

(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
16 novembre 2017 (16.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/194559 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 11/04 (2006.01) *C07C 7/10* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/061094

(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 :
1654234 12 mai 2016 (12.05.2016) FR

(71) Déposants : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON (FR). **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 12 cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH] ; Route Louis Braille 10, 1763 GRANGES-PACCOT (CH).

(72) Inventeurs : **HOGNON, Céline** ; 0009 ALL DES VERCHERES, 69780 MIONS (FR). **DROZDZ, Sophie** ; 0026 CHE DES PIERRES BLANCHES, 69126 BRINDAS (FR). **JACQUIN, Marc** ; 0049 RUE AUGUSTE COMTE, 69002 LYON (FR).

(74) Mandataire : **IFP ENERGIES NOUVELLES** ; 1 & 4 avenue 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, 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.

(54) Title: USE OF A LEWIS DONOR SOLVENT FOR PURIFYING A FEEDSTOCK COMPRISING ETHANOL, ACETALDEHYDE, AND IMPURITIES

(54) Titre : UTILISATION D'UN SOLVANT DONNEUR DE LEWIS POUR LA PURIFICATION D'UNE CHARGE COMPRENANT DE L'ETHANOL, DE L'ACÉTALDEHYDE, ET DES IMPURETES

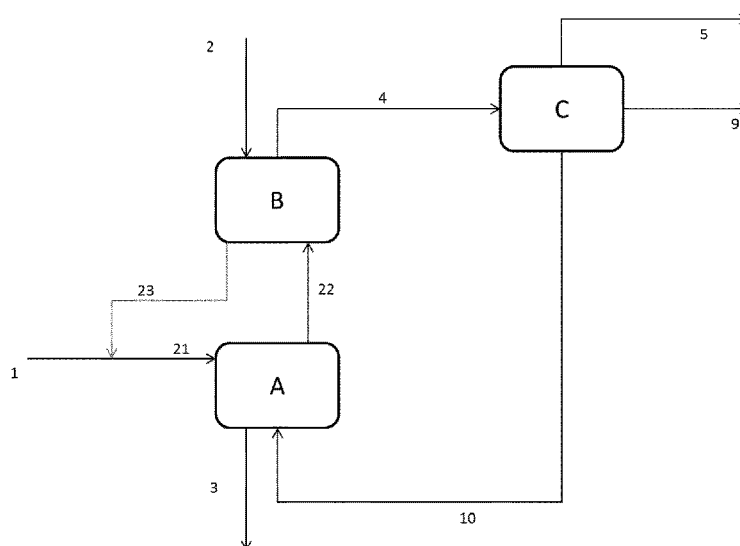


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to the use of a solvent comprising a Lewis donor compound selected from the group consisting of unsaturated fatty acids with 12 to 18 carbon atoms, phosphate esters with 12 to 30 carbon atoms, and mixtures thereof, for separating impurities from a feedstock comprising ethanol, acetaldehyde and impurities.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un solvant comprenant un composé donneur de Lewis choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone, et leurs mélanges pour la séparation des impuretés d'une charge comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde, et des impuretés.

[Suite sur la page suivante]



(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))

UTILISATION D'UN SOLVANT DONNEUR DE LEWIS POUR LA PURIFICATION D'UNE CHARGE COMPRENANT DE L'ETHANOL, DE L'ACÉTALDEHYDE, ET DES IMPURETES

5 DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau solvant d'extraction liquide-liquide pour l'élimination des impuretés dans un mélange aqueux d'éthanol et d'acétaldéhyde ainsi que le procédé mettant en œuvre ce solvant.

10

ART ANTERIEUR

Les procédés de production de butadiène à partir d'éthanol ont été développés, en particulier, par des équipes américaines durant la seconde guerre mondiale à partir des travaux d'Ostromilenski.

15

Dans ce procédé, la conversion par passe est inférieure à 50%, ce qui implique des recyclages importants de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. De plus, par ce procédé, une grande variété d'impuretés de différentes natures (hydrocarbures saturés, insaturés, aromatiques, produits oxygénés [alcools, cétones, aldéhydes, phénols, acides, esters, éthers]) et ayant des masses molaires très différentes est produite (entre 50 et 10 000 g/mol).

20

Il est donc nécessaire de mettre en place un enchaînement d'opérations unitaires dans le but d'éliminer le maximum d'impuretés en perdant le moins possible d'éthanol et d'acétaldéhyde. D'un point de vue économique, il est primordial de diminuer le coût de production du butadiène, ce qui nécessite de :

25

- perdre le moins possible d'éthanol et d'acétaldéhyde
- ne pas recycler d'impuretés dans les réacteurs qui induiraient une chute de sélectivité en butadiène, ou s'accumuleraient à des niveaux non acceptables, nécessitant une purge et donc des pertes en éthanol et acétaldéhyde.

30

À la sortie des réacteurs catalytiques, l'effluent produit composé de butadiène, d'acétaldéhyde, d'eau, d'éthanol et d'impuretés subit plusieurs opérations unitaires afin de séparer les sous-produits gazeux à température ambiante des sous-produits liquides à température ambiante.

35

Parmi les sous-produits gazeux, on peut citer l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les alcanes et les oléfines en C₁-C₄. Il est primordial d'éliminer ces sous-produits de l'effluent riche en butadiène afin d'obtenir un produit aux spécifications.

Parmi les sous-produits liquides à température ambiante, on peut citer l'acétone, le diéthyléther, le butanal, le butanol, le butanone, l'éthyle acétate, le crotonaldéhyde et l'acide acétique. D'autres sous-produits sont produits en plus faible quantité dans la zone réactionnelle. Dans la suite du document, on désignera par « impuretés » cet ensemble de milliers de composés hydrocarbonés ou oxygénés.

Dans les premiers schémas de procédé des équipes américaines, l'éthanol, l'acétaldéhyde, l'eau et les sous-produits liquides étaient séparés par un enchaînement de trois colonnes à distiller (brevet US 2,403,742). L'effluent riche en éthanol, acétaldéhyde, eau et sous-produits liquides alimente une première colonne à distiller dans laquelle un effluent riche en acétaldéhyde est séparé du reste de l'effluent. Une seconde colonne à distiller permet de séparer les sous-produits liquides d'un effluent riche en éthanol et eau. La dernière colonne à distiller permet de séparer l'éthanol de l'eau. La majeure partie des brevets de procédé déposés dans la période 1940-1960 par les sociétés Carbide & Carbon ou Koppers (US 2,403,743 ; US 2,393,381 ; US 2,395,057 et US 2,439,587) visent à améliorer cette partie du schéma.

Les impuretés liquides formant un continuum de volatilité de très léger à très lourd, il est très difficile de les isoler parfaitement de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. De plus, la nature des impuretés allant de très hydrophobe à très hydrophile, des séparations de phase se produisent aussi bien dans le résidu que dans le distillat ce qui entraîne des complications de mise en œuvre au sein des colonnes à distiller.

Dans les brevets FR 1,458,859 et FR 1,458,860, l'élimination des impuretés liquides se fait par extraction liquide-liquide. L'effluent composé d'éthanol, d'acétaldéhyde, d'eau et d'impuretés alimente une colonne d'extraction liquide-liquide. Cette dernière est alimentée en fond par un solvant de lavage qui a pour but de laver à contre-courant la charge. A la sortie de cette section de lavage, l'extrait est composé majoritairement du solvant de lavage, des sous-produits extraits et d'une faible quantité d'éthanol et d'acétaldéhyde. Cet extrait est ensuite lavé à l'eau dans le but de ré-extraire l'éthanol et l'acétaldéhyde et ainsi minimiser les pertes en éthanol et acétaldéhyde. Le solvant de lavage employé pour cette opération unitaire est constitué d'un mélange d'hydrocarbures ayant entre 6 et 40 atomes de carbones, de préférence entre 10 et 20 atomes de carbone. Le solvant de lavage peut être une coupe gazole ou kérosène désulfurée ou bien encore une coupe d'hydrocarbures produite par une unité de type Fischer-Tropsch.

La régénération du solvant de lavage est réalisée par deux colonnes de distillation en série. La première, intitulée dans le brevet FR 1,458,859 « section de distillation des huiles brunes légères », sépare les impuretés légères d'un résidu hydrocarboné comprenant les impuretés lourdes et le solvant de lavage. Ce résidu est ensuite distillé dans une seconde colonne intitulée « section de

distillation des huiles lourdes » produisant comme distillat un mélange composé essentiellement du solvant de lavage avec quelques traces d'impuretés et en tant que résidu l'effluent intitulé « huiles brunes lourdes » comprenant les impuretés lourdes.

Dans cette configuration, lors de l'extraction liquide-liquide un précipité se forme et peut à terme
5 encrasser les colonnes d'extraction, les pales d'agitation ou le garnissage. Pour pallier ce problème il est nécessaire d'utiliser un matériau anti-encrassement assez onéreux ou arrêter le système régulièrement pour tout nettoyer.

OBJET ET INTERET DE L'INVENTION

10 L'invention concerne l'utilisation d'un solvant spécifique pour l'élimination des impuretés contenues dans une charge comprenant de l'eau, de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et des impuretés, ainsi qu'un procédé mettant en œuvre ce solvant.

15 De manière surprenante, les demanderesses ont découvert que l'utilisation de solvant ayant des propriétés de donneur de Lewis permettait d'obtenir des performances améliorées, en particulier par rapport aux solvants décrits dans les brevets FR 1,458,859 et FR 1,458,860. En effet, la mise en œuvre des solvants identifiés par les demanderesses permet d'éviter la formation d'un précipité qui est néfaste au bon fonctionnement de la colonne d'extraction liquide-liquide. Par ailleurs, ces solvants
20 permettent de réduire le ratio entre le débit de solvant et le débit de charge tout en maintenant une bonne qualité de séparation entre les impuretés d'une part, et l'éthanol et l'acétaldéhyde d'autre part.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

25 L'invention concerne un procédé de purification d'une charge comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et des impuretés par un solvant, appelé solvant donneur de Lewis, comprenant un composé donneur de Lewis choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone, et leurs mélanges comprenant :

- 30 - une étape A) d'extraction liquide-liquide à contre-courant alimentée en tête par ladite charge en mélange avec le raffinat issu de l'étape B) de réextraction, ce mélange constituant l'alimentation de ladite étape A), et en fond par l'effluent riche en solvant donneur de Lewis issu de l'étape C) de régénération, un appoint en solvant donneur de Lewis étant éventuellement mélangé audit effluent riche en solvant donneur de Lewis, et produisant en
35 tête un extrait et en fond une charge purifiée, opérée à une température comprise entre 10 et 70°C et à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa avec un rapport débit massique de phase continue / débit massique de phase dispersée inférieur à 70 ;

- une étape B) de réextraction liquide-liquide à contre-courant alimentée en tête par un solvant auxiliaire et en fond par l'extrait issu de l'étape A), et produisant en tête un extrait et en fond un raffinat, ledit raffinat alimentant ladite étape A), opérée à une température comprise entre 10 et 70°C et à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa avec un rapport de débit massique de phase continue / débit massique de phase dispersée inférieur à 70;
- une étape C) de régénération dans laquelle l'extrait issu de l'étape B) est séparé par une première distillation en un distillat riche en impuretés légères et un résidu qui subit une seconde distillation, laquelle produit en tête un effluent riche en solvant donneur de Lewis et un résidu riche en impuretés lourdes.

L'invention concerne également l'utilisation d'un solvant comprenant un composé donneur de Lewis choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone, et leurs mélanges pour la séparation des impuretés d'une charge comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde, et des impuretés.

L'invention concerne également l'utilisation d'un solvant comprenant un composé donneur de Lewis choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone, et leurs mélanges pour la séparation des impuretés d'une charge comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde, et des impuretés selon les étapes dudit procédé de purification d'une charge comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et des impuretés.

Ledit solvant comprenant un composé donneur de Lewis utilisé selon l'invention ou mis en œuvre dans le procédé selon l'invention permet d'éliminer les impuretés contenues dans une charge comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et des impuretés. Les impuretés sont de natures très variées (hydrocarbures saturés, insaturés, aromatiques, produits oxygénés, parmi lesquels alcools, cétones, aldéhydes, composés phénoliques, acides, esters, éthers) et ayant des masses molaires allant de 50 à plus de 10 000 g/mol. Parmi les impuretés typiques, on peut citer l'acétone, le diéthyloxy, le butanal, des butanols, des butanones, l'éthyle acétate, le crotonaldéhyde, des pentènes, des pentadiènes, des hexènes et des hexadiènes.

De manière connue de l'homme du métier, on entend par « composé donneur de Lewis », ou « base de Lewis », un composé présentant un doublet d'électrons qui peut être déplacé vers un autre composé, appelé, lui, « acide de Lewis ». Pour les besoins de l'invention, le composé donneur de Lewis est choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone, et leurs mélanges. Ledit composé donneur de Lewis est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique,

l'acide linoléique, le tributylphosphate et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le composé donneur de Lewis est l'acide oléique.

Selon un mode préféré, le solvant comprenant un composé donneur de Lewis est constitué de 100% en poids d'un composé donneur de Lewis choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone, et leurs mélanges.

Selon un autre mode, également préféré, ledit solvant donneur de Lewis comprend également au moins un hydrocarbure contenant au moins 12 atomes de carbone. La proportion (composé donneur de Lewis)/(hydrocarbure + composé donneur de Lewis) est comprise dans un domaine allant de 1% à moins de 100% poids, de préférence de 15% à moins de 100% poids et de manière très préférée de 30% à moins de 100% poids.

Ledit hydrocarbure est sélectionné de manière à n'être pas soluble dans la charge alimentant ladite étape A). Ledit hydrocarbure est avantageusement une coupe C_{12} - C_{50} , très avantageusement une coupe C_{14} - C_{30} . Ledit hydrocarbure est avantageusement une coupe gasoil ou un fioul. Avantageusement, la coupe hydrocarbure est sélectionnée de manière à ce que la température du solvant donneur de Lewis soit comprise dans la gamme de température d'ébullition de la coupe hydrocarbure.

Charge à purifier

La charge à purifier par le procédé selon l'invention, ou à purifier par l'utilisation selon l'invention est une solution aqueuse comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde, et des impuretés, ces dernières devant être éliminées.

De préférence, la teneur en éthanol dans ladite charge est comprise entre 40 % et 70% poids, de préférence entre 50 et 60% poids, la teneur en acétaldéhyde est comprise entre 1 et 30% poids, de préférence entre 5 et 10% poids et la teneur en impuretés est comprise entre 1 et 20% poids, de préférence entre 5 et 20% poids.

Étape A) d'extraction des impuretés

Le procédé de purification selon l'invention comprend une étape A) d'extraction liquide-liquide à contre-courant alimentée en tête par ladite charge en mélange avec le raffinat issu de l'étape B) de réextraction, ce mélange constituant l'alimentation de ladite étape A), et en fond par l'effluent riche en solvant donneur de Lewis spécifique tel que décrit ci-dessus, issu de l'étape C) de régénération, et

produisant en tête un extrait et en fond une charge purifiée, opérée à une température comprise entre 10 et 70°C et à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa, préférentiellement entre 0,2 et 0,4 MPa avec un rapport de débit massique de phase continue / débit massique de phase dispersée inférieur à 70, de préférence inférieur à 3, de préférence inférieur à 1,5. Au-delà de 70, le fonctionnement hydrodynamique de la colonne est compromis. Peu importe que le solvant donneur de Lewis forme la phase continue ou dispersée, ce critère étant un critère hydrodynamique.

Comme connu de l'Homme du métier, une extraction liquide-liquide fonctionne avec deux phases liquides, l'une des phases constituant la phase continue et l'autre constituant la phase dispersée, présente sous forme de gouttes distinctes. La nature continue ou dispersée dépend du débit relatif d'une phase par rapport à l'autre. Ainsi, selon le phénomène bien connu, si l'on réduit le débit de la phase continue en augmentant le débit de la phase dispersée, la phase dispersée deviendra continue et inversement.

Le solvant donneur de Lewis tourne en rond entre les étapes A), B) et C). Les pertes éventuelles en solvant donneur de Lewis sont compensées par un apport extérieur en solvant donneur de Lewis mélangé à l'effluent riche en solvant donneur de Lewis issu de l'étape C). Lors du démarrage du procédé selon l'invention, le solvant donneur de Lewis est alimenté en fond de ladite étape A), le débit d'alimentation étant réduit au fur et à mesure que le recyclage en effluent riche en solvant donneur de Lewis issu de l'étape C) se met en place jusqu'à ne plus représenter que le débit d'appoint éventuel.

L'effluent riche en solvant donneur de Lewis issu de l'étape C) et la charge alimentant ladite étape A) sont alimentés chacun à une température indépendamment comprise entre 10 et 70°C, préférentiellement entre 40 et 55°C.

Plus le rapport débit massique d'effluent riche en solvant issu de l'étape C) / débit massique de l'alimentation de ladite étape A) est élevé, plus l'étape d'extraction des impuretés est efficace. Cependant, un ratio élevé conduit à extraire également une fraction importante d'éthanol et d'acétaldéhyde dans l'extrait de ladite étape A), et par conséquent à augmenter le débit de solvant auxiliaire nécessaire au sein de l'étape B) pour limiter les pertes en éthanol et acétaldéhyde. La valeur du ratio de débit massique d'effluent riche en solvant donneur de Lewis sur le débit massique de solvant auxiliaire doit donc être ajusté de manière à extraire le maximum d'impuretés tout en limitant les pertes en éthanol et acétaldéhyde. Plus ce ratio est élevé, plus on extraira d'impuretés dans l'extrait issu de l'étape B) et plus les pertes en éthanol et acétaldéhyde, c'est-à-dire l'éthanol et l'acétaldéhyde que l'on trouve dans ledit extrait issu de l'étape B), seront importantes.

Le ratio de débit massique d'effluent riche en solvant donneur de Lewis sur le débit massique de solvant auxiliaire est ajusté de manière à ce que ledit extrait issu de l'étape B) comprenne 50% poids,

de préférence 60% poids et de manière préférée 70% poids des impuretés contenues dans ladite charge, ainsi qu'au plus 5% poids, de préférence au plus 2% poids, et de manière préférée au plus 1% poids de la quantité totale d'éthanol et d'acétaldéhyde contenue dans ladite charge.

5 Le contact entre les deux phases liquides dans ladite section d'extraction est réalisé au sein d'un extracteur liquide-liquide. Différents modes de contact peuvent être envisagés. On peut citer de manière non limitative, une colonne garnie, une colonne pulsée, une colonne compartimentée agitée ou bien une batterie de mélangeur-décanteur.

10 Ledit extrait de ladite étape A) alimente l'étape B) de ré-extraction de l'éthanol et de l'acétaldéhyde.

De manière surprenante, la demanderesse a découvert que l'utilisation d'un solvant d'extraction spécifique tel que décrit ci-dessus, non miscible avec une charge comprenant de l'éthanol et de l'acétaldéhyde, permettait d'éviter largement l'encrassement de la colonne.

15

L'utilisation du solvant d'extraction selon l'invention permet de réduire les coûts opératoires en réduisant la quantité de solvant et en évitant l'encrassement dans les étapes A) et B).

Etape B) de ré-extraction de l'éthanol et de l'acétaldéhyde

20

Le procédé de purification selon l'invention comprend une étape B) de réextraction liquide-liquide à contre-courant, avantageusement réalisée au sein d'un extracteur liquide-liquide, et alimentée :

- en tête par un solvant auxiliaire,
- en fond par l'extrait issu de l'étape A),

25 opérant à une température comprise entre 10 et 70°C et à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa, préférentiellement entre 0,2 et 0,4 MPa, avec un rapport de débit massique de phase continue / débit massique de phase dispersée inférieur à 70, de préférence inférieur à 3, de préférence inférieur à 1,5, au-delà de 70, le fonctionnement hydrodynamique de la colonne étant compromis, et produisant :

30

- en tête un extrait comprenant avantageusement moins de 5% de la quantité totale d'éthanol et d'acétaldéhyde contenue dans ladite charge,
- en fond un raffinat.

35 Peu importe que le solvant auxiliaire forme la phase continue ou dispersée, ce critère étant un critère hydrodynamique.

Ledit solvant auxiliaire est une solution aqueuse comprenant au moins 90% poids d'eau, de préférence de l'eau d'origine externe au procédé et, de préférence, exempt d'éthanol et d'acétaldéhyde. L'utilisation d'eau permet de diminuer la teneur en éthanol et acétaldéhyde dans l'extrait de la section B) et d'améliorer la séparation entre les impuretés et les composés éthanol et acétaldéhyde dans la section d'extraction A) en abaissant le ratio éthanol + acétaldéhyde / eau dans ladite section. Ledit solvant auxiliaire peut, par exemple, être un flux d'eau issu d'un procédé de conversion de l'éthanol en butadiène.

Ledit solvant auxiliaire et ledit extrait issu de l'étape A) sont alimentés indépendamment à une température comprise entre 10 et 70°C, préférentiellement entre 40 et 55°C.

Le raffinat produit en fond de ladite étape B) est mélangé à la charge alimentant le procédé selon l'invention et peut alimenter ainsi ladite étape A) en tête.

Le contact entre les deux phases liquides dans ladite étape de réextraction est avantageusement réalisé au sein d'un extracteur liquide-liquide. Différents modes de contact peuvent être envisagés. On peut citer de manière non limitative, une colonne à garnissage, une colonne pulsée, une colonne compartimentée agitée ou bien une batterie de mélangeur-décanteur.

Les étapes A) et B) sont avantageusement mises en œuvre dans un seul équipement.

Ledit extrait issu de l'étape B) de ré-extraction alimente la section de régénération C).

Étape C) de régénération du solvant

Le procédé de purification selon l'invention comprend une étape C) de régénération dans laquelle l'extrait issu de l'étape B) de ré-extraction liquide-liquide alimente une première colonne de distillation qui produit en tête un distillat riche en impuretés qui est éliminé du procédé et en fond un résidu qui alimente une seconde colonne à distiller. Ladite seconde colonne à distiller produit en fond un résidu riche en impuretés qui est éliminé du procédé et en tête un effluent riche en solvant donneur de Lewis, ledit effluent étant ensuite recyclé dans l'étape A) d'extraction liquide-liquide.

Les impuretés peuvent être classées :

- 1) en « impuretés légères », dont la température d'ébullition est inférieure à la température d'ébullition du solvant donneur de Lewis et qui sont produites en tête de la première colonne à distiller ;

2) et en « impuretés lourdes », dont la température d'ébullition est supérieure à la température d'ébullition du solvant donneur de Lewis, et qui sont produites en fond de ladite seconde colonne à distiller.

Ces impuretés (légères et lourdes) correspondent à un ensemble de milliers de composés hydrocarbonés ou oxygénés.

Ledit distillat de la première colonne à distiller est majoritairement composé d'« impuretés légères ». Par majoritairement, on entend plus de 85% pds, de préférence plus de 95% pds. Ledit distillat riche en impuretés peut être brûlé pour fournir une partie de la chaleur nécessaire au circuit d'huile chaud ou aux chaudières à vapeur du procédé de production de butadiène à partir d'éthanol et d'acétaldéhyde.

Ledit effluent de la seconde colonne à distiller est majoritairement composé du solvant donneur de Lewis. Par majoritairement, on entend plus de 85% poids, avantageusement plus de 95% poids. Ledit effluent riche en solvant donneur de Lewis est recyclé en fond de ladite étape A) d'extraction liquide-liquide.

Ledit résidu de la seconde colonne à distiller est majoritairement composé d'« impuretés lourdes ». Par majoritairement, on entend plus de 85% pds, de préférence plus de 95% pds. Ledit résidu riche en impuretés peut être brûlé pour fournir une partie de la chaleur nécessaire au circuit d'huile chaud ou aux chaudières à vapeur du procédé de production de butadiène à partir d'éthanol et d'acétaldéhyde.

Dans un autre mode de l'invention, adapté au cas de figure où la proportion d'impuretés lourdes est faible, seule une fraction du résidu de ladite première colonne de distillation alimente de manière continue ladite seconde colonne de distillation, la fraction restante étant recyclée vers ladite étape A) en tant qu'effluent riche en solvant donneur de Lewis.

Dans un autre mode de l'invention, adapté au cas de figure où la proportion d'impuretés lourdes est très faible, seule une fraction du résidu de ladite première colonne de distillation alimente de manière séquentielle ladite seconde colonne de distillation, la fraction restante étant recyclée vers ladite étape A) en tant qu'effluent riche en solvant donneur de Lewis.

L'utilisation d'un solvant ayant une température d'ébullition élevée permet de réduire les coûts opératoires et les coûts d'investissement de la section C) de régénération du solvant par rapport à l'art antérieur en réduisant la taille ou la fréquence d'utilisation de ladite seconde colonne de distillation.

DESCRIPTION DES FIGURES

La **fig.1** représente de manière schématique un arrangement général du procédé selon l'invention.

Une étape A) d'extraction liquide-liquide à contre-courant est alimentée par une charge (1) en mélange avec le raffinat (23) issu de l'étape B) de réextraction, ce mélange constituant l'alimentation (21) de ladite étape A), et en fond par l'effluent riche en solvant donneur de Lewis (10) issu de l'étape C) de régénération, et produisant un extrait (22) et une charge purifiée (3).

Une étape B) de réextraction liquide-liquide à contre-courant est alimentée par un solvant auxiliaire (2) et en fond par l'extrait (22) issu de l'étape A), et produit en tête un extrait (4) et en fond un raffinat, (23) ledit raffinat alimentant ladite étape A).

Une étape C) de régénération est alimentée par l'extrait (4) issu de l'étape B) et sépare un distillat riche en impuretés légères (5), un effluent riche en solvant donneur de Lewis (10) et un résidu riche en impuretés lourdes (9).

La **fig.2** représente de manière schématique et non limitative un arrangement du procédé selon l'invention. La numérotation des courants de la **fig.2** est identique à celle de la **fig.1**.

Dans l'arrangement présenté **fig.2**, les étapes A) et B) sont mises en œuvre dans un seul équipement ELL1.

La charge comprenant de l'éthanol et de l'acétaldéhyde (1) alimente une colonne d'extraction liquide-liquide ELL1. Cette dernière est alimentée en tête par un solvant auxiliaire (2) et en fond par l'effluent riche en solvant donneur de Lewis issu de l'étape C) (10). L'extrait (4) de l'étape B) est soutiré en tête de la colonne ELL1 tandis qu'en fond de la colonne ELL1, La charge purifiée (3) de l'étape A) est soutirée.

Dans l'arrangement présenté **fig.2**, l'étape C) est mise en œuvre dans deux colonnes à distiller D1 et D2.

L'extrait (4) issu de l'étape B) alimente une colonne à distiller D1. Un distillat riche en impuretés légères (5) est séparé en tête et un résidu est soutiré en fond. Lorsque la proportion d'impuretés lourdes dans ce résidu est faible, seule une fraction (7) dudit résidu alimente une seconde colonne à distiller D2, la fraction résiduelle (6) étant recyclée vers l'étape A) dans la colonne ELL1 en mélange avec le flux (8) en tant qu'effluent riche en solvant donneur de Lewis (10).

Un appoint éventuel (non représenté) en solvant donneur de Lewis peut être réalisé en mélange avec l'effluent riche en solvant donneur de Lewis (10) pour compenser les pertes en donneur de Lewis, ou lors du démarrage du procédé.

- 5 La seconde colonne à distiller D2 sépare en tête un effluent riche en solvant donneur de Lewis (8), recyclé vers l'étape A) dans la colonne ELL1 en mélange avec la fraction résiduelle (6), et en fond un résidu riche en impuretés lourdes (9) qui est éliminé du procédé.

EXEMPLES

10

Exemple 1

15

Dans cet exemple, on compare les performances obtenues avec un solvant conforme à l'invention à celles obtenues avec les solvants décrits dans l'art antérieur pour un ratio massique solvant/charge donné.

20

On analyse les performances obtenues pour purifier des impuretés clés d'une charge dont la composition est similaire à celle d'un effluent industriel d'un procédé de type Lebedev (éthanol = 50 % poids; acétaldéhyde = 9 % poids ; eau = 27 % poids, impuretés = 14 % poids). Le ratio massique solvant/charge est de 1.

25

On mesure le coefficient de partage K de l'acétate d'éthyle et du diéthyléther, entre une phase hydro-alcoolique et différents solvants testés. Par impuretés clés, on entend que la capacité à séparer ces impuretés est représentative de la capacité à séparer le mélange complexe d'impuretés dans un flux réel.

30

On note $K_i = [I]_{S1}/[I]_{S2}$, où $[I]_{S1}$ est la concentration de l'espèce I en mol/kg dans le solvant d'extraction, noté S1, et $[I]_{S2}$ est une concentration de l'espèce I en mol/kg dans la phase hydro-alcoolique, noté S2.

On définit également la sélectivité d'absorption des impuretés i par rapport à l'éthanol $S_{i/ethanol} = K_i/K_{ethanol}$.

Différents solvants d'extraction non conformes ont été testés :

35

- Un hydrocarbure ayant moins de 12 atomes de carbone : l'hexane
- Un acide gras ayant moins de 12 atomes de carbone : l'acide nonanoïque
- Un ester de phosphate ayant moins de 12 atomes de carbone : le tri-éthyl-phosphate

- Un hydrocarbure ayant au moins 12 atomes de carbone : l'hexadécane

Ces solvants sont comparés au solvant conforme suivant :

- Un mélange d'un hydrocarbure et d'un composé donneur de Lewis ayant plus de 12 atomes de carbone : mélange acide oléique et hexadécane

Les coefficients de partage des deux impuretés clés (acétate d'éthyle et diéthyléther), leurs sélectivités par rapport à l'éthanol et la présence ou non d'un dépôt sont donnés dans le tableau ci-dessous et pour différents solvants, selon l'invention et selon l'art antérieur :

Solvant d'extraction	Hexane (C ₆)	Acide nonanoïque (C ₉)	Tri-éthyl-phosphate (C ₆)	Hexadécane (C ₁₆)	30% acide oléique (C ₁₈) + 70% hexadécane
Formation d'un dépôt	Oui	Oui	Monophasique	Oui	Non
K _{acétate d'éthyle}	4,7	4,2		0,6	1,1
K _{diéthyléther}	2,3	4,4		1,4	2,2
S _{acétate d'éthyle}	47,8	4,3		28	7,6
S _{diéthyléther}	22,8	4,5		69	15,3

Dans le cas du tri-éthyl-phosphate, la séparation est impossible car le mélange est monophasique. L'hexane est un excellent solvant d'extraction, mais le mélange avec la charge n'est diphasique que dans des conditions étroites de concentrations, ce qui rend sa mise en œuvre en extraction liquide-liquide délicate.

On observe que l'utilisation conformément à l'invention d'un mélange hexadécane-acide oléique conduit à une meilleure extraction que l'hexadécane seul. De plus, bien que la sélectivité soit un peu plus faible, le mélange ne forme pas de dépôt dans l'équipement.

Exemple 2

Dans cet exemple, on compare les performances obtenues avec un solvant conforme à l'invention avec des solvants ayant des fonctions chimiques différentes pour un ratio massique solvant/charge donné

On analyse les performances obtenues pour séparer les impuretés et les huiles brunes d'une charge proche d'une composition industrielle (éthanol = 50 % poids; acétaldéhyde = 9 % poids ; eau = 27 % poids, impuretés = 14 % poids). Le ratio massique solvant/charge est de 1.

5 Différents solvants d'extraction non-conformes ont été testés :

- Un ester méthylique d'acide gras composé de 18 atomes de carbone : l'ester méthylique de tournesol
- Un alcool composé de 18 atomes de carbone : l'alcool oléique

ainsi que les solvants conformes suivant :

- 10
- Un acide gras composé de 18 atomes de carbone et d'une double liaison : l'acide oléique
 - Un acide gras composé de 18 atomes de carbone et de deux doubles liaisons : l'acide linoléique
 - Un composé organophosphoré : le tributylphosphate, composé de 12 atomes de carbone.

15 Les coefficients de partage de deux impuretés clés (acétate d'éthyle, diéthyléther), leurs sélectivités par rapport à l'éthanol et la présence ou non d'un dépôt sont donnés dans le tableau ci-dessous et pour différents solvants, selon l'invention et selon l'art antérieur :

Solvant d'extraction	Ester méthylique de tournesol	Alcool oléique	Acide oléique	Acide linoléique	Tributylphosphate
Formation d'un dépôt	Oui	Oui	Non	Non	Non
K _{acétate d'éthyle}	1,8	2,0	2,1	2,5	1,7
K _{diéthyléther}	2,5	2,4	2,6	3,1	1,8
S _{acétate d'éthyle}	4,0	3,6	2,8	3,6	1,8
S _{diéthyléther}	17,2	4,4	3,6	4,6	2,0

20 Cet exemple comparatif illustre bien l'intérêt d'utiliser un composé donneur de Lewis telle que prescrit pour les besoins de l'invention qui permet d'éviter la formation d'un dépôt.

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'une charge comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et des impuretés par un solvant, appelé solvant donneur de Lewis, comprenant un composé donneur de Lewis choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone, et leurs mélanges comprenant :
 - une étape A) d'extraction liquide-liquide à contre-courant alimentée en tête par ladite charge en mélange avec le raffinat issu de l'étape B) de réextraction, ce mélange constituant l'alimentation de ladite étape A), et en fond par l'effluent riche en solvant donneur de Lewis issu de l'étape C) de régénération, un appoint en solvant donneur de Lewis étant éventuellement mélangé audit effluent riche en solvant donneur de Lewis, et produisant en tête un extrait et en fond une charge purifiée, opérée à une température comprise entre 10 et 70°C et à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa avec un rapport débit massique de phase continue / débit massique de phase dispersée inférieur à 70 ;
 - une étape B) de réextraction liquide-liquide à contre-courant alimentée en tête par un solvant auxiliaire et en fond par l'extrait issu de l'étape A), et produisant en tête un extrait et en fond un raffinat, ledit raffinat alimentant ladite étape A), opérée à une température comprise entre 10 et 70°C et à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa avec un rapport de débit massique de phase continue / débit massique de phase dispersée inférieur à 70 ;
 - une étape C) de régénération dans laquelle l'extrait issu de l'étape B) est séparé par une première distillation en un distillat riche en impuretés légères et un résidu qui subit une seconde distillation, laquelle produit en tête un effluent riche en solvant donneur de Lewis et un résidu riche en impuretés lourdes ;ledit solvant donneur de Lewis comprenant un donneur de Lewis choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone et leurs mélanges.
2. Procédé selon la revendication précédente dans lequel ledit composé donneur de Lewis est choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, le tributylphosphate et leurs mélanges.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit solvant donneur de Lewis comprend également au moins un hydrocarbure contenant au moins 12 atomes de carbone, la proportion (composé donneur de Lewis)/(hydrocarbure + composé donneur de Lewis) étant comprise dans un domaine allant de 1% à moins de 100% poids.

4. Procédé selon la revendication précédente dans lequel ledit ratio est compris dans un domaine allant de 15 à moins de 100% poids.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ladite solution de solvant auxiliaire est de l'eau.
6. Utilisation d'un solvant comprenant un composé donneur de Lewis choisi dans le groupe constitué par les acides gras insaturés ayant entre 12 et 18 atomes de carbone, les esters de phosphate ayant entre 12 et 30 atomes de carbone, et leurs mélanges pour la séparation des impuretés d'une charge comprenant de l'éthanol, de l'acétaldéhyde, et des impuretés.
7. Utilisation selon la revendication 6 dans laquelle ledit composé donneur de Lewis est choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, le tributylphosphate et leurs mélanges.
8. Utilisation selon la revendication 7 dans laquelle ledit composé donneur de Lewis est l'acide oléique.
9. Utilisation selon l'une des revendications 6 à 8 dans laquelle ledit solvant comprenant un composé donneur de Lewis comprend également au moins un hydrocarbure contenant au moins 12 atomes de carbone, la proportion (composé donneur de Lewis)/(hydrocarbure + composé donneur de Lewis) étant comprise dans un domaine allant de 1% à moins de 100% poids.

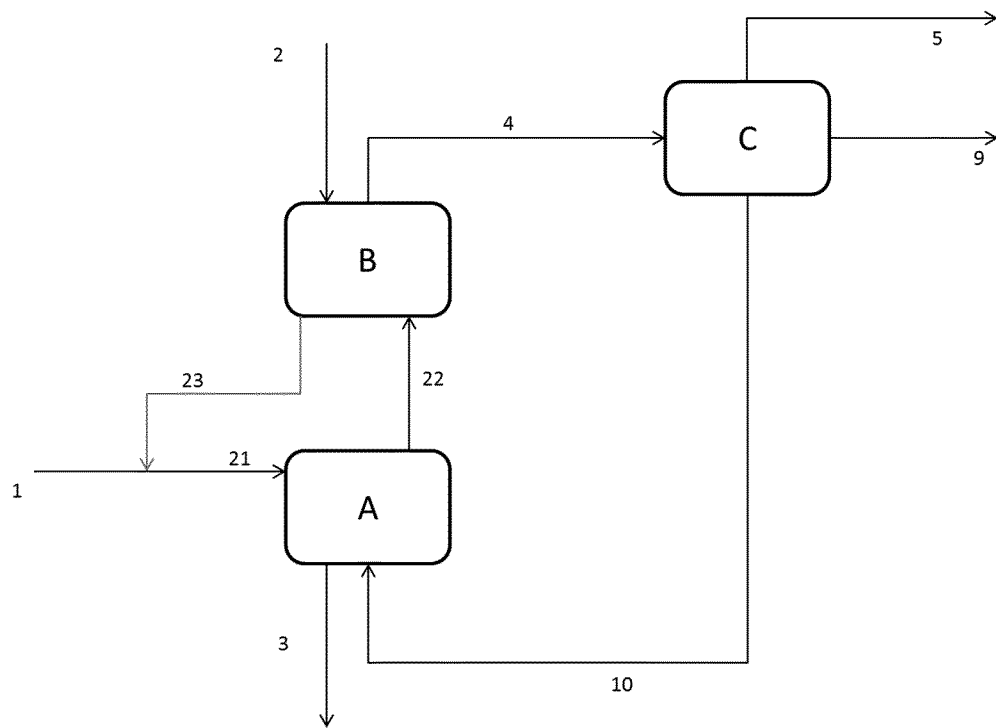


Fig. 1

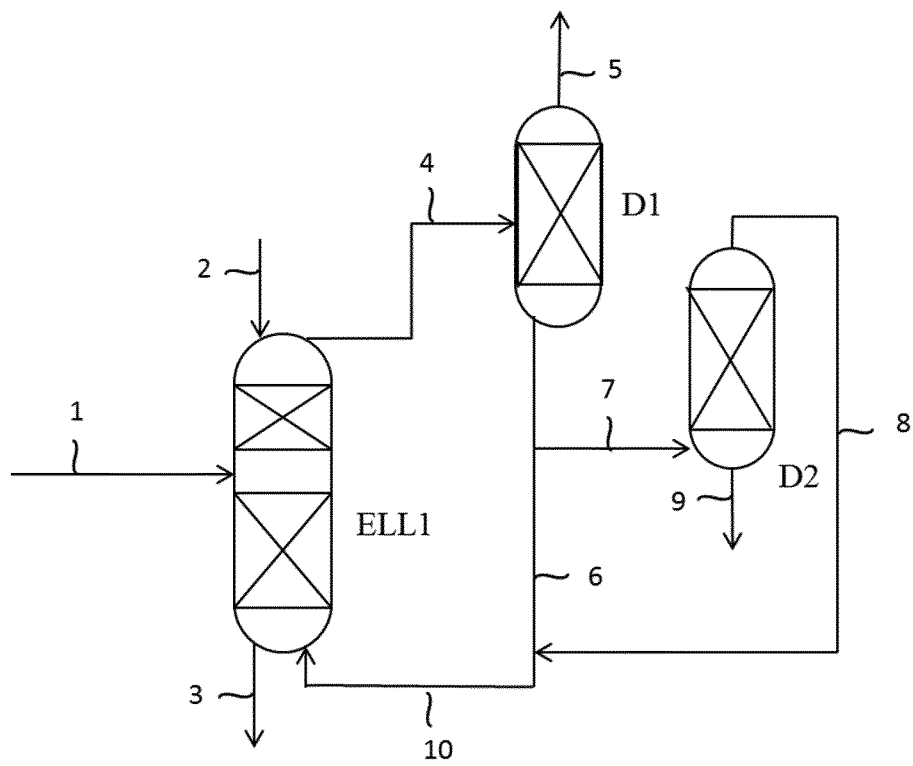


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/061094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D11/04 C07C7/10
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)
B01D 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	FR 3 026 100 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH []) 25 March 2016 (2016-03-25) page 27, line 25 - line 31; claim 1; figure 6	1-9
A	FR 3 026 101 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH []) 25 March 2016 (2016-03-25) page 23, line 26 - line 28; claim 1; figure 5	1-9
A	US 2 403 743 A (HITCHEOCK MELVILLE E ET AL) 9 July 1946 (1946-07-09) claims 1-7; figures 1-2	1-9
	----- -/-	



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

2 August 2017

Date of mailing of the international search report

23/08/2017

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

García Alonso, Nuria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/061094

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3 014 098 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH []) 5 June 2015 (2015-06-05) claims 1-7; figure 1 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/061094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 3026100	A1	25-03-2016	CA 2960715 A1 24-03-2016
			CN 106715365 A 24-05-2017
			EP 3194349 A1 26-07-2017
			FR 3026100 A1 25-03-2016
			KR 20170071499 A 23-06-2017
			TW 201630853 A 01-09-2016
			WO 2016042095 A1 24-03-2016
FR 3026101	A1	25-03-2016	EP 3194350 A1 26-07-2017
			FR 3026101 A1 25-03-2016
			TW 201619096 A 01-06-2016
			WO 2016042096 A1 24-03-2016
US 2403743	A	09-07-1946	NONE
FR 3014098	A1	05-06-2015	EP 3074371 A1 05-10-2016
			FR 3014098 A1 05-06-2015
			WO 2015079041 A1 04-06-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/061094

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D11/04 C07C7/10 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) B01D 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	FR 3 026 100 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH []) 25 mars 2016 (2016-03-25) page 27, ligne 25 - ligne 31; revendication 1; figure 6 -----	1-9
A	FR 3 026 101 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH []) 25 mars 2016 (2016-03-25) page 23, ligne 26 - ligne 28; revendication 1; figure 5 -----	1-9
A	US 2 403 743 A (HITCHEOCK MELVILLE E ET AL) 9 juillet 1946 (1946-07-09) revendications 1-7; figures 1-2 ----- -/-	1-9
☒ 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 2 août 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/08/2017
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 García Alonso, Nuria

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	FR 3 014 098 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH []) 5 juin 2015 (2015-06-05) revendications 1-7; figure 1 -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/061094

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3026100	A1	25-03-2016	CA 2960715 A1	24-03-2016
			CN 106715365 A	24-05-2017
			EP 3194349 A1	26-07-2017
			FR 3026100 A1	25-03-2016
			KR 20170071499 A	23-06-2017
			TW 201630853 A	01-09-2016
			WO 2016042095 A1	24-03-2016

FR 3026101	A1	25-03-2016	EP 3194350 A1	26-07-2017
			FR 3026101 A1	25-03-2016
			TW 201619096 A	01-06-2016
			WO 2016042096 A1	24-03-2016

US 2403743	A	09-07-1946	AUCUN	

FR 3014098	A1	05-06-2015	EP 3074371 A1	05-10-2016
			FR 3014098 A1	05-06-2015
			WO 2015079041 A1	04-06-2015
