10). Le courant aqueux épuré (16a) de 101 960 mol/h renferme 2,9% de CO<sub>2</sub> et 0,14% de monoéthylène glycol. Ce courant (16a) est débarrassé de 99% du dioxyde de carbone qu'il contient, dans un récipient à évaporation instantanée (17). Ce dioxyde de carbone est comprimé et renvoyé à l'extracteur (10). La solution épurée est renvoyée (16) à l'absorbant (6). Le courant de dioxyde de carbone (18) riche en oxyde d'éthylène renferme sensiblement la totalité de l'oxyde d'éthylène du courant (14), en même temps que des quantités formant la balance de produits provenant de l'effluent (5) du réacteur à oxyde d'éthylène (5). On laisse ces produits s'accumuler à une valeur voulue qui est maintenue en purgeant une portion du courant de recyclage (16). Le courant de dioxyde de carbone (18) est réduit à une pression manométrique d'environ 60-65 kg/cm<sup>2</sup> pour séparer la masse de dioxyde de carbone et d'impuretés légères pour un recyclage à l'extracteur (10). Le produit liquide (18b) de 3012 mol/h renferme 31,5% d'oxyde d'éthylène, 0,3% d'eau et des traces d'impuretés. Il est bien entendu que le rapport dioxyde de carbone, oxyde d'éthylène peut être réglé comme on le désire, pour avoir un mélange convenant pour la formation de carbonate d'éthylène. Les queues provenant du séparateur de CO<sub>2</sub> (20a) sont combinées avec 1970 mol/h du courant de recyclage (21), lequel est formé principalement de carbonate d'éthylène mais qui renferme environ 3 mol% de catalyseur (iodure de méthyl triphényl phosphonium) et environ 28 mol% de sous-produits lourds, comme ceci est déterminé dans la quantité purgée. Il est bien entendu que la quantité de sous-produits lourds formés dans le réacteur d'hydrolyse, principalement des glycols supérieurs, sera bien plus faible. On pourra toutefois laisser ces sous-produits s'accumuler afin qu'ils servent de support pour le recyclage du catalyseur.

Les réacteurs de carbonatation (20 A et B) fonctionnent à une pression manométrique de 63 kg/cm<sup>2</sup> et à 90 °C, avec un temps de contact de 1-5 heures, pour transformer 99,5% d'oxyde d'éthylène en carbonate d'éthylène. Après évaporation instantanée dans le réci-

vient (19), le courant de produit final (25) qui élimine le dioxyde de carbone en excès pour le recyclage vers l'extracteur renferme environ 68,5 mol% de carbonate d'éthylène, 27,5 mol% de sous-produits lourds et 3,2 mol% de catalyseur, ainsi que de faibles quantités d'eau et de glycols. On ajoute à ce courant (25) 1620 mol/h d'eau (rapport eau/carbonate de 1,7 l) et l'on effectue l'hydrolyse dans le réacteur (26) à une température d'environ 150 °C et sous une pression manométrique de 63 kg/cm<sup>2</sup>. Tout le carbonate d'éthylène introduit est transformé, 98,9% étant transformés en monoéthylène glycol, et le reste en diéthylène glycol et en sous-produits glycoliques inférieurs. Une mole de dioxyde de carbone est libérée pour chaque mole de carbonate d'éthylène transformé. Celui-ci est séparé instantanément dans le récipient (28) pour être recyclé dans l'extracteur (10). Le courant liquide (29) provenant du récipient à évaporation instantanée renferme environ 930 mol/h de monoéthylène glycol, 2,8 mol/h de diéthylène glycol, 695 mol/h d'eau, 380 mol/h de sous-produits lourds et 44 mol/h de catalyseur. La quasi-totalité de l'eau

est éliminée dans la colonne de distillation (35) fonctionnant sous une pression absolue d'environ 300 mm Hg (au fond). Les produits de queue (29b) renferment le monoéthylène glycol, le diéthylène glycol, les sous-produits lourds et le catalyseur, produits qui sont distillés dans la colonne (37) sous une pression absolue d'environ 85 mm Hg (au fond) pour séparer sensiblement la totalité du monoéthylène glycol en tant que produit de tête (40a). Les produits de queue (40b) sont distillés dans une colonne (39) à environ 85 mm Hg absolu pour séparer le diéthylène glycol en tant que produit de tête (41a). Le courant de queue (41b) ne renferme essentiellement que les sous-produits lourds et le catalyseur. L'ensemble des sous-produits lourds transformés, environ 0,4-0,5 mol%, est évaporé (42), et les sous-produits restants ainsi que le catalyseur sont recyclés aux réacteurs de carbonatation (20 A et B), après avoir pratiqué une faible purge (44). Le catalyseur perdu dans les réactions et séparations est réintroduit par le courant (22), de façon intermittente ou en continu, comme on le désire.

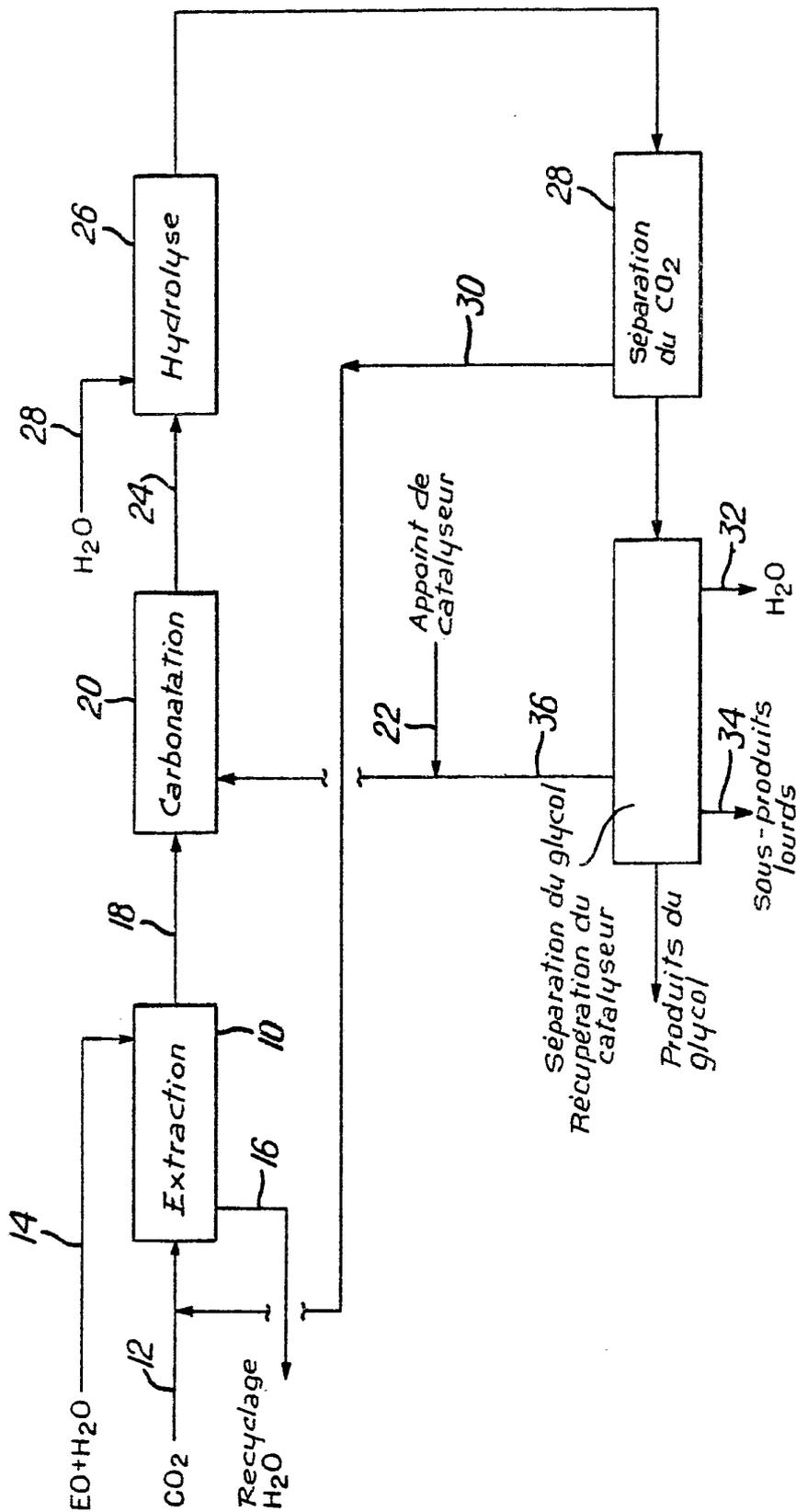


FIG. 1

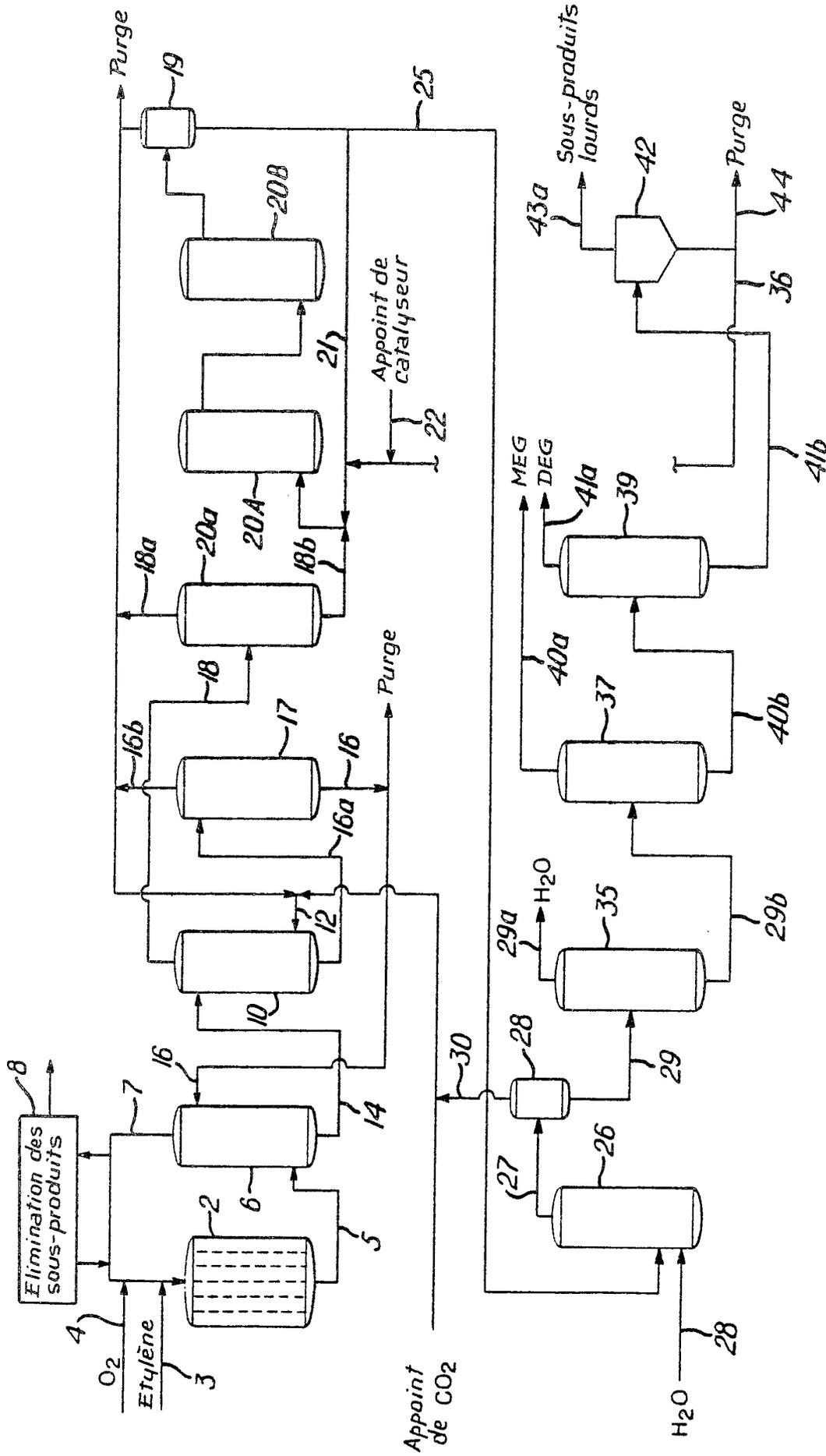


FIG. 2