

(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
23 novembre 2017 (23.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/198503 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 67/08 (2006.01) C07C 6/04 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01) C07C 1/213 (2006.01)
C07C 69/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/061092

(22) Date de dépôt international :

09 mai 2017 (09.05.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1654375 17 mai 2016 (17.05.2016) FR

(71) Déposants : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]
; 1 & 4 avenue de Bois-Préau, 92500 RUEIL-MAL-
MAISON (FR). COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12 cours Sablon,
63000 CLERMONT-FERRAND (FR). MICHELIN RE-

CHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH] ; Route
Louis Braille 10, 1763 GRANGES-PACCOT (CH).

(72) Inventeurs : JACQUIN, Marc ; 0049 RUE AU-
GUSTE COMTE, 69002 LYON (FR). PACHECO,
Nuno ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEU-
MATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - LA-
DOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).
FAUVARQUE-NUYTEN, Claire ; MANUFACTURE
FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/
PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CE-
DEX 9 (FR).

(74) Mandataire : IFP ENERGIES NOUVELLES ; 1 & 4 ave-
nue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX
(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, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: CONVERSION OF BUTANEDIOL INTO BUTADIENE, WITH SCRUBBING USING DIESTERS

(54) Titre : CONVERSION DU BUTANEDIOL EN BUTADIENE AVEC LAVAGE AUX DIESTERS

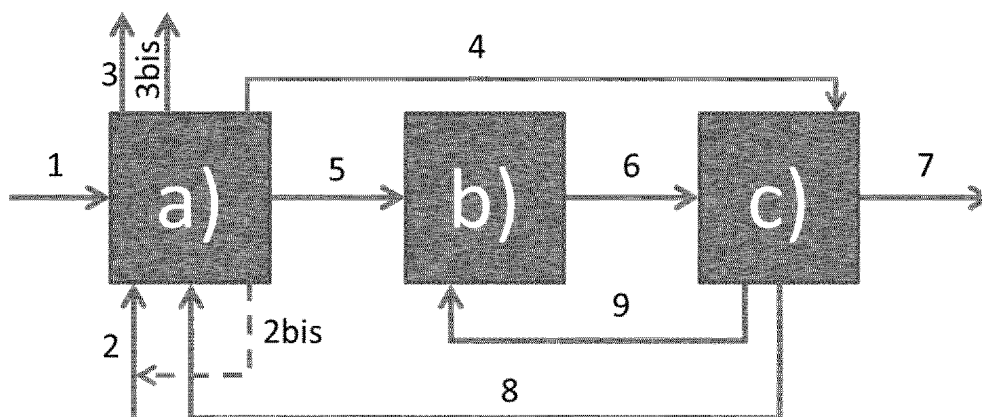


Figure 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for converting butanediol into butadiene supplied by a butanediol load, said method comprising at least one esterification step, a pyrolysis step, and a step for separating the pyrolysis effluent, which comprises at least one stage for cooling said pyrolysis effluent such that a liquid pyrolysis effluent and a steam pyrolysis effluent are produced, and a gas/liquid scrubbing stage supplied at the top by a fraction of butanediol diester effluent stemming from the esterification step and at the bottom by the steam pyrolysis effluent, and producing a butadiene effluent at the top and a scrubbing effluent at the bottom.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de conversion du butanediol en butadiène alimenté par une charge butanediol, ledit procédé comprenant au moins une étape d'estérification, une étape de pyrolyse et une étape de séparation de l'effluent de pyrolyse comprenant au moins une section de refroidissement dudit effluent de pyrolyse produisant un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur et une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par une fraction de l'effluent diester de butanediol issu de l'étape d'estérification et en fond par l'effluent de pyrolyse vapeur, et produisant en tête un effluent butadiène et en fond un effluent de lavage.

HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

CONVERSION DU BUTANEDIOL EN BUTADIENE AVEC LAVAGE AUX DIESTERS

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne la production de 1,3-butadiène à partir de butanediol.

ART ANTÉRIEUR

5 Aujourd'hui, 95% de la production de 1,3-butadiène est assurée par le vapocraquage d'hydrocarbures et l'extraction subséquente des dioléfines au sein d'une coupe de distillation C₄ par des procédés de distillation extractive.

L'évolution du prix des matières premières conduit à opérer les unités de vapocraquage avec des charges de plus en plus légères, car moins coûteuses, entraînant la diminution de production de coupe C₄, et par conséquent de 1,3-butadiène. Des procédés alternatifs de production de 1,3-butadiène doivent donc être trouvés.

Un procédé de production de 1,3-butadiène à partir de 2,3-butanediol, opéré à l'échelle pilote dans les années 1945 aux USA, est décrit dans les brevets FR 859902, US 2383205, US 2372221, et dans *Industrial & Engineering Chemistry*, 37 (9), 1945, p.865 à 908. Ce procédé est constitué de deux

15 étapes principales :

- l'estérification du 2,3-butanediol par un acide carboxylique pour former le diester correspondant ;
- la pyrolyse du diester pour produire du 1,3-butadiène et de l'acide carboxylique, ce dernier étant recyclé à l'étape d'estérification.

20 Ce procédé a été mis au point car la déshydratation directe du 2,3-butanediol conduit à la formation très majoritaire de méthyl-éthyl-cétone (MEK) qui ne peut pas être déshydratée en 1,3-butadiène. Ce procédé est particulièrement intéressant car l'étape de pyrolyse du diester de 2,3-butanediol peut être réalisée avec de très bons rendements (typiquement plus de 80% mol.), et le 1,3-butadiène obtenu est de grande pureté (typiquement environ 99% pds.).

25 L'étape de pyrolyse produisant simultanément du 1,3-butadiène et de l'acide carboxylique, le gaz riche en butadiène contient nécessairement de l'acide carboxylique qui doit être éliminé. Une solution classique consiste en un lavage à l'eau. Cependant, ce lavage produit un gaz riche en 1,3-butadiène hydraté qui ne peut pas être directement traité par distillation cryogénique ou par distillation extractive avec pression élevée, des hydrates de gaz pouvant se former. Un séchage préalable du gaz riche en

30 butadiène hydraté est donc nécessaire.

La présente invention permet de simplifier le schéma de traitement du gaz riche en butadiène. En effet, la demanderesse a découvert que l'acide carboxylique contenu dans le gaz riche en butadiène pouvait être éliminé efficacement en réalisant une opération de lavage gaz-liquide avec l'intermédiaire diester.

5 OBJET ET INTÉRÊT DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de conversion du butanediol en butadiène alimenté par une charge butanediol, ledit procédé comprenant au moins :

a) une étape d'estérification comprenant :

- 10 - une section de réaction alimentée par la charge butanediol, par au moins une fraction de l'effluent de pyrolyse liquide issu de l'étape c), et par l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a), ladite section de réaction étant mise en œuvre en présence d'un catalyseur acide, à une pression comprise entre 0,01 et 1,0 MPa et à une MMH dans la section de réaction comprise entre 0,05 et 25 h⁻¹, la MMH étant égale au débit molaire de diol alimentant ladite section sur le nombre de mole de catalyseur dans
15 ladite section,
- une section de séparation séparant l'effluent issu de la section de réaction en au moins un effluent diester de butanediol, un effluent eau, et un effluent acide carboxylique ;

b) une étape de pyrolyse comprenant un réacteur de pyrolyse alimenté au moins par une fraction de l'effluent diester de butanediol issu de l'étape a) d'estérification et une fraction de l'effluent de lavage issu de l'étape c), ledit réacteur étant opéré à une température comprise entre 500 et 650°C, ladite étape produisant un effluent de pyrolyse,

20

c) une étape de séparation dudit effluent de pyrolyse issu de l'étape b) de manière à produire au moins un effluent de pyrolyse liquide, un effluent butadiène et un effluent de lavage, et comprenant au moins :

- 25 - une section de refroidissement dudit effluent de pyrolyse à une température inférieure à 150°C, et produisant un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur ;
- une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par une fraction de l'effluent diester de butanediol issu de l'étape a) et en fond par l'effluent de pyrolyse vapeur, et produisant en tête un effluent butadiène et en fond un effluent de lavage.

30 Un premier avantage de l'invention est que, l'effluent diester de butanediol produit à l'étape d'estérification étant sec (c'est à dire contenant peu ou pas d'eau), l'effluent de pyrolyse vapeur, effluent gazeux riche en butadiène, n'est pas mis en contact avec de l'eau, ce qui permet de s'affranchir des étapes de séchage.

Un second avantage de l'invention est que le diester utilisé comme solvant de lavage mis en oeuvre dans l'invention n'a pas besoin de subir une étape spécifique de régénération. En effet, ce dernier peut directement être envoyé à l'étape de pyrolyse car il contient principalement du diester, et un peu d'acide acétique qui ne modifie pas le rendement de conversion du diester en butadiène.

- 5 Un autre avantage de l'invention est de produire un 1,3-butadiène de grande pureté avec un bon rendement, sans augmenter de manière drastique les investissements et les coûts opératoires. Les opérations unitaires de purification mises en œuvre génèrent par ailleurs des effluents qui peuvent être facilement recyclés vers d'autres opérations unitaires du procédé, limitant ainsi la production de déchets par le procédé dans son ensemble.

10 DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Charge

- Conformément à l'invention, le procédé est alimenté par une charge butanediol comprenant au moins 90% pds de butanediol. Par butanediol on entend un composé choisi parmi les isomères du butanediol et leurs mélanges. De manière préférée, la charge comprend plus de 90% pds de 2,3-
15 butanediol ou plus de 90% pds de 1,4-butanediol. Ladite charge butanediol peut également comprendre de l'eau.

Étape a) d'estérification du butanediol

- Le procédé de conversion selon l'invention comprend une étape d'estérification a) comprenant une section de réaction alimentée par la charge butanediol, par au moins une fraction de l'effluent de
20 pyrolyse liquide issu de l'étape c), et par l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) et éventuellement par un appoint d'acide carboxylique et produisant le diester correspondant et de l'eau, comprenant également au moins une section de séparation séparant l'effluent de la section de réaction en au moins un effluent diester de butanediol, un effluent eau, et un
25 effluent acide carboxylique. L'effluent de pyrolyse liquide issu de l'étape c) est riche en acide carboxylique.

De manière préférée, l'acide carboxylique utilisé est choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide butanoïque ou l'acide benzoïque. De manière très préférée, l'acide carboxylique utilisé est l'acide acétique.

- Ladite section de réaction peut être réalisée par tout mode bien connu de l'homme du métier. Elle est
30 mise en œuvre en présence d'un catalyseur acide, qui peut être homogène ou hétérogène comme connu de l'Homme du métier. La MMH dans la section de réaction (débit molaire de diol alimentant ladite section sur le nombre de mole de catalyseur dans ladite section) est comprise entre 0,05

et 25 h^{-1} , préférentiellement entre $0,15\text{-}20 \text{ h}^{-1}$. Elle est opérée à une pression comprise entre 0,01 et 1,0 MPa, de manière préférée entre 0,05 et 0,2 MPa, et de manière très préférée entre 0,08 et 0,12 MPa.

5 De manière préférée, la section de réaction de l'étape d'estérification est mise en œuvre dans une colonne de distillation réactive, dans laquelle la charge butanediol est introduite dans la partie supérieure de la colonne, et l'acide carboxylique est introduit dans la partie inférieure de la colonne. Le rapport des débits molaires de butanediol et d'acide carboxylique est compris entre 2 et 6, de manière préférée entre 2 et 4, de manière très préférée entre 2 et 3,5.

10 Ladite colonne de distillation réactive produit en tête un distillat constitué principalement d'eau produite par la réaction d'estérification et d'acide carboxylique introduit en excès ; et en fond un résidu constitué principalement de diester de butanediol et éventuellement d'acide carboxylique. Cette étape de conversion est telle que la conversion de butanediol en diester de butanediol est supérieure à 95% mol., de préférence supérieure à 99% mol. Malheureusement, les catalyseurs utilisés pour catalyser la réaction d'estérification catalysent aussi des réactions secondaires, qui génèrent des sous-produits de
15 déshydratation de la charge butanediol.

Dans l'arrangement préféré où l'étape d'estérification comprend une colonne de distillation réactive, si le catalyseur acide est homogène, il est introduit dans la partie supérieure de la colonne avec la charge butanediol ; si le catalyseur est hétérogène, il est maintenu dans la colonne à distiller réactive à l'aide d'un dispositif bien connu de l'homme du métier.

20 La température de la colonne à distiller est comprise entre la température d'ébullition de l'eau produite en tête, et celle du diester de butanediol produit en fond. Dans le cas où l'acide carboxylique utilisé est l'acide acétique, la température entre la tête et le fond de la colonne à distiller varie typiquement entre 100 et 230°C .

Ladite étape d'estérification a) comprend une section de séparation traitant l'effluent de la section de
25 réaction, avantageusement le distillat de ladite colonne de distillation réactive, ce dernier étant constitué principalement d'eau produite par la réaction d'estérification et d'acide carboxylique introduit en excès, mais aussi des sous-produits issus de la déshydratation de la charge butanediol. Ladite section de séparation permet au moins de produire un effluent eau exempt d'acide carboxylique, et qui est éliminé du procédé ; et un effluent acide carboxylique exempt d'eau qui est recyclé vers la
30 colonne de distillation réactive. Cette séparation peut être réalisée par tout mode bien connu de l'homme du métier. De manière préférée, dans le cas où l'acide acétique est utilisé pour réaliser l'estérification du butanediol, cette séparation est réalisée par distillation azéotropique hétérogène, en utilisant un entraîneur. De façon non limitative, cet entraîneur peut-être l'isopropyl acétate, le diethyl éther ou encore l'éthyl tertibutyl éther. Avantageusement, le distillat de ladite colonne de distillation

réactive, ou l'effluent eau et l'effluent acide carboxylique, est (sont) traité(s) afin de séparer un effluent comprenant les impuretés produites par les réactions secondaires.

Étape b) de pyrolyse du diester de butanediol

5 Le procédé de conversion selon l'invention comprend une étape de pyrolyse comprenant un réacteur de pyrolyse alimenté au moins par une fraction de l'effluent diester de butanediol issu de l'étape a) d'estérification, opéré à une température comprise entre 500 et 650°C de manière à produire un effluent de pyrolyse. La réaction de pyrolyse peut être mise en œuvre en présence ou non d'un catalyseur.

10 La réaction de pyrolyse transforme principalement une mole de diester de butanediol en une mole de 1,3-butadiène et libère ainsi deux moles d'acide carboxylique. Par principalement, on entend que plus de 70%mol du diester de butanediol est converti en 1,3-butadiène. Préférentiellement, plus de 80%mol du diester de butanediol est converti en 1,3-butadiène. Ledit réacteur de pyrolyse, appelé aussi four de pyrolyse, est opéré à une température comprise entre 500 et 650°C, de préférence entre 550 et 600°C, de manière préférée entre 575 et 585°C. Le temps de contact optimal au sein du
15 four de pyrolyse est fonction de la pression partielle du diester de butanediol injecté dans le four de pyrolyse. Il est typiquement de 1 seconde pour une pression partielle de diester de butanediol de 0,1 MPa, et de 7 secondes pour une pression partielle de diester de butanediol de 0,04 MPa. La pression partielle est avantageusement ajustée par l'ajout d'un diluant inerte tel que de l'azote, du dioxyde de carbone, du méthane ou de l'acide acétique.

20 Étape c) de séparation

L'étape c) de séparation est alimentée par ledit effluent de pyrolyse issu de l'étape b) et comprenant au moins :

ne section de refroidissement dudit effluent de pyrolyse à une température inférieure à 150 °C produisant un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur ;

25 - une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par une fraction de l'effluent diester de butanediol issu de l'étape a) et en fond par ledit effluent de pyrolyse vapeur.

L'effluent issu dudit réacteur de pyrolyse est refroidi rapidement à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 50°C, de manière à limiter la formation de produits de dégradation, par exemple par réaction de Diels-Alder de 1,3-butadiène sur lui-même pour former du VinylCycloHexène
30 (VCH). Cette étape est avantageusement réalisée par trempe (ou « quench » selon la terminologie anglo-saxonne). Par trempe, on entend la mise en contact intime d'un fluide à refroidir, ici l'effluent de pyrolyse, et d'un fluide froid. La trempe est réalisée par exemple au sein d'une tour de trempe dans laquelle l'effluent issu dudit réacteur de pyrolyse (donc chaud) est introduit en fond et est mis en

contact à contre-courant avec un liquide de trempe (froid) qui est pulvérisé en tête de ladite tour de trempe. Ainsi, la tour de trempe génère un effluent de pyrolyse liquide soutiré en fond et un effluent de pyrolyse vapeur soutiré en tête.

5 Selon un arrangement particulier de l'invention, ledit liquide de trempe est une fraction dudit effluent de pyrolyse liquide produit par ladite tour de trempe, et qui est préalablement refroidi avant d'être réintroduit dans la tour de trempe. De manière préférée, cette fraction dudit effluent de pyrolyse liquide est refroidie en dessous de 50°C, de manière préférée en dessous de 40°C.

10 Dans un mode de réalisation de l'invention, ledit effluent de pyrolyse liquide est purifié avant d'être recyclé vers l'étape a). Cette purification peut être réalisée par toutes techniques connues de l'homme du métier. On peut citer de manière non limitative la distillation, la distillation avec changement de pression, la distillation azéotropique hétérogène avec l'ajout d'un entraîneur, ou encore l'adsorption sur un solide. La technique mise en œuvre dépend fortement de la charge butanediol utilisée. En effet, les sous-produits liquides générés à l'étape de pyrolyse sont fortement dépendant de l'isomère de diester de butanediol qui est traité.

15 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, ledit effluent de pyrolyse liquide est renvoyé sans purification à l'étape a) compte tenu de sa grande pureté en acide carboxylique.

20 Dans le mode réalisation où l'effluent de pyrolyse liquide est purifié en vue de son recyclage vers l'étape a), on utilise avantageusement une fraction de l'effluent de pyrolyse liquide purifié pour alimenter la tour de trempe. Cette mise en œuvre permet de réduire la teneur en impuretés au sein de la tour de trempe, et ainsi obtenir un effluent de pyrolyse vapeur de plus grande pureté.

25 Ledit effluent de pyrolyse vapeur comprend plus de 80% poids, de préférence plus de 90% poids de 1,3-butadiène (sans considérer l'éventuel diluant inerte utilisé pour abaisser la pression partielle de diester de butanediol au sein du four de pyrolyse). Ledit effluent de pyrolyse vapeur peut également contenir des composés organiques légers générés à l'étape de pyrolyse où lors du refroidissement de l'effluent.

Ledit effluent de pyrolyse vapeur alimente en fond une colonne de lavage gaz-liquide, qui est alimentée en tête par une fraction de l'effluent diester de butanediol issu de l'étape a). Ladite colonne de lavage gaz-liquide produit en tête un effluent butadiène, et en fond un effluent de lavage, qui peut être recyclé à l'étape b) de pyrolyse.

30 Ladite colonne de lavage gaz-liquide est opérée à une pression avantageusement comprise entre 0,01 et 1 MPa, de manière préférée entre 0,05 et 0,5 MPa et comprend avantageusement de 1 à 10 étages théoriques, préférentiellement de 1 à 5 étages théoriques. Le ratio massique effluent diester de butanediol sur effluent de pyrolyse vapeur est avantageusement compris entre 1 et 10,

avantageusement entre 1 et 5, très avantageusement entre 2 et 4. L'effluent de pyrolyse vapeur est avantageusement alimenté à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 50°C. L'effluent diester de butanediol est avantageusement alimenté à une température à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 50°C.

- 5 Avantageusement, ledit effluent de pyrolyse vapeur peut être comprimé et/ou refroidi avant d'être introduit dans ladite colonne de lavage gaz-liquide, afin d'améliorer l'efficacité du lavage gaz-liquide.

Ledit effluent de pyrolyse liquide est composé majoritairement d'acide carboxylique. Par majoritairement, on entend au moins 50% poids, et de préférence au moins 70% poids. Il peut également comprendre d'autres composés organiques, comme par exemple du diester de butanediol non converti, des intermédiaires de pyrolyse (c'est-à-dire des molécules de diester de butanediol ayant perdu un fragment acide carboxylique sur les deux nécessaires à la formation du 1,3-butadiène), et d'éventuels sous-produits.

L'effluent butadiène pourra subir toute étape de purification ultérieure connue de l'Homme du métier en fonction des spécifications de puretés requises, ces spécifications étant fonction de l'utilisation ultérieure envisagée.

Description des figures

La figure 1 présente une vue schématique d'un arrangement du procédé selon l'invention.

Le bloc a), correspondant à l'étape a), comprend une section de réaction et une section de séparation qui ne sont pas représentées sur la figure. La charge butanediol (1), un appoint d'acide carboxylique (2), et l'effluent de pyrolyse liquide (8) alimentent la section de réaction de l'étape a) d'estérification. La section de séparation produit un effluent eau (3), un effluent d'impuretés (3bis), un effluent diester de butanediol (4) et (5) et un effluent acide carboxylique (2bis). L'effluent acide carboxylique (2bis) issu de la section de séparation alimente la section de réaction de l'étape a).

Une fraction de l'effluent diester de butandiol (5) alimente une étape de pyrolyse b) qui produit un effluent de pyrolyse (6) alimentant une étape de séparation c).

L'étape de séparation c) est alimentée par l'autre fraction de l'effluent diester de butanediol (4) produit à l'étape a) et par l'effluent de pyrolyse (6) issu de l'étape b). L'étape c) de séparation produit un effluent de pyrolyse liquide (8) qui est recyclé vers l'étape d'estérification a), un effluent butadiène (7) et un effluent de lavage (9) qui est renvoyé à l'étape b) de pyrolyse.

La figure 2 présente un arrangement de l'étape c) selon l'invention. Les numérotations sont identiques entre les figures 1 et 2.

Un effluent de pyrolyse (6) est introduit en fond d'une tour de trempe (C1). Cette tour de trempe est alimentée en tête par un liquide de trempe (64). Cette tour de trempe produit d'une part un effluent de pyrolyse vapeur (61) qui alimente une colonne de lavage gaz-liquide (C2) et d'autre part un effluent de pyrolyse liquide (62), lequel peut éventuellement être purifié dans une section de purification (X). Une

5 fraction de l'effluent de pyrolyse liquide (63) est refroidie avant d'être recyclée (64) vers la tour de trempe (C1). L'autre fraction de l'effluent de pyrolyse liquide (8) est recyclée à l'étape a) du procédé.

L'effluent de pyrolyse vapeur (61) est introduit en fond de la colonne de lavage gaz-liquide (C2) qui est alimentée en tête par une fraction de l'effluent diester de butanediol (4) produit à l'étape a) du procédé. Ladite colonne de lavage gaz-liquide (C2) produit en tête un effluent butadiène (7) et en fond

10 un effluent de lavage (9) qui est renvoyé à l'étape b) de pyrolyse.

EXEMPLE

Une charge 2,3-butanediol est estérifiée en présence d'acide acétique. L'effluent de l'étape d'estérification est séparée en un effluent diester de butanediol et un effluent acide acétique. Une fraction de l'effluent diester de 2,3-butanediol est pyrolysée dans un réacteur de pyrolyse produisant

15 un effluent de pyrolyse. L'effluent de pyrolyse est refroidi à une température de 75°C et séparé en un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur.

L'effluent de pyrolyse vapeur alimente en fond une colonne de lavage gaz-liquide à une température de 75°C.

Dans l'exemple 1 (comparatif), cette colonne est alimentée en tête par l'effluent acide acétique à une

20 température de 45°C.

Dans l'exemple 2 (selon l'invention), cette colonne est alimentée en tête par l'effluent acide diester de 2,3-butanediol à une température de 45°C.

La colonne de lavage gaz-liquide est opérée à une pression de 0,1 MPa et comprend 3 étages théoriques. Le rapport du débit massique de solvant (effluent acide acétique, ou effluent diester de 2,3-butanediol) rapporté au débit massique de gaz est de 3.

25

La composition en fraction molaire des flux est donnée dans le tableau suivant :

Fraction molaire	Effluent de pyrolyse vapeur	Exemple 1			Exemple 2		
		Effluent acide acétique	Effluent de lavage	Effluent Butadiène	Effluent diester de 2,3- butanediol	Effluent de lavage	Effluent Butadiène
1,3-butadiene	85,2%	0,0%	1,5%	83,2%	0,0%	6,0%	93,4%
Acide acétique	5,7%	96,6%	94,8%	8,6%	0,1%	4,2%	1,5%
Incondensables (CO, CH ₄ , CO ₂ , H ₂)	5,2%	0,0%	0,1%	5,1%	0,0%	3,4%	1,8%
Intermédiaires de pyrolyse	0,2%	0,0%	0,1%	0,0%	0,6%	0,7%	0,0%
Hydrocarbures C ₄ -	1,9%	0,0%	0,1%	1,6%	0,0%	0,1%	2,1%
Hydrocarbures C ₄ +	1,5%	0,0%	0,4%	0,5%	0,0%	0,9%	0,6%
Impuretés polaires (MEK, acétaldéhyde,...)	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,5%	0,5%	0,1%
Eau	0,3%	3,3%	3,0%	0,9%	0,0%	0,2%	0,1%
Anhydride acétique	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Diacétate de 2,3- butanediol	0,0%	0,1%	0,1%	0,0%	98,8%	84,0%	0,5%

Comme on peut le constater, le lavage de l'effluent de pyrolyse vapeur avec l'effluent diester de 2,3-butanediol permet d'obtenir un gaz plus riche en 1,3-butadiène (93,4% mol.) en comparaison au lavage avec l'effluent acide acétique (83,2% mol.). Ceci s'explique notamment par le fait que l'acide acétique est un composé relativement volatil, qui se retrouve donc en forte teneur dans le gaz épuré (8,6%mol.) quand l'acide acétique est utilisé comme solvant de lavage.

Pour ne pas perdre cet acide acétique, l'effluent de lavage selon l'exemple 1 doit donc ensuite être lavé à l'eau, ce qui ajoute une opération unitaire. Par ailleurs, l'acide acétique ainsi récupéré doit être séparé de l'eau. Ceci est réalisé par distillation azéotropique hétérogène, et est donc relativement coûteux.

En utilisant l'effluent diester de 2,3-butanediol, conformément à l'invention, on obtient donc un effluent butadiène de plus grande pureté, à moindre coût.

De plus, en comparaison avec l'exemple 1, on peut constater que la quantité de 1,3-butadiène solubilisée dans l'effluent de lavage est environ 5 fois plus importante dans l'exemple 2 conforme.

Selon l'invention, l'effluent de lavage est renvoyé vers l'étape de pyrolyse. Ainsi, le 1,3-butadiène solubilisé dans l'effluent de lavage n'est pas perdu : il tourne en rond entre l'étape de pyrolyse et la colonne de lavage gaz-liquide.

En revanche, dans le cas de l'exemple 1 où l'effluent acide acétique est utilisé pour laver l'effluent de pyrolyse vapeur, l'effluent de lavage comprenant l'acide acétique est renvoyé vers l'étape de d'estérification. Cela impose un dispositif de récupération adapté pour le 1,3-butadiène solubilisé car, lorsque l'étape d'estérification est mise en œuvre en distillation réactive, ce qui est habituellement le cas, ce dernier sort dans le distillat avec l'eau et l'acide acétique, et va donc vers la distillation azéotropique hétérogène destinée à séparer l'eau de l'acide acétique. Le procédé selon l'invention évite une telle opération supplémentaire et simplifie donc grandement le schéma classique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion du butanediol en butadiène alimenté par une charge butanediol, ledit procédé comprenant au moins :

a) une étape d'estérification comprenant :

- 5 - une section de réaction alimentée par la charge butanediol, par au moins une fraction de l'effluent de pyrolyse liquide issu de l'étape c), et par l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a), ladite section de réaction étant mise en œuvre en présence d'un catalyseur acide, à une pression comprise entre 0,01 et 1,0 MPa et à une MMH dans la section de réaction comprise entre 0,05 et 25 h⁻¹, la MMH étant égale au
10 débit molaire de diol alimentant ladite section sur le nombre de mole de catalyseur dans ladite section,
- une section de séparation séparant l'effluent issu de la section de réaction en au moins un effluent diester de butanediol, un effluent eau, et un effluent acide carboxylique ;

- 15 b) une étape de pyrolyse comprenant un réacteur de pyrolyse alimenté au moins par une fraction de l'effluent diester de butanediol issu de l'étape a) d'estérification et par une fraction de l'effluent de lavage issu de l'étape c), ledit réacteur étant opéré à une température comprise entre 500 et 650°C, ladite étape produisant un effluent de pyrolyse,

- c) une étape de séparation dudit effluent de pyrolyse issu de l'étape b) de manière à produire au moins un effluent de pyrolyse liquide, un effluent butadiène et un effluent de lavage, et
20 comprenant au moins :

- une section de refroidissement dudit effluent de pyrolyse à une température inférieure à 150°C, et produisant un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur ;
- une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par une fraction de l'effluent diester de butanediol issu de l'étape a) et en fond par l'effluent de pyrolyse vapeur, et produisant en
25 tête un effluent butadiène et en fond un effluent de lavage.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite section de réaction de ladite étape a) est également alimentée par un appoint d'acide carboxylique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel ladite section de réaction de ladite étape a) est mise en œuvre dans une colonne de distillation réactive, dans laquelle la charge butanediol est introduite dans la partie supérieure de la colonne, et l'acide carboxylique est
30 introduit dans la partie inférieure de la colonne, le rapport des débits molaires de butanediol et d'acide carboxylique étant compris entre 2 et 6

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'acide carboxylique utilisé est choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide butanoïque ou l'acide benzoïque.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'acide carboxylique utilisé est l'acide acétique.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel ladite section de séparation de ladite étape a) est réalisée par distillation azéotropique hétérogène, en utilisant un entraîneur.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pression partielle de diester de butanediol dans l'étape b) de pyrolyse est ajustée par l'ajout d'un diluant inerte tel que de l'azote, du dioxyde de carbone, du méthane ou de l'acide acétique.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent de pyrolyse est refroidi à une température inférieure à 50°C dans la section de refroidissement de l'étape c).
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la section de refroidissement de l'étape c) est réalisée par trempe.
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel ladite trempe est réalisée au sein d'une tour de trempe dans laquelle l'effluent issu dudit réacteur de pyrolyse est introduit en fond et est mis en contact à contre-courant avec un liquide de trempe qui est pulvérisé en tête de ladite tour de trempe.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel ledit liquide de trempe est une fraction dudit effluent de pyrolyse liquide produit par ladite tour de trempe, et qui est préalablement refroidi avant d'être réintroduit dans la tour de trempe.
12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ladite fraction dudit effluent de pyrolyse liquide est refroidie en dessous de 40°C.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel ledit effluent de pyrolyse liquide est renvoyé à l'étape a) d'estérification sans purification intermédiaire.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel ledit effluent de pyrolyse liquide est purifié avant d'être recyclé à l'étape a) d'estérification.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit effluent de pyrolyse vapeur est comprimé et/ou refroidi avant d'être introduit dans ladite section de lavage gaz-liquide.

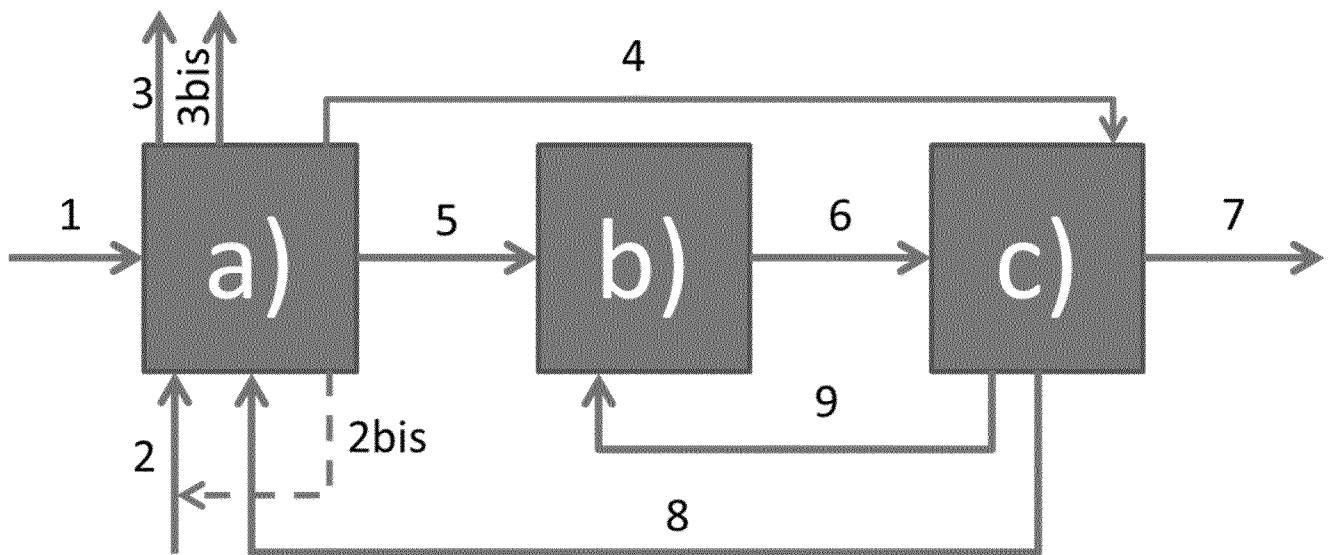


Figure 1

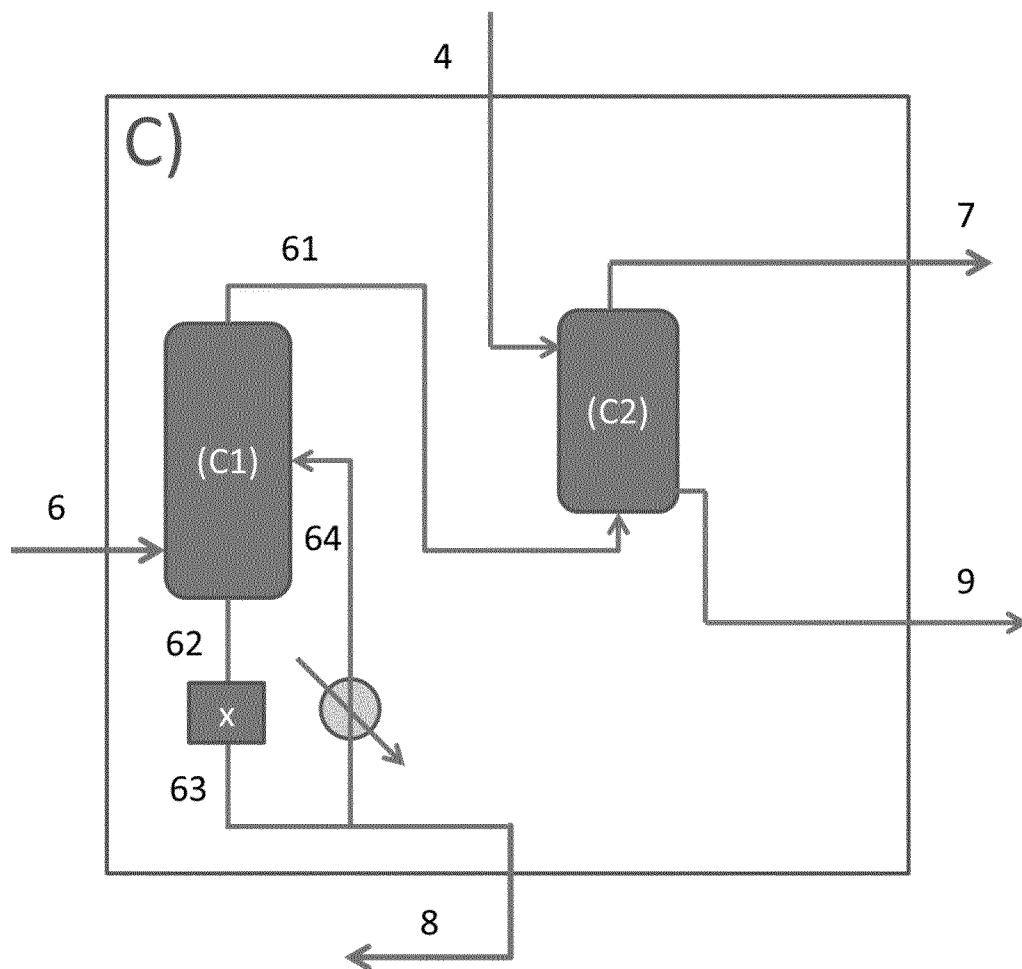


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/061092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C67/08 C07C11/167 C07C69/16 C07C6/04 C07C1/213
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, 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	US 2 345 113 A (HERBERT GUGGEMOS ET AL) 28 March 1944 (1944-03-28) examples 1,2 page 2, column 2, line 20 - line 27 page 2, column 1, line 52 - column 2, line 5 page 1, column 2, line 15 - line 16 -----	1-15
A	US 2 372 221 A (MORELL SAMUEL A) 27 March 1945 (1945-03-27) cited in the application examples 1,2 claim 1 -----	1-15
A	US 2 383 205 A (MATTOX WILLIAM J) 21 August 1945 (1945-08-21) cited in the application page 2, column 1, line 37 - column 2, line 13 -----	1-15



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

5 July 2017

Date of mailing of the international search report

17/07/2017

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

Seitner, Irmgard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/061092

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2345113	A	28-03-1944	NONE	
US 2372221	A	27-03-1945	NONE	
US 2383205	A	21-08-1945	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/061092

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C67/08 C07C11/167 C07C69/16 C07C6/04 C07C1/213 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, 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	US 2 345 113 A (HERBERT GUGGEMOS ET AL) 28 mars 1944 (1944-03-28) exemples 1,2 page 2, colonne 2, ligne 20 - ligne 27 page 2, colonne 1, ligne 52 - colonne 2, ligne 5 page 1, colonne 2, ligne 15 - ligne 16 -----	1-15
A	US 2 372 221 A (MORELL SAMUEL A) 27 mars 1945 (1945-03-27) cité dans la demande exemples 1,2 revendication 1 -----	1-15
A	US 2 383 205 A (MATTOX WILLIAM J) 21 août 1945 (1945-08-21) cité dans la demande page 2, colonne 1, ligne 37 - colonne 2, ligne 13 -----	1-15
☐ 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 5 juillet 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/07/2017
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 Seitner, Irmgard

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/061092

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2345113	A	28-03-1944	AUCUN	
US 2372221	A	27-03-1945	AUCUN	
US 2383205	A	21-08-1945	AUCUN	