

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 avril 2013 (11.04.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/050376 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/17 (2006.01) C07C 31/12 (2006.01)
C07C 29/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/069478

(22) Date de dépôt international :
2 octobre 2012 (02.10.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 58913 3 octobre 2011 (03.10.2011) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs : MORVAN, Didier; 16 route de Saint Sorlin, F-69440 Mornant (FR). BAUSSARON, Loïc; 20 rue Bonin, F-69200 Venissieux (FR). BOCQUENET, Géraud; 10, Rue du Verger, F-69360 Communay (FR). JACQUOT, Roland; 15, rue des Pinsons, F-69340 Francheville (FR). MARION, Philippe; 140, Route du Buye, F-69390 Vernaison (FR). BELLIERE-BACCA, Virginie; 7 rue des Carrières Moreau, F-78570 Andresy (FR).

(74) Mandataires : DOMENEGO, Bertrand et al.; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A MIXTURE OF ALCOHOLS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MÉLANGE D'ALCOOLS

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing a mixture (M) comprising at least an alcohol (Aj), said method comprising the following steps: i) a step in which at least an alcohol (Ai) in the gaseous state is oligomerized, thereby producing a mixture (A); and ii) a step in which the mixture (A) is condensed to a gaseous flux and to a liquid flux corresponding to a condensed mixture (A); and iii) a step in which the condensed mixture (A) is hydrogenated in the liquid state.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un mélange (M) comprenant au moins un alcool (Aj), ledit procédé comprenant les étapes suivantes: i) une étape de d'oligomérisation d'au moins un alcool (Ai) en phase gaz conduisant à un mélange (A); et ii) une étape de condensation du mélange (A) conduisant à un flux gazeux et à un flux liquide correspondant à un mélange (A) condensé; et iii) une étape d'hydrogénation en phase liquide du mélange (A) condensé.



WO 2013/050376 A1

Procédé de préparation d'un mélange d'alcools

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange d'alcools.

5 Industriuellement les alcools les plus importants sont l'éthanol, le 1-propanol, le n-butanol, les alcools pour plastifiants présentant une chaîne alkyle en (C6-C11) et les alcools gras présentant une chaîne alkyle en (C12-C18) utilisés comme détergents. Ces différents alcools sont préparés à partir de ressources fossiles soit par voie oxo des oléfines, soit par le procédé Ziegler (oxydation de trialkylaluminium) (K. Ziegler *et al.*,
10 Justus Liebigs Ann. Chem. 629 (1960) 1). Les alcools sont aussi utilisés comme solvants, diluants pour peinture (principalement les alcools légers présentant une chaîne alkyle en (C1-C6)), comme intermédiaires conduisant à des esters, mais également comme composés organiques, comme lubrifiants ou encore comme carburants.

La synthèse de ces alcools se fait souvent en plusieurs étapes et conduit à des
15 mélanges d'alcools. Par exemple, les alcools présentant une chaîne alkyle en C6 sont synthétisés par co-dimérisation de butène et de propène puis convertis en un mélange d'aldéhydes par hydroformylation, avant d'être hydrogénés, pour finalement conduire à un mélange d'alcools présentant une chaîne alkyle en C6. Par exemple, le butanol est jusqu'à présent produit en grande majorité par le procédé d'hydroformylation du propylène
20 un dérivé du pétrole (Wilkinson *et al.*, *Comprehensive Organometallic Chemistry, The synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*, Pergamon Press 1981, 8). Le butanol peut aussi être obtenu par des procédés fermentaires revenus d'actualité avec la hausse des matières premières pétrolières. La fermentation acétobutylique plus connue sous le nom de fermentation ABE coproduit un mélange
25 d'éthanol, d'acétone et de butanol dans un ratio pondéral voisin de 1/3/6. La bactérie source de la fermentation appartient à la famille des *clostridium acétobutylicum*.

Etant donné la diversité des alcools nécessaires à l'industrie chimique et la large
30 gamme d'utilisation, il existe donc un besoin de mettre en place un procédé simplifié de formation d'alcools conduisant à de bons rendements (et minimisant les mélanges). Il est aussi intéressant d'avoir un procédé flexible permettant d'utiliser de l'éthanol issu de matières renouvelables pour former des alcools plus lourds biosourcés.

35 La présente invention a pour but de fournir un procédé comprenant une simplification de l'étape de séparation des alcools formés.

L'invention a également pour but de préparer un mélange d'alcools dépourvu de gaz incondensables.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour obtenir un mélange d'alcools dépourvu d'aldéhyde et notamment d'acétaldéhyde.

5 De plus, l'invention a pour but de fournir un procédé permettant une stabilisation du milieu réactionnel.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'alcools, et notamment de butanol, facile à mettre en œuvre et conduisant à un meilleur rendement global de la réaction.

10

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un mélange (M) comprenant au moins un alcool (A_j), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) une étape d'oligomérisation d'au moins un alcool (A_i) en phase gaz conduisant à un mélange (A) ;
- 15 ii) une étape de condensation du mélange (A) conduisant à un flux gazeux et à un flux liquide correspondant à un mélange (A) condensé ; et
- iii) une étape d'hydrogénation en phase liquide du mélange (A) condensé.

20 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « mélange (A) », un mélange issu de l'étape i) d'oligomérisation d'au moins un alcool (A_i) en phase gaz. Le mélange (A) représente donc un mélange gazeux à la température de réaction.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « mélange (A) condensé », un mélange (A) qui a subi une étape ii) de condensation à l'issue de l'étape i). Le mélange (A) condensé constitue le mélange soumis à l'étape iii) d'hydrogénation en phase liquide.

25 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « alcools (A_i) » des alcools dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée comprend n atomes de carbone, avec n représentant un entier compris de 1 à 10. Selon l'invention, le terme « alcools (A_i) » englobe également le terme « alcools de départ ». Les « alcools (A_i) » selon l'invention peuvent être par exemple : le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'hexanol, l'heptanol, l'octanol, le nonanol ou le décanol. Les alcools (A_i) désignent les alcools de départ avant l'étape d'oligomérisation.

30 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « alcools (A_j) » des alcools dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprend m atomes de carbone, avec m représentant un nombre entier compris de 2 à 20. Selon l'invention, le

terme « alcools (Aj) » englobe également le terme « alcools formés » ou encore « alcools valorisables ». Les « alcools (Aj) » selon l'invention peuvent être par exemple l'éthanol, le butanol, l'hexanol, l'octanol, le décanol, l'éthyl-2-butanol et l'éthyl-2-hexanol.

Dans le cadre de l'invention, les alcools (Aj) sont obtenus par oligomérisation d'un ou plusieurs alcools (Ai).

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « oligomérisation d'un alcool », un processus de transformation d'un alcool monomère en un alcool oligomère. Selon l'invention, l'oligomérisation peut être par exemple une dimérisation.

Préférentiellement, l'alcool (Ai) est l'éthanol.

Selon un mode de réalisation particulier, l'oligomérisation est une dimérisation, préférentiellement une dimérisation d'éthanol. Dans ce mode de réalisation, le mélange (M) obtenu comprend du butanol.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange (M) comprenant du butanol, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) une étape d'oligomérisation, notamment de dimérisation, d'éthanol en phase gaz conduisant à un mélange (A) ;
- ii) une étape de condensation du mélange (A) conduisant à un flux gaz et à un flux liquide correspondant au mélange (A) condensé ; et
- iii) une étape d'hydrogénation en phase liquide du mélange (A) condensé.

Typiquement, l'étape d'oligomérisation, notamment de dimérisation, en phase gaz peut être réalisée au moyen de tout réacteur, généralement connu de l'homme du métier.

Selon l'invention, l'(les) alcool(s) (Ai) utilisé(s) peut(vent) être anhydre(s) ou aqueux. Si l'(es) alcool(s) (Ai) utilisé(s) est(sont) aqueux, il(s) peut(vent) comprendre de 0,005 à 20% en poids d'eau par rapport au poids total d'alcool(s) (Ai).

Selon un aspect de l'invention, l'étape i) d'oligomérisation, notamment de dimérisation, du procédé peut être effectuée en présence d'un catalyseur solide acido-basique. Préférentiellement, le catalyseur est de type phosphate d'alcalinoterreux. Plus particulièrement, le catalyseur est choisi parmi les catalyseurs de la famille des hydroxyapatites de calcium (HAP), de formule générale $\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z}$ avec $0 < z \leq 1$.

Selon un mode de réalisation, lorsque le catalyseur est choisi parmi les hydroxyapatites de calcium, le ratio molaire (Ca+M)/P (avec Ca représentant le calcium, P le phosphore et M un métal) est compris de 1,5 à 2, de préférence de 1,5 à 1,8, et
5 préférentiellement de 1,6 à 1,8. Selon l'invention, M peut représenter un métal ou un oxyde de métal, allant de 0 à 50% molaire de substitution du calcium, en particulier de 0 à 20% molaire, et peut être choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Sc, Y, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb et Yb.

10 Selon l'invention, l'étape i) du procédé peut être réalisée à une température comprise de 100°C à 500°C, de préférence de 200°C à 450°C, et préférentiellement de 300°C à 450°C. En particulier, la température est comprise de 350°C à 425°C, et plus particulièrement de 375°C à 425°C.

15 Selon l'invention, l'étape i) peut être réalisée à une pression comprise de 0,3 à 6 bar absolu, et préférentiellement de 0,8 à 5 bar absolu.

20 Dans l'étape i) du procédé de l'invention, un ou plusieurs alcools (Ai), notamment l'éthanol, peut(vent) être alimenté(s) en phase vapeur. Le débit d'alcool(s) (Ai) de ladite étape i) est compris de 1 à 10 g d'alcool (Ai), par heure et par g de catalyseur, de préférence de 1 à 8, préférentiellement de 1 à 6 et encore plus préférentiellement de 1 à 5. En particulier, le débit d'alcool(s) (Ai) est compris de 2 à 6 g d'alcool(s) (Ai) par heure et par g de catalyseur.

25 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « productivité », la mesure de l'efficacité du procédé. La productivité selon l'invention correspond à la quantité d'un alcool (Aj), notamment du butanol, produite par heure, pour un gramme de catalyseur utilisé dans le procédé.

30 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « rendement », le rapport exprimé en pourcentage, entre la quantité obtenue de produit et la quantité théorique désirée.

35 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « sélectivité », le nombre de moles d'alcool (Ai), et notamment d'éthanol, transformées en produit désiré par rapport au nombre de moles d'alcool (Ai), transformées.

Selon l'invention, l'étape i) en phase gaz (phase vapeur), peut conduire à un mélange (A) comprenant notamment de 1% à 30% en poids, de produits réductibles, considérés comme des intermédiaires de réaction.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « produit réductible », un composé qui peut être réduit au cours de l'étape d'hydrogénation iii), tel qu'un alcène, un alcyne, un aldéhyde ou une cétone. Selon l'invention, les produits réductibles peuvent être par exemple, l'acétaldéhyde, les crotonaldéhydes (*cis* et *trans*), les alcools crotyliques (*cis* et *trans*), le buten-1-ol, le butadiène, le butanal, les hénols et l'hexanal.

Selon l'invention, le mélange (A) est soumis à l'issue de l'étape i) et avant l'étape iii), à une étape de condensation du mélange (A) (étape ii) conduisant à un flux gazeux et à un mélange (A) condensé correspondant à un flux liquide. Cette étape permet d'effectuer la réaction d'hydrogénation en phase liquide.

Selon un autre aspect de l'invention, le mélange (A) condensé peut être soumis à l'issue de l'étape ii) et avant l'étape iii), à une étape de séparation des flux liquide/gaz, afin d'éliminer le flux gaz.

Selon l'invention, l'étape supplémentaire de séparation des flux liquide/gaz peut être réalisée sur le mélange (A) condensé, afin d'éliminer le flux gaz et les constituants légers non valorisables. Cette étape permet avantageusement de s'affranchir des gaz incondensables.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « gaz incondensable », un gaz qui ne peut pas être condensé en une phase liquide, à une température supérieure à 20°C à pression atmosphérique. Selon l'invention, les gaz incondensables peuvent être par exemple le monoxyde de carbone, le butène, l'éthylène, l'hexène, le butane, le dioxyde de carbone, l'hydrogène et l'éthane.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet avantageusement d'obtenir une meilleure durée de vie du catalyseur de la réaction d'hydrogénation. En effet, le procédé selon l'invention comprenant une étape ii) de condensation du mélange réactionnel (A) en sortie d'oligomérisation, notamment de dimérisation, (à l'issue de l'étape i) et de séparation des flux liquide/gaz, permet de séparer les gaz incondensables de la phase liquide à hydrogéner (étape iii). Or, ces gaz incondensables contiennent notamment des quantités non négligeables de monoxyde de carbone (CO), jusqu'à 130 ppm, qui est un poison des catalyseurs d'hydrogénation classiquement utilisés industriellement comme le nickel.

Cette séparation permet également d'éviter le cokage du catalyseur d'hydrogénation souvent dû aux espèces incondensables carbonées du type éthane, éthylène, hexène, butane, butadiène. Certaines de ces espèces ont en effet tendance à polymériser.

Cette séparation permet également une économie d'hydrogène puisque les espèces insaturées, butadiène, éthylène, hexène notamment présentent dans le flux gazeux ne sont pas hydrogénées.

Selon un mode de réalisation, le mélange (A) obtenu à l'issue de l'étape i) est refroidi à une température comprise entre 0°C et 100°C, afin de condenser et séparer les différents constituants dudit mélange (A). Le refroidissement peut être réalisé en utilisant une technologie bien connue de l'homme du métier, tel qu'un échangeur de chaleur type tubes / calandre ou un échangeur à plaques. A l'issue de l'étape de condensation ii) du mélange (A), un flux vapeur (flux gaz) et un flux liquide (mélange (A) condensé) sont obtenus.

Selon l'invention, le flux vapeur et le mélange (A) condensé peuvent être séparés dans un ou plusieurs séparateurs liquides vapeurs simples fonctionnant à des températures de plus en plus basses en incluant des échangeurs de chaleur, dans une colonne de distillation ou dans ces deux types d'équipements en série.

A l'issue de l'étape de séparation, deux flux peuvent être obtenus, un flux gazeux contenant préférentiellement au moins un alcool (Ai), notamment de l'éthanol, et des gaz tels que l'hydrogène, l'éthane, l'éthylène ou le butène et, un flux liquide contenant le reste de d'alcool(s) (Ai) non converti, l'eau issue de la réaction ainsi que les alcools (Aj) valorisables.

Selon l'invention, le procédé peut comprendre une étape de lavage du flux gazeux obtenu à l'issue de l'étape de séparation. L'étape de lavage peut être réalisée dans un absorbeur afin de récupérer l'(les) alcool(s) (Ai) contenu, notamment l'éthanol, ainsi que de l'acétaldéhyde entraîné dans le flux gazeux issu de l'étape de séparation.

Selon un mode de réalisation, cette étape de lavage par absorption peut être réalisée dans une colonne de lavage fonctionnant à la température minimale possible, comprise de 0°C à 50°C, selon les sources froides disponibles, et à la même pression que l'étape i) (aux pertes de charge près). Elle peut être réalisée avec de l'eau exempte d'alcools (Ai), et notamment exempte d'éthanol, ou en utilisant des alcools (Aj) produits plus loin dans le procédé.

Le flux gazeux issu de l'étape de lavage est avantageusement purifié de manière à récupérer l'hydrogène présent dans ledit flux gazeux en vue de l'utiliser dans l'étape d'hydrogénation iii). En particulier, l'hydrogène peut être purifié par un mécanisme d'adsorption modulée en pression (connue sous la technologie PSA pour désigner l'expression Pressure Swing Adsorption), par utilisation d'une membrane poreuse, par absorption ou encore par cryogénie.

Selon un autre mode de l'invention, le mélange (A) condensé, ayant éventuellement été soumis à une étape supplémentaire de séparation, est soumis à une étape iii) d'hydrogénation en phase liquide. De manière plus précise, le(s) alcool(s) (Ai), mis en œuvre dans ladite étape i) du procédé selon l'invention, présent(s) dans ledit mélange (A) condensé et n'ayant pas réagi, par exemple l'éthanol, sont avantageusement séparés du(es) alcool(s) (Aj) également présent(s) dans ledit mélange (A) condensé par séparation liquide/liquide, préalablement à la mise en œuvre de ladite étape iii). Selon ce mode de réalisation, ledit mélange (A) condensé est préférentiellement soumis à au moins une étape de distillation de manière à obtenir au moins un premier flux liquide comprenant, préférentiellement constitué, le(s) alcool(s) (Ai) n'ayant pas réagi au cours de la mise en œuvre de ladite étape i) du procédé selon l'invention et un deuxième flux liquide comprenant, préférentiellement constitué, le(s) alcool(s) (Aj). Conformément audit mode de réalisation, le(s) alcool(s) (Ai) extrait(s) dudit mélange (A) condensé sont avantageusement directement valorisables, par exemple pour être introduit(s) dans des bases carburants.

Selon un mode de réalisation, le mélange (A) condensé issu de l'étape ii) peut être ramené à une température inférieure à 165°C par une technologie bien connue de l'homme de l'art, tel qu'un échangeur de type tube calandre ou à plaques.

Selon l'invention, l'étape d'hydrogénation en phase liquide est réalisée à une température inférieure ou égale à 165°C. En particulier, la température est comprise de 50°C à 165°C, de préférence de 60°C à 162°C, et préférentiellement de 80°C à 160°C.

Selon l'invention, le mélange (A) condensé est ensuite mis en contact avec un débit d'hydrogène suffisant pour hydrogéner les produits réductibles. Selon l'invention, le débit d'hydrogène peut être compris de 0,48 à 240 L/g_{alcool(Ai)}/g_{catalyseur}, et de préférence de 1,5 à 48 L/g_{alcool(Ai)}/g_{catalyseur} dans les conditions normales de température et de pression.

Selon un mode de réalisation, l'étape d'hydrogénation en phase liquide est réalisée à une pression supérieure ou égale à 10 bar. En particulier, la pression est comprise de 10 à 50 bar, de préférence de 12 à 45 bar, et préférentiellement de 15 à 40 bar.

5 Selon l'invention, l'hydrogène utilisé dans ladite étape iii) provient dudit flux gazeux purifié selon une des méthodes décrites ci-dessus et/ou d'un procédé de production d'hydrogène mettant en œuvre un hydrocarbure ou un alcool tel que l'éthanol.

10 Selon l'invention, l'étape d'hydrogénation en phase liquide peut être effectuée en présence d'un catalyseur métallique, choisi dans le groupe constitué de Fe, Ni, Co, Cu, Cr, W, Mo, Pd, Pt, Rh et Ru, ledit catalyseur pouvant être éventuellement supporté. A titre de support, on peut citer l'alumine, la célite, le dioxyde de zirconium, le dioxyde de titane ou la silice. De préférence, le catalyseur utilisé est choisi dans le groupe constitué de Ni, Co, Cu, Pd, Pt, Rh et Ru, éventuellement supporté. Le catalyseur peut être du type nickel de Raney.

15 Selon l'invention, les métaux peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Typiquement, l'étape d'hydrogénation en phase liquide peut être réalisée au moyen de tout réacteur, généralement connu de l'homme du métier.

20 Selon un mode de réalisation, l'étape d'hydrogénation en phase liquide peut être réalisée dans un réacteur à lit fixe tubulaire ou multitubulaire, isotherme ou adiabatique, ou un réacteur échangeur enduit de catalyseur, ou un réacteur agité par un mobile auto-aspirant, ou un éjecteur type venturi ou tubulaire.

Selon l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape iii) peut être immobilisé, sous forme de grains, d'extrudés ou sous forme de mousse métallique.

25 Selon l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape iii) peut être sous forme de fines particules.

Selon l'invention, deux équipements différents peuvent être envisagés pour réaliser l'étape d'hydrogénation :

- 30 a) l'un dans lequel le catalyseur peut être immobilisé dans un réacteur sous forme de grains ou d'extrudés ou supporté sur une mousse métallique. Le réacteur associé à ce type de catalyseur est préférentiellement un lit fixe tubulaire ou multitubulaire, isotherme ou adiabatique, ou un réacteur échangeur enduit de catalyseur, opéré en mode ruisselant ou noyé ;
- 35 b) l'autre dans lequel le catalyseur peut être sous forme de fines particules (de 5 à 100 μm de diamètre) en suspension dans la phase liquide. Le réacteur

préférée pour ce type de catalyseur peut être choisi dans le groupe des réacteurs agités par un mobile auto aspirant ou un éjecteur type venturi ou tubulaire. Typiquement, dans ce type d'équipement, le catalyseur doit ensuite être séparé par une technologie adaptée type filtre tangentielle ou

5 décanteur.

Préférentiellement, l'étape d'hydrogénation en phase liquide est réalisée dans un équipement de type a) décrit ci-dessus.

10 Selon l'invention, le mélange (M) obtenu à l'issue de l'étape d'hydrogénation est dépourvu des espèces intermédiaires obtenues à l'issue de l'étape i), tels que les alcoologènes, comme les alcools crotyliques (*cis* et *trans*), le butanal, le buten-1-ol, l'hexanal ou les crotonaldéhydes (*cis* et *trans*), les hénols qui ont été réduits sous forme de produits valorisables. L'étape d'hydrogénation peut donc permettre une augmentation

15 du rendement de la réaction en tous les différents alcools (Aj) générés.

Selon l'invention, le mélange (M) obtenu est dépourvu d'espèces aldéhydiques, et notamment dépourvu d'acétaldéhyde, ce qui permet une meilleure stabilité dans le temps dudit mélange (M).

20 Selon l'invention, le mélange (M) peut comprendre le reste d'alcool(s) (Ai) non converti(s), et notamment d'éthanol, de l'eau issue de la réaction et/ou provenant d'alcool(s) (Ai) neuf, et des alcools (Aj), notamment du butanol.

Selon un mode de réalisation particulier, le mélange (M) obtenu selon le procédé peut comprendre au moins 5% (en poids par rapport au poids total du mélange (M)) de

25 butanol, de préférence au moins 8%, et préférentiellement au moins 10% de butanol.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « alcool (Ai) neuf », l'alcool (Ai) utilisé comme réactif de départ dans la réaction d'oligomérisation. Selon l'invention, l'alcool (Ai) neuf diffère de l'alcool (Ai) de recyclage.

30 Conformément au procédé selon l'invention, ledit mélange (M) comprend préférentiellement plusieurs alcools (Aj) dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprend m atomes de carbone, avec m représentant un nombre entier égal à 2 ou compris de 2 à 20. De manière préférée, ledit mélange (M) comprend au moins du butanol (m = 4). Selon un autre aspect de l'invention, le mélange (M) comprend, outre du

35 butanol, d'autres alcools (Aj), dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprend m atomes de carbone, avec m représentant un nombre entier égal à 2 ou compris de 2 à 20.

Plus particulièrement, le mélange (M) peut comprendre, outre le butanol, des alcools linéaires, tel que l'hexanol, l'octanol ou le décanol, ou des alcools ramifiés tels que l'éthyl-2-butanol ou l'éthyl-2-hexanol.

5 Selon un aspect de l'invention, le procédé peut comprendre, à l'issue de l'étape iii), des étapes successives de distillation pour séparer les différents alcools valorisables du mélange (M), ainsi que des étapes de recyclage d'alcool(s) (Ai), notamment de l'éthanol.

10 Plus particulièrement, le mélange (M) contenant le reste d'alcool(s) (Ai) non converti, notamment de l'éthanol, l'eau issue de la réaction et/ou provenant d'alcool(s) (Ai) neuf(s), et les alcools valorisables, peuvent être séparés dans un ensemble de colonnes de distillation destinées à récupérer les alcools valorisables, éliminer l'eau issue de la réaction et l'eau issue d'alcool(s) (Ai) neuf(s) (dans le cas où l'(les) alcool(s) (Ai) utilisé(s) pour l'oligomérisation est(sont) aqueux) et recycler l'(les) alcool(s) (Ai) non converti(s) de la réaction, généralement sous leur forme azéotrope.

15

Selon un mode de réalisation, le mélange (M) issu de l'hydrogénation sous pression peut être détendu à une pression permettant d'effectuer la séparation de l'azéotrope eau/alcool(s) (Ai) et des alcools valorisables.

20 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « mélange (M) détendu », un mélange (M) qui a été détendu à l'issue de l'étape d'hydrogénation.

Selon l'invention, le mélange (M) détendu issu de l'hydrogénation, peut être dirigé vers un ensemble de deux colonnes de distillation désignées C1 et C2, imbriquées pour obtenir trois flux :

- 25 - F1 : l'azéotrope eau / alcool(s) (Ai), et notamment l'azéotrope eau/éthanol, qui est recyclé ;
- F2 : l'eau issue d'alcool(s) (Ai) neuf(s) ainsi que l'eau issue de la réaction ; et
- F3 : les alcools (Aj), notamment le butanol.

30 Selon un mode de réalisation, les colonnes C1 et C2 peuvent être des colonnes à plateaux ou des colonnes à garnissage.

35 La présence de l'azéotrope eau / alcool(s) (Ai), et notamment de l'azéotrope eau/éthanol, rend difficile l'élimination de l'eau de réaction. Pour faciliter cette séparation, le phénomène de démixtion des mélanges alcool(s) (Aj) / eau peut être utilisé. Lors de la distillation pour obtenir les alcools (Aj) (F3) en pied et l'azéotrope eau / alcool(s) (Ai) (F1)

en tête, une démixtion peut se produire pour générer deux phases liquides en équilibre, une phase riche en alcool(s) (Aj) et une phase riche en eau. Ce phénomène peut être utilisé pour faciliter la séparation de divers constituants.

L'alimentation peut être réalisée dans la colonne C1, à l'étage permettant d'optimiser les performances de l'ensemble.

Selon l'invention, un décanteur peut être installé en partie basse de la colonne C1, en dessous du plateau d'alimentation qui sépare ces deux phases liquides, ou le décanteur peut être installé à l'intérieur ou à l'extérieur de la colonne C1. La phase organique, riche en alcool(s) (Aj) peut être recyclée comme reflux interne de la colonne C1 et permet d'obtenir le mélange d'alcools (Aj) en pied de cette colonne C1. La phase aqueuse peut sortir de la colonne C1 et être envoyée vers une colonne C2 qui peut être une colonne de séparation à reflux ou un simple stripeur. Cette colonne C2, peut être rebouillie et peut permettre d'obtenir en pied un flux d'eau exempt d'alcools (Ai) et (Aj), et notamment exempt d'éthanol et de butanol.

Selon l'invention, le distillat de la colonne C2 peut être préférentiellement sous forme vapeur, cette colonne fonctionnant à la même pression que la colonne C1. La phase vapeur de cette colonne C2 peut être renvoyée vers la colonne C1, préférentiellement à l'étage au-dessus de l'étage du décanteur liquide / liquide. La tête de la colonne C1 est classique et peut comprendre un condenseur permettant d'obtenir le reflux nécessaire à la séparation. L'azéotrope eau / alcool(s) (Ai) (F1), et notamment l'azéotrope eau/éthanol, peut alors être obtenu en tête. Il peut être obtenu en phase vapeur ou en phase liquide. S'il est obtenu en phase vapeur, cela évite d'avoir à le vaporiser avant d'alimenter la réaction de synthèse, ce qui permet avantageusement de diminuer la consommation énergétique nécessaire.

Selon l'invention, les alcools (Aj) (F3) sont obtenus en pied de la colonne C1. Ils peuvent être séparés par simple distillation dans une colonne supplémentaire C3 pour obtenir le butanol pur en tête et les autres alcools (Aj) différents du butanol en pied.

Les différents alcools (Aj) peuvent ensuite être séparés par des distillations successives pour obtenir ces différents alcools dans l'ordre de leurs points d'ébullition. La séparation des alcools par distillation peut encore être réalisée par la technologie de distillation dite colonne à cloison (connue sous le terme anglais DWC pour désigner l'expression Dividing Wall Column).

Selon un mode de réalisation, l'alcool (Ai) neuf, et notamment l'éthanol neuf, pur ou contenant de l'eau ainsi que l'alcool (Ai) de recyclage, et notamment l'éthanol de recyclage, s'il est liquide peuvent être vaporisés puis surchauffés jusqu'à la température

de réaction avant d'entrer dans un réacteur où a lieu l'oligomérisation (réacteur d'oligomérisation). Si l'alcool (Ai) de recyclage, notamment l'éthanol de recyclage, est sous forme vapeur, l'alcool (Ai) neuf, et notamment l'éthanol neuf, peut être vaporisé puis surchauffé jusqu'à la température de réaction avant d'entrer dans le réacteur d'oligomérisation.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement une augmentation du rendement global de la réaction, une simplification de l'étape de séparation des alcools (Aj) formés et une stabilisation du milieu réactionnel.

L'étape d'hydrogénation en phase liquide permet avantageusement une meilleure sélectivité qu'un procédé comprenant une étape d'hydrogénation en phase gazeuse. En effet, l'hydrogénation phase gaz des lots issus d'une oligomérisation, et notamment une dimérisation, de d'alcool(s) (Ai), et notamment d'éthanol, sur catalyseurs acido-basiques n'est pas complète, il subsiste notamment des aldéhydes comme l'acétaldéhyde, tel que cela a été observé dans la demande EP 2206763. Ceci est dû à un équilibre thermodynamique. Or, l'acétaldéhyde n'est pas un produit valorisable et engendre des problèmes de séparation. En effet, la séparation de l'éthanol et de l'acétaldéhyde est difficile, car il existe un azéotrope.

Il a été constaté qu'en hydrogénant ces lots en phase liquide on obtient une réduction complète de toutes les espèces, dont l'acétaldéhyde qui forme de l'éthanol. Ainsi, le procédé selon l'invention permet de faciliter les séparations dans la mesure où le mélange comporte une espèce en moins à séparer et qu'il existe moins de binaires acétaldéhydes-alcools. L'éthanol formé à partir de l'acétaldéhyde selon l'invention peut ensuite être réinjecté dans le procédé. Ceci a pour effet de baisser la conversion de l'éthanol et ainsi d'augmenter les sélectivités et les rendements en alcools valorisables, et notamment en butanol. Ainsi, l'étape d'hydrogénation en phase liquide permet d'améliorer l'efficacité et la sélectivité globale du procédé. Par ailleurs, l'hydrogénation en phase liquide est intéressante car elle permet de stabiliser le mélange dans le temps, dû à l'absence des espèces aldéhydiques.

L'étape d'hydrogénation en phase liquide est intéressante pour diminuer le dimensionnement du procédé. En effet, une hydrogénation en phase liquide permet d'utiliser des quantités d'hydrogène et de catalyseur moindres que pour une hydrogénation en phase gazeuse (dont un excès molaire de H_2 est nécessaire), tout en conservant une efficacité élevée.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois la limiter.

Exemples

5

Exemple 1 : Hydrogénation phase liquide avec catalyseur Ni (HTC) à 130°C

A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 68g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,71) (fournisseur : Sangi), 3,1 ml/min d'éthanol à 99,8%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température de réaction était de 390°C et la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide a été récupérée après condensation à 10°C du mélange en sortie de réacteur. L'hydrogénation a été réalisée sur un lot de 200g de la phase liquide précédemment récoltée dans un autoclave sous une pression de 30 bar d'hydrogène, à 130°C pendant 30 minutes avec 2g de catalyseur au nickel supporté sur alumine du fournisseur Johnson Matthey (Ni HTC 500, extrudés de 1,2mm contenant 21% en poids de nickel), activé selon les recommandations du fournisseur. Le mélange issu de cette étape d'hydrogénation a été injecté, après filtration, dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25µm, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol).

La conversion de l'éthanol est de 31,2%. Les pourcentages poids des différents produits quantifiés sont comme suit :

Butanol : 16%

Ether diéthylique : 0,2%

Ethyl-butanol : 1,4%

Hexanol : 1,8%

Ethyl-Hexanol : 0,3%

Octanol : 0,25%

Xylène : 0,08%

Acétaldéhyde : 0%

Alcool crotyle et isomères : 0%

Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

35

Ainsi, un rendement en butanol de 19,6% et une productivité de 0,34g de butanol par heure et par g de catalyseur ont été obtenus. Aucune trace d'aldéhydes ou d'insaturations n'a été détectée, ce qui confirme que l'hydrogénation a été totale.

5 Exemple 2 : hydrogénation phase liquide avec catalyseur Ni (HTC) en poudre à 120°C

A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 68g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,71) (fournisseur : Sangi), 5,35 ml/min d'éthanol à 99,8%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température de réaction était de 400°C, la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide a été récupérée après condensation à 10°C du mélange en
10 sortie de réacteur. L'hydrogénation a été réalisée sur un lot de 200g de la phase liquide précédemment récoltée dans un autoclave sous une pression de 30 bar d'hydrogène, à 120°C pendant 30 minutes avec 2g de catalyseur au nickel supporté sur alumine broyé en poudre du fournisseur Johnson Matthey (Ni HTC 500, contenant 21% en poids de nickel), activé selon les recommandations du fournisseur. Le mélange issu de cette étape
15 d'hydrogénation a été injecté, après filtration, dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25µm, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol).

La conversion de l'éthanol est de 25,5%. Les pourcentages poids des différents produits
20 sont comme suit :

Butanol : 13,9%

Ether diéthylique : 0,1%

Ethyl-butanol : 1%

Hexanol : 1,4%

25 Ethyl-Hexanol : 0,2%

Octanol : 0,17%

Xylène : 0,06%

Acétaldéhyde : 0%

Alcool crotylique et isomères : 0%

30 Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

35 Ainsi, un rendement en butanol de 17% et une productivité de 0,51g de butanol par heure et par g de catalyseur ont été obtenus. Aucune trace d'aldéhydes ou d'insaturations n'a

été détectée, l'hydrogénation a été totale. De plus, il a été noté que 100% de la masse engagée a été récupérée, il n'y a donc pas eu crackage de la matière en CO et méthane.

Exemple 3 : hydrogénation phase liquide avec catalyseur Ni (HTC) à 120°C, dimérisation issue d'un ratio Ca/P différent

A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 72g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,685) (fournisseur : Sangi), 5,65 ml/min d'éthanol à 95%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température de réaction était de 400°C, la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide a été récupérée après condensation à 10°C du mélange en sortie de réacteur. L'hydrogénation a été réalisée sur un lot de 200g de la phase liquide précédemment récoltée dans un autoclave sous une pression de 30 bar d'hydrogène, à 120°C pendant 30 minutes avec 2g de catalyseur au nickel supporté sur alumine du fournisseur Johnson Matthey (Ni HTC 500, extrudés de 1,2mm contenant 21% en poids de nickel), activé selon les recommandations du fournisseur. Le mélange issu de cette étape d'hydrogénation a été injecté, après filtration, dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25µm, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol).

La conversion de l'éthanol est de 20%. Les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 10,4%

Ether diéthylique : 0,1%

Ethyl-butanol : 0,9%

Hexanol : 1%

Ethyl-Hexanol : 0,12%

Octanol : 0,14%

Xylène : 0,06%

Acétaldéhyde : 0%

Alcool crotylique et isomères : 0%

Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

Ainsi, un rendement en butanol de 17% et une productivité de 0,51g de butanol par heure et par g de catalyseur ont été obtenus. Aucune trace d'aldéhydes ou d'insaturations n'a été détectée, l'hydrogénation a donc été totale.

5 Exemple 4 : hydrogénation phase liquide avec catalyseur Co (HTC) à 130°C

A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 68g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,71) (fournisseur : Sangi), 5,35 ml/min d'éthanol à 99,8%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température de réaction était de 400°C, la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide après condensation à 10°C du mélange en sortie de réacteur. L'hydrogénation a été réalisée sur un lot de 200g de la phase liquide précédemment récoltée dans un autoclave sous une pression de 30 bar d'hydrogène, à 130°C pendant 30 minutes avec 2g de catalyseur au cobalt supporté sur alumine du fournisseur Johnson Matthey (Co HTC 2000, extrudés de 1,2mm contenant 15% en poids de cobalt), activé selon les recommandations du fournisseur. Le mélange issu de cette étape d'hydrogénation a été injecté, après filtration, dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25µm, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol).

La conversion de l'éthanol est de 30,4%. Les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 15%

Ether diéthylique : 0,1%

Ethyl-butanol : 1,25%

Hexanol : 1,55%

25 Ethyl-Hexanol : 0,28%

Octanol : 0,2%

Xylène : 0,06%

Acétaldéhyde : 0%

Alcool crotylique et isomères : 0%

30 Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

Ainsi, un rendement en butanol de 18,4% et une productivité de 0,55g de butanol par heure et par g de catalyseur ont été obtenus. Aucune trace d'aldéhydes ou d'insaturations n'a été détectée, l'hydrogénation a donc été totale.

5 Exemple 5 : hydrogénation phase liquide avec catalyseur Ni-3354E (BASF) en poudre à 120°C

10 A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 68g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,71) (fournisseur : Sangi), 5,35 ml/min d'éthanol à 99,8%pds (eau qsp 100) a été alimentée. La température de réaction était de 400°C, la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide a été récupérée après condensation à 10°C du mélange en sortie de réacteur. L'hydrogénation a été réalisée sur un lot de 200g de la phase liquide précédemment récoltée dans un autoclave sous une pression de 30 bar d'hydrogène, à 120°C pendant 30 minutes avec 2g de catalyseur au nickel supporté sur silice broyé en poudre du fournisseur BASF (Ni-3354 E, contenant 60% en poids de nickel), activé selon 15 les recommandations du fournisseur. Le mélange issu de cette étape d'hydrogénation a été injecté, après filtration, dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25µm, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol).

20 La conversion de l'éthanol est de 25,9%. Les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 13,9%

Ether diéthylique : 0,1%

Ethyl-butanol : 1%

25 Hexanol : 1,4%

Ethyl-Hexanol : 0,2%

Octanol : 0,17%

Xylène : 0,06%

Acétaldéhyde : 0%

30 Alcool crotylique et isomères : 0%

Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

35

Ainsi, un rendement en butanol de 17% et une productivité de 0,51g de butanol par heure et par g de catalyseur ont été obtenus. Aucune trace d'aldéhydes ou d'insaturations n'a été détectée, l'hydrogénation a donc été totale. Il a été observé que 100% de la masse engagée a été récupérée, il n'y a donc pas eu crackage de la matière en CO et méthane.

5

Exemple 6 : hydrogénation phase liquide avec catalyseur Ni (HTC) à 160°C

A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 68g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,71) (fournisseur : Sangi), 3,1 ml/min d'éthanol à 99,8%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température de réaction était de 390°C, la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide a été récupérée après condensation à 10°C du mélange en sortie de réacteur. L'hydrogénation a été réalisée sur un lot de 200g de la phase liquide précédemment récoltée dans un autoclave sous une pression de 30 bar d'hydrogène, à 160°C pendant 30 minutes avec 2g de catalyseur au nickel supporté sur alumine du fournisseur Johnson Matthey (Ni HTC 500, extrudés de 1,2mm contenant 21% en poids de nickel), activé selon les recommandations du fournisseur. Le mélange issu de cette étape d'hydrogénation a été injecté, après filtration, dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25µm, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol).

La conversion de l'éthanol est de 30,8%. Les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 16,2%

Ether diéthylique : 0,2%

Ethyl-butanol : 1,43%

Hexanol : 1,87%

Ethyl-Hexanol : 0,34%

Octanol : 0,26%

Xylène : 0,1%

Acétaldéhyde : 0%

Alcool crotyle et isomères : 0%

Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

35

Ainsi, un rendement en butanol de 19,8% et une productivité de 0,34g de butanol par heure et par g de catalyseur ont été obtenus. Aucune trace d'aldéhydes ou d'insaturations n'a été détectée, l'hydrogénation a été totale. De plus, il a été observé que 100% de la masse engagée a été récupérée, donc il n'y a pas eu crackage de la matière en CO et méthane (perte de matière).

Exemple 7 (exemple comparatif) : hydrogénation phase gaz

Cet exemple correspond à des quantités identiques à l'exemple 6, mais avec un équipement d'hydrogénation différent, adapté pour des phases gazeuses.

A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 68g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,71) (fournisseur : Sangi), 3,1 ml/min d'éthanol à 99,8%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température de réaction était de 390°C, la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide a été récupérée après condensation à 10°C du mélange en sortie de réacteur. Sur un lot issu de cette dimérisation (378g) une hydrogénation en phase gaz a été effectuée avec 16,8 g de catalyseur 0,5% Pd/SiO₂ (en poids) du fournisseur Calcat (billes de 3 à 5 mm de diamètre) immobilisé dans un réacteur en verre (hauteur 20cm, diamètre 2,8cm) à 150°C avec un débit d'hydrogène de 50 ml/min sous pression atmosphérique et un débit de liquide à hydrogéner de 0,55 ml/min.

La conversion de l'éthanol est de 34%. Les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 15,43%

Ether diéthylique : 0,08%

Ethyl-butanol : 1,29%

Hexanol : 1,77%

Ethyl-Hexanol : 0,3%

Octanol : 0,23%

Xylène : 0,06%

Acétaldéhyde : 0,84% (correspondant à 2,54% de sélectivité)

Alcool crotylique et isomères : 0,05%

Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

Ainsi, dans des conditions d'hydrogénation en phase gazeuse, il reste 0,84% poids d'acétaldéhyde après hydrogénation.

Exemple 8 (exemple comparatif) : hydrogénation phase gaz avec un autre catalyseur et un débit différent

A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 68g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,71) (fournisseur : Sangi), 3,1 ml/min d'éthanol à 99,8%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température de réaction était de 390°C, la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide a été récupérée après condensation à 10°C du mélange en sortie de réacteur. Sur un lot issu de cette dimérisation (193g), une hydrogénation a été effectuée avec 14,4 g de catalyseur 13% (en poids) CuO/SiO₂ du fournisseur Evonik-Degussa (billes de 3 à 5 mm de diamètre) immobilisé dans un réacteur en verre (hauteur 20cm, diamètre 2,8cm) à 150°C avec un débit d'hydrogène de 100 ml/min sous pression atmosphérique et un débit de liquide à hydrogéner de 0,55 ml/min.

La conversion de l'éthanol est de 31,6%. Les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 15,18%

Ether diéthylique : 0,08%

Ethyl-butanol : 1,74%

Hexanol : 1,41%

Ethyl-Hexanol : 0,3%

Octanol : 0,15%

Xylène : 0,06%

Acétaldéhyde : 0,79% (2,57% de sélectivité)

Alcool crotylique et isomères : 0,06%

Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

Ainsi, dans des conditions d'hydrogénation en phase gazeuse, il reste 0,79% poids d'acétaldéhyde après hydrogénation. Au vu de l'exemple 7, il a été observé que même en changeant la nature du catalyseur et en augmentant le débit d'hydrogène, la présence d'acétaldéhyde reste problématique.

Exemple 8 (exemple comparatif) : hydrogénation phase gaz à une haute température

A un réacteur (80cm de hauteur, diamètre 2,8cm) contenant 68g d'hydroxyapatite de calcium (ratio Ca/P = 1,71) (fournisseur : Sangi), 3,1 ml/min d'éthanol à 99,8%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température de réaction était de 390°C, la pression de 1 bar absolu. Une phase liquide a été récupérée après condensation à 10°C du mélange en sortie de réacteur. Sur un lot issu de cette dimérisation (193g), une hydrogénation a été effectuée avec 14,4 g de catalyseur 13% (en poids) CuO/SiO₂ du fournisseur Evonik-Degussa (billes de 3 à 5 mm de diamètre) immobilisé dans un réacteur en verre à 180°C avec un débit d'hydrogène de 100 ml/min sous pression atmosphérique et un débit de liquide à hydrogéner de 0,55 ml/min.

La conversion de l'éthanol est de 31,16%. Les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 15,64%

Ether diéthylique : 0,08%

Ethyl-butanol : 1,42%

Hexanol : 1,75%

Ethyl-Hexanol : 0,3%

Octanol : 0,22%

Xylène : 0,06%

Acétaldéhyde : 0,72% (2,4% de selectivité)

Alcool crotylique et isomères : 0,06%

Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0%

Ainsi, dans des conditions d'hydrogénation en phase gazeuse, il reste 0,79% poids d'acétaldéhyde après hydrogénation. Il a donc été observé que même en augmentant la température de la réaction d'hydrogénation en phase gaz, l'acétaldéhyde est présent et reste problématique.

Des simulations ont été faites en utilisant le logiciel de simulation Aspen pour estimer dans ces conditions l'équilibre acétaldéhyde et hydrogène qui donne de l'éthanol. Avec les propriétés thermodynamiques présentes dans le simulateur, l'hydrogénation dans les conditions de débit, composition, pression et température ci-avant a conduit à une teneur

en acétaldéhyde de 1,3 % poids dans le liquide recueilli pour une température de 150°C et un débit d'hydrogène de 50 ml/mn. Ce qui confirme, aux erreurs de calcul et de mesure prêt que l'hydrogénation de l'acétaldéhyde n'est pas totale en phase gaz.

5

Exemple 9 : Mise en évidence de la formation de CO en sortie de dimérisation :

A un réacteur (hauteur 12 cm, diamètre 1 cm) contenant 6g d'hydroxyapatite de calcium de ratio Ca/P=1,67 (fournisseur : Sangi), 0,47 ml/min d'éthanol à 95%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température était de 400°C, la pression de 1 bar absolu.

10 Il a été observé une conversion en éthanol de 25,7% et les sélectivités suivantes :

BuOH	45,3
Alcools crotlyques	4,3
Butanal	1,2
Crotonaldéhyde	0,4
Ethane	0,1
C ₂ H ₄	6,2
Butane	0,1
C ₄ H ₈	1,4
1,3-butadiène	10,1
Aromatiques	1,8
Autres	23,5
Acétaldéhyde	5,6
CO	0,1

Il convient de noter qu'une sélectivité de 0,1% (CO) correspond à 0,013% (en poids) soit 130 ppm de CO dans le flux à hydrogéner. Ce taux est largement suffisant pour désactiver très rapidement un catalyseur d'hydrogénation.

15

Exemple 10 (exemple comparatif) : cracking lors d'une hydrogénation phase gaz

A un réacteur (hauteur 12 cm, diamètre 1 cm) contenant 6g d'hydroxyapatite de calcium de ratio Ca/P=1,67 (fournisseur : Sangi), 0,47 ml/min d'éthanol à 95%pds (eau qsp 100) ont été alimentés. La température était de 400°C, la pression de 1 bar absolu. Cette dimérisation a été suivie d'une hydrogénation avec 7,7g d'un catalyseur commercial Ni HTC (extrudés) de chez Johnson Matthey à 150°C sous pression atmosphérique avec un débit d'hydrogène de 33ml/min.

20

Il a été observé une conversion en éthanol de 24,6% et les sélectivités suivantes :

BuOH	50
Alcools crotyliques	0
Butanal	0,7
Crotonaldéhyde	0
Ethane	5,3
C ₂ H ₄	0
Butane	6,6
C ₄ H ₈	2,2
1,3-butadiène	0
Aromatiques	0
Autres	23,1
Acétaldéhyde	4,5
CH ₄	2,8
CO	2,6

Les sélectivités du tableau ci-dessus correspondent aux pourcentages (en poids) suivants :

Butanol : 12%

Ether diéthylique : 0,3%

Ethyl-butanol : 1%

Hexanol : 1,2%

Ethyl-Hexanol : 0,2%

Octanol : 0,1%

Xylène : 0,2%

Acétaldéhyde : 1,4%

Alcool crotylique et isomères : 0%

Hexen-1-ol : 0%

Butanal : 0,2%

Crotonaldehyde : 0%

Hexanal : 0,1%

Il a donc été observé la formation de CO et de méthane marqueurs de la perte de matière à l'hydrogénation en phase gaz. Ces produits sont difficilement séparables et donc non valorisables.

Cette hydrogénation a été réalisée avec le même catalyseur que l'exemple 1 (phase liquide) mais en phase gaz cette fois. Il a été observé que l'acétaldéhyde (et d'autres aldéhydes) est toujours présent en fin d'hydrogénation, lors d'une hydrogénation en phase gaz. En revanche, lors de l'hydrogénation en phase liquide (exemple 1), aucune

trace d'acétaldéhyde n'a été observée (ni d'autres aldéhydes). Ceci montre bien l'avantage de travailler en phase liquide.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un mélange (M) comprenant au moins un alcool (A_j),
ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - 5 i) une étape de d'oligomérisation d'au moins un alcool (A_i) en phase gaz conduisant à un mélange (A) ; et
 - ii) une étape de condensation du mélange (A) conduisant à un flux gazeux et à un flux liquide correspondant à un mélange (A) condensé; et
 - 10 iii) une étape d'hydrogénation en phase liquide du mélange (A) condensé.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape i) est une dimérisation d'éthanol.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange (M) comprend du butanol.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange (M) comprend plusieurs alcools (A_j) dont la chaîne alkyle, linéaire ou
20 ramifiée, comprend m atomes de carbone, avec m égal à 2 ou compris de 2 à 20.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape i) est effectuée en présence d'un catalyseur de type phosphate
25 d'alcalinoterreux.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les hydroxyapatites de calcium.
- 30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le ratio molaire (Ca+M)/P de l'hydroxyapatite de calcium est compris de 1,5 à 2, préférentiellement de 1,6 à 1,8, M étant un métal.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que
35 l'étape i) est réalisée à une température comprise de 100°C à 500°C, préférentiellement de 300°C à 450°C.

- 5
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape i) est réalisée à une pression comprise de 0,3 à 6 bar absolu, préférentiellement de 0,8 à 5 bar absolu.
- 10
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le débit d'alcool(s) (Ai) de l'étape i) est compris de 1 à 10 g d'alcool(s) (Ai), par heure et par gramme de catalyseur.
- 15
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape d'hydrogénation en phase liquide est effectuée en présence d'un catalyseur métallique, choisi dans le groupe constitué de Fe, Ni, Co, Cu, Cr, W, Mo, Pd, Pt, Rh et Ru, ledit catalyseur pouvant être éventuellement supporté.
- 20
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le catalyseur est immobilisé, sous forme de grains, d'extrudés ou sous forme de mousse métallique.
13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le catalyseur est sous forme de fines particules.
- 25
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'étape d'hydrogénation en phase liquide est réalisée à une température comprise de 50°C à 165°C, préférentiellement de 80°C à 160°C.
- 30
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'étape d'hydrogénation en phase liquide est réalisée à une pression comprise de 10 à 50 bar, préférentiellement de 15 à 40 bar.
- 35
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'étape d'hydrogénation en phase liquide est réalisée dans un réacteur à lit fixe tubulaire ou multitubulaire, isotherme ou adiabatique ; ou un réacteur échangeur enduit de catalyseur ; ou un réacteur agité par un mobile auto-aspirant ou un éjecteur type venturi ou tubulaire.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le mélange (A) condensé est soumis à l'issue de l'étape ii) et avant l'étape iii), à une étape de séparation des flux liquide/gaz, afin d'obtenir un flux liquide et d'éliminer le flux gaz.

5

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend, à l'issue de l'étape iii), des étapes successives de distillation pour séparer les différents alcools du mélange (M), ainsi que des étapes de recyclage d'alcool(s) (Ai).

10

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce que le(s) alcool(s) (Ai), mis en œuvre dans ladite étape i), présent(s) dans ledit mélange (A) condensé et n'ayant pas réagi, sont séparés du(es) alcool(s) (Aj) présent(s) dans ledit mélange (A) condensé par séparation liquide/liquide, préalablement à la mise en œuvre de ladite étape iii).

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C29/17 C07C29/34 C07C31/12
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TSUCHIDA T ET AL: "Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 259, no. 2, 25 October 2008 (2008-10-25), pages 183-189, XP025496829, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2008.08.005 [retrieved on 2008-09-11] paragraph [02.3]; table 2	1-16
A	US 2007/255079 A1 (TSUCHIDA TAKASHI [JP] ET AL) 1 November 2007 (2007-11-01) paragraphs [0009], [0024], [0031] - [0033], [0035], [0036], [0039], [0040] ----- -/-	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2012

Date of mailing of the international search report

13/12/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lacombe, Céline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/069478

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/205246 A1 (TSUCHIDA TAKASHI [JP] ET AL) 20 August 2009 (2009-08-20) paragraphs [0040], [0042], [0047], [0052], [0054], [0073] -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/069478

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007255079	A1	01-11-2007	
		AU 2005310507 A1	08-06-2006
		BR PI0515805 A	05-08-2008
		CA 2589125 A1	08-06-2006
		CN 101065345 A	31-10-2007
		EP 1829851 A1	05-09-2007
		JP 4903582 B2	28-03-2012
		KR 20070085516 A	27-08-2007
		KR 20090009330 A	22-01-2009
		US 2007255079 A1	01-11-2007
		WO 2006059729 A1	08-06-2006

US 2009205246	A1	20-08-2009	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069478

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C29/17 C07C29/34 C07C31/12 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	TSUCHIDA T ET AL: "Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 259, no. 2, 25 octobre 2008 (2008-10-25), pages 183-189, XP025496829, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2008.08.005 [extrait le 2008-09-11] alinéa [02.3]; tableau 2	1-16
A	US 2007/255079 A1 (TSUCHIDA TAKASHI [JP] ET AL) 1 novembre 2007 (2007-11-01) alinéas [0009], [0024], [0031] - [0033], [0035], [0036], [0039], [0040] ----- -/-	1-16
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 décembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/12/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lacombe, Céline

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/205246 A1 (TSUCHIDA TAKASHI [JP] ET AL) 20 août 2009 (2009-08-20) alinéas [0040], [0042], [0047], [0052], [0054], [0073] -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069478

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007255079 A1	01-11-2007	AU 2005310507 A1	08-06-2006
		BR PI0515805 A	05-08-2008
		CA 2589125 A1	08-06-2006
		CN 101065345 A	31-10-2007
		EP 1829851 A1	05-09-2007
		JP 4903582 B2	28-03-2012
		KR 20070085516 A	27-08-2007
		KR 20090009330 A	22-01-2009
		US 2007255079 A1	01-11-2007
		WO 2006059729 A1	08-06-2006

US 2009205246 A1	20-08-2009	AUCUN	
