

(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
15 novembre 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/128912 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 41/38 (2006.01) *C07C 43/04* (2006.01)
C07C 41/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/000745

(22) Date de dépôt international : 30 avril 2007 (30.04.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06/04174 9 mai 2006 (09.05.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **I F P**
[FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-
maison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
FORESTIERE, Alain [FR/FR]; 1369, chemin du Pelet,
F-69390 Vernaison (FR). **CADOURS, Renaud** [FR/FR];
2, allée Jardin des Hespérides, F-69340 Francheville
(FR). **VALLEE, Christophe** [FR/FR]; 12, rue Garibaldi,
F-38600 Fontaine (FR).

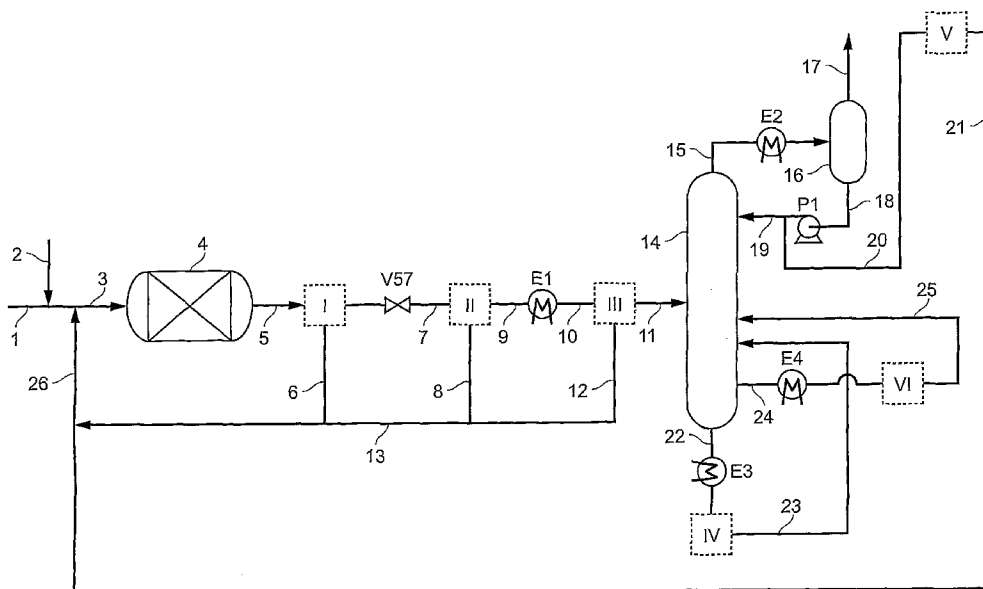
(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; I F P, 1 & 4, avenue
de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF ETHERS INCLUDING SEPARATION OF THE ALCOHOL BY IONIC LIQUID

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'ÉTHERS INCLUANT UNE SÉPARATION DE L'ALCOOL PAR UN LIQUIDE IONIQUE



(57) Abstract: An improved method for production of ethers from iso-olefins and alcohols, which comprises at least a separation step of the excess alcohol by ionic liquid. The ether-hydrocarbon-alcohol effluent treated in said separation step by the ionic liquid is derived from the reaction section and/or a fractionation column. The separated and condensed alcohol is recycled in the method.

(57) Abrégé : Un procédé amélioré de production d'éthers à partir d'iso-oléfines et d'alcools comprend au moins une étape de séparation de l'alcool en excès par un liquide ionique. L'effluent éther-hydrocarbures-alcool traité dans ladite étape de séparation par le liquide

[Suite sur la page suivante]

WO 2007/128912 A1



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'ÉTHERS INCLUANT UNE SÉPARATION DE L'ALCOOL PAR UN LIQUIDE IONIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION:

L'invention concerne les procédés de fabrication d'éthers à partir d'alcools et d'oléfines, et plus particulièrement la purification et la séparation par un liquide ionique de l'alcool en excès devant être recyclé dans le procédé.

ART ANTERIEUR:

Les procédés de production d'éther carburant consistent traditionnellement à additionner un alcool sur une oléfine ramifiée. On peut citer les procédés de fabrication du méthyl tertibutyl éther (MTBE) dans lequel on additionne du méthanol sur l'isobutène, de fabrication de l'éthyl tertibutyl éther (ETBE) par addition d'éthanol sur l'isobutène, mais également les procédés de fabrication de différents éthers tels que l'isopropyl tertibutyl éther (IPTBE) à partir d'isopropanol et d'isobutène, le tertio amyl méthyl éther (TAME) à partir de méthanol et d'isoamylène ou encore l'éthyl tertioamyl éther (ETAE) à partir d'éthanol et d'isoamylène.

D'une façon générale, tous ces procédés comprennent une première section réactionnelle dans laquelle l'éther est produit en phase liquide, à basse température, par réaction d'une iso-oléfine sur un alcool, en présence d'un catalyseur acide, généralement de type polystyrène sulfonique sous forme acide. La réaction s'effectue dans un ou plusieurs réacteurs en série. La réaction est très sélective vis à vis des iso-oléfines mais est toujours réalisée avec un excès d'alcool de façon à déplacer l'équilibre chimique de formation d'éther. La charge traitée est généralement une coupe d'hydrocarbures issue du FCC, du vapocraquage ou encore d'une opération de déshydrogénation et contient généralement moins de 50 % poids d'iso-oléfines, le reste étant composé d'un mélange d'hydrocarbures pratiquement inertes vis à vis de la réaction d'éthérification.

La section réactionnelle principale est ensuite suivie d'une étape de séparation qui a pour objectif de séparer la fraction d'éther formée, les hydrocarbures non réactifs ou n'ayant pas réagi en vue de leur utilisation ultérieure, et l'alcool excédentaire. Cet alcool est généralement recyclé vers la section réactionnelle principale.

Cette section de séparation est généralement constituée d'une colonne de fractionnement qui peut éventuellement comporter une section catalytique supplémentaire destinée à pousser la conversion des isooléfines pour former de l'éther en quantité plus importante. Elle permet en général de récupérer en fond l'éther et le mélange d'hydrocarbures en tête de colonne. Le partage de l'alcool entre ces deux fractions se fait en fonction de la nature de l'alcool mais aussi de la composition de la coupe hydrocarbure utilisée, et donc finalement en fonction de la nature de l'éther produit dans la section réactionnelle.

Le fonctionnement de la colonne de fractionnement est en général complexe. puisqu'en principe, on cherche à tirer profit de l'existence d'azéotropes entre alcool et éther, alcool et hydrocarbures, dans le but d'optimiser la séparation et/ou la séparation-réaction dans une colonne de distillation réactive lorsque l'objectif est de maximiser la production

d'éther, comme décrit par exemple dans les demandes de brevet FR 2 675 055 A1 et FR 2 678 846 A1.

Le brevet FR 2 683 523 propose de laver à l'eau la coupe alcool-éther obtenue en fond de la colonne de fractionnement. Outre la difficulté liée à la récupération de l'alcool au travers d'un enchaînement de colonnes, la technique est pénalisée par la production, d'une part, d'un éther saturé en eau nécessitant un traitement ultérieur, et d'autre part, d'un alcool chargé en eau.

Lorsque l'alcool n'est pas le méthanol, car pour celui-ci il n'y a pas formation d'azéotrope, divers procédés de récupération de l'alcool contenu dans l'éther en fond de la section de séparation ont déjà été proposés.

Le brevet FR 2 672 048 propose une alternative au brevet FR 2 683 523 en mettant à profit la variation avec la pression de la composition de l'azéotrope du mélange alcool-éther. La mise en œuvre de deux colonnes de distillation opérant sous deux pressions différentes permet d'obtenir l'éther en fond de la première colonne opérée à haute pression et l'alcool en fond de la seconde colonne opérée à basse pression. La mise en œuvre d'un agent générateur d'azéotrope afin de faciliter la séparation de l'éther et de l'alcool selon cette dernière technique est décrite dans le brevet FR 2 673 624. Cette dernière présente les inconvénients d'être coûteuse en investissement et de recycler avec l'alcool différentes impuretés présentes dans la coupe éther issue de l'étape de synthèse. Le recyclage de ces impuretés conduit à leur accumulation progressive qui peut aller jusqu'à perturber le bon fonctionnement du procédé.

Le brevet FR 2 719 581 propose, quant à lui, de réaliser la séparation des différents composés issus de la section réactionnelle par distillation, avec une première colonne alimentée par le mélange alcool-éthers-hydrocarbures permettant de récupérer les hydrocarbures en tête de colonne et l'éther purifié en fond de colonne, et une seconde colonne alimentée par un soutirage latéral issu de la première colonne, pour laquelle on recueille en fond l'alcool et en tête un mélange alcool-éthers-hydrocarbures qui est recyclé vers la première colonne.

Les différentes techniques présentées précédemment ont pour point commun de produire en tête de la première colonne de distillation une coupe hydrocarbonée riche en alcool. La solution généralement retenue pour récupérer cet alcool est de laver à l'eau cette coupe hydrocarbonée. Le premier inconvénient est l'obtention d'une coupe hydrocarbure saturée en eau et le second est la mise en œuvre d'une colonne de distillation du mélange eau-alcool ainsi obtenu. Cette distillation est de plus généralement pénalisée par la formation d'un azéotrope entre l'alcool et l'eau.

Dans le cas du méthanol qui ne forme pas d'azéotrope avec l'eau, divers procédés de récupération de l'alcool sont proposés mais l'inconvénient se situe également au niveau de la concentration en méthanol de l'effluent liquide eau-méthanol obtenu. La séparation de l'eau et du méthanol peut être réalisée par distillation mais cette technique est généralement coûteuse en énergie, ou par strippage par un gaz saturé en eau comme décrit dans les

brevets EP 362 023 et EP 783 031. Cette dernière technique a des limites en terme de quantité de méthanol récupérable.

En conséquence, excepté pour le méthanol, les différentes techniques présentées précédemment conduisent à recycler vers la section réactionnelle un alcool fortement chargé en eau. Généralement, la teneur en eau peut aller jusqu'à 10 % poids dans le cas de l'éthanol, jusqu'à 30 % poids dans le cas d'un alcool en C3 et 45 % poids dans le cas d'un alcool en C5. Lorsque l'alcool contenant une teneur en eau élevée est recyclé vers la section réactionnelle, on observe la désactivation des résines par diminution de leur acidité et aussi la formation d'alcools non désirés qui résultent de l'addition d'eau sur les oléfines ramifiées en lieu et place de la réaction recherchée qui consiste en l'addition de ces alcools sur les oléfines ramifiées.

Une alternative à l'extraction de l'alcool à l'eau consiste à mettre en œuvre un liquide ionique non aqueux. Arce et al. (Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 8323) ont évalué cette solution afin d'extraire l'éthanol contenu dans du tert-amyl éthyl éther (TAEE) par du 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. Les résultats obtenus laissent sous-entendre la possibilité d'extraire l'alcool contenu dans l'éther, mais au prix d'une forte co-absorption de l'éther dans le solvant d'extraction. Le manque de sélectivité du liquide ionique choisi n'est pas favorable à la mise en œuvre économique de ce solvant d'extraction.

Par ailleurs, Arce et al. (Chemical Engineering Journal 115 (2006) 219-223) ont également investigué la possibilité d'utiliser ce même solvant pour extraire l'éthanol dans l'ETBE. Selon Arce et al., le liquide ionique est donc utilisé pour séparer l'alcool de l'éther produit.

RESUME DE L'INVENTION:

La présente invention présente un procédé amélioré de production d'éthers à partir d'iso-oléfines et d'alcools comportant les étapes suivantes :

- a) mélange d'une fraction hydrocarbonée contenant des iso-oléfines avec au moins un flux d'alcool,
- b) réaction d'éthérification par réaction du mélange obtenu à l'étape a) en présence d'une résine échangeuse d'ions de manière à obtenir un effluent éther-hydrocarbures-alcool,
- c) séparation dans une colonne de fractionnement dudit effluent éther-hydrocarbures-alcool en un premier effluent enrichi en éther et contenant une partie de l'alcool excédentaire et en un deuxième effluent enrichi en hydrocarbures contenant l'autre partie de l'alcool excédentaire,

et au moins l'un des effluents obtenus aux étapes b) et c) est traité en effectuant les étapes suivantes :

- d) mise en contact du ou desdits effluents avec un liquide ionique non aqueux de sorte que le liquide ionique se charge en alcool et que l'effluent s'appauvrisse en alcool, le

liquide ionique ayant pour formule générale $Q^+ A^-$, Q^+ désignant un cation ammonium, phosphonium et/ou un sulfonium et A^- désignant un anion susceptible de former avec ledit cation un sel liquide,

- 5 e) régénération du liquide ionique chargé en alcool en effectuant une séparation dudit liquide ionique et de l'alcool, ladite séparation consistant à évaporer l'alcool puis à le condenser,

et dans lequel ledit alcool séparé et condensé est recyclé dans le procédé.

10 Avantageusement, le procédé selon l'invention permet de recycler un alcool dont le niveau de pureté et la faible teneur en eau sont favorables à la réaction d'éthérification en termes de sélectivité et d'activité du catalyseur d'éthérification. Par exemple, la teneur en alcool, dans le cas de la production d'ETBE et donc d'utilisation d'éthanol, se trouve réduite à moins de 0,5 % poids dans l'éther produit alors que le schéma classique de l'art antérieur conduit à une teneur supérieure à 2,5 % poids.

15 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION:

Les différentes étapes du procédé selon l'invention sont décrites ci-après de manière détaillée.

Étape a)

20 En ce qui concerne la charge du procédé de production d'éthers, celle-ci peut être constituée de tout mélange d'hydrocarbures contenant des iso-oléfines et d'une source d'alcool.

25 Comme hydrocarbure, on utilise généralement l'isobutène d'une coupe C_4 de vapocraquage ou de craquage catalytique ou de déshydrogénation de l'isobutane ou encore de déshydratation de tertiobutanol. On peut également utiliser les isopentènes d'une coupe C_5 issue du vapocraquage de naphta ou du craquage catalytique ou toute autre coupe contenant des oléfines ramifiées.

La source d'alcool est préférentiellement le méthanol ou l'éthanol mais elle peut également être choisie parmi d'autres composés oxygénés tels que le propanol, l'isopropanol, les n-butanols ou le 2-méthylpropanol ou bien encore le glycérol.

30 La qualité commerciale courante dépend du type d'alcool utilisé. Par exemple, pour le méthanol, la pureté minimale est de 99,85 % poids et la teneur en eau maximum est de 0,1 % poids. Pour l'éthanol d'origine agricole, toujours à titre d'exemple, la pureté minimale est de 99,7 % poids et la teneur en eau de 0,3 % poids maximum.

35 L'alcool entrant dans la section réactionnelle provient soit d'une source extérieure, soit du recyclage de l'alcool à l'issue de l'étape e). La proportion d'alcool recyclé par rapport à la quantité totale entrant dans la section réactionnelle est généralement comprise entre 1 et 20 % vol., de préférence entre 1 et 8 % vol.

Étape b)

La réaction d'éthérification est réalisée en phase liquide en présence d'une résine échangeuse d'ions de type sulfonique macroréticulée et avec un excès d'alcool de façon à déplacer l'équilibre vers la production d'éther. Industriellement, l'excès d'alcool peut atteindre 10 % molaire.

La section réactionnelle est composée d'au moins un réacteur et lorsque deux réacteurs ou plus sont présents, un réacteur de finition peut éventuellement être mis en oeuvre. Le réacteur principal opère à une température généralement comprise entre 50 et 90°C et le réacteur de finition opère à une température plus faible de l'ordre de 50°C.

Bien que les conditions opératoires soient légèrement dépendantes du type de réaction en fonction de l'éther produit (MTBE ou ETBE par exemple), elles sont comprises dans les plages suivantes :

- rapport molaire alcool/iso-oléfine : 0,8 à 1,3 de préférence 0,9-1,2 ;
- température du premier réacteur : 40°C à 100°C de préférence 50-90°C ;
- température du réacteur de finition : 30°C à 80°C de préférence 40-60°C.

La pression est choisie et adaptée par l'homme du métier de façon à éviter toute vaporisation dans le réacteur. Elle est généralement comprise entre 0,5 et 2,0 MPa.

Étape c)

La séparation de la fraction éther formée de la fraction éther-hydrocarbures-alcool sortant de la section réactionnelle est généralement effectuée dans une colonne de fractionnement permettant de récupérer majoritairement, en fond, l'éther et, en tête, majoritairement la fraction hydrocarbures. La colonne de fractionnement est généralement une colonne de distillation classique ou une colonne de distillation réactive remplaçant, le cas échéant, un réacteur de finition et la colonne de fractionnement.

Étape d)

A l'issue de l'étape b) et/ou c), on traite un ou plusieurs effluent(s) liquide(s) chargés en alcool en mettant en contact l'effluent avec un liquide ionique non aqueux de sorte que le liquide ionique se charge en alcool et que l'effluent s'appauvrisse en alcool, le liquide ionique ayant pour formule générale $Q^+ A^-$, Q^+ désignant un cation ammonium, phosphonium et/ou un sulfonium et A^- désignant un anion susceptible de former avec ledit cation un sel liquide.

La composition et les conditions de disponibilité (température, pression, quantité) de l'effluent à traiter dépendent donc de l'emplacement retenu pour l'extraction de l'alcool par le liquide ionique. Ces positions seront détaillées précisément dans la description au regard de la Figure 1. Le traitement par un liquide ionique est placé soit sur l'effluent éther-hydrocarbures-alcool en sortie de la section réactionnelle (étape b)), soit sur un effluent issu de la section de la colonne de fractionnement (étape c)).

Le liquide ionique non-aqueux mis en œuvre dans la présente invention est choisi dans le groupe formé par les sels liquides qui ont pour formule générale $Q^+ A^-$, dans laquelle

Q^+ représente un ammonium, un phosphonium et/ou un sulfonium et A^- représente tout anion, organique ou inorganique, susceptible de former avec ledit cation un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous de 100°C et avantageusement en dessous de 85°C , et de préférence en dessous de 50°C .

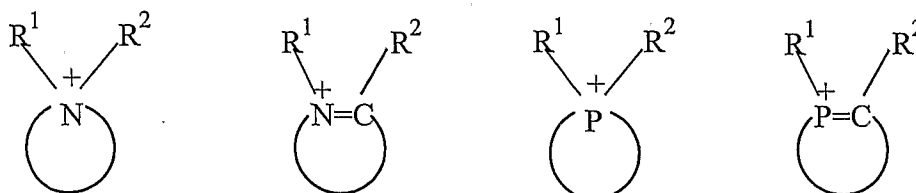
5 Dans le liquide ionique non-aqueux de formule $Q^+ A^-$, les anions A^- sont de préférence choisis parmi les anions halogénures, nitrate, sulfate, alkylsulfates, phosphate, alkylphosphates, acétate, halogénoacétates, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, trifluoro-tris-(pentafluoroéthyl)phosphate, hexafluoroantimonate, fluoro-sulfonate, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate), perfluoroalkylsulfonates (par
0 exemple le trifluorométhylsulfonate), bis (perfluoroalkylsulfonyl) amidures (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de formule $N(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$), le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle de formule $C(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$, arènesulfonates, éventuellement substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles, tétra-(trifluoroacétoxy)-borate, bis-(oxalato)-borate, dicyanamide, ainsi que l'anion tétraphénylborate et les anions
15 tétraphénylborates.

Les cations Q^+ sont de préférence choisis parmi le groupe des phosphonium, ammonium et/ou sulfonium. Dans les formules ci-après, R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , représentent l'hydrogène, de préférence un seul substituant représentant l'hydrogène (à l'exception du cation NH_4^+ pour $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4^+$), ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de
20 carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

R^1 , R^2 , R^3 et R^4 peuvent également représenter des radicaux hydrocarbyles portant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NRR}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{NR}'\text{R}''$, $-\text{NRR}'$, $-\text{SR}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}$, $-\text{SO}_3\text{R}$, $-\text{CN}$, $-\text{N}(\text{R})\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}'$, $-\text{PRR}'$, $-\text{P}(\text{O})\text{RR}'$, $-\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}')$ dans lesquelles R , R' et R'' , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de
25 carbone.

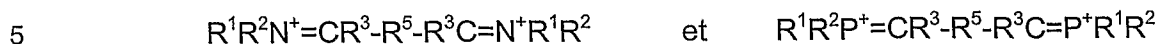
Les cations Q^+ ammonium et/ou phosphonium répondent de préférence à l'une des
30 formules générales $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ et $[\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$, ou à l'une des formules générales $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4]^+$ et $[\text{R}^1\text{R}^2\text{P}=\text{CR}^3\text{R}^4]^+$ dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

Les cations ammonium et/ou phosphonium peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de
35 phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence 5 à 6 atomes, et R¹ et R² sont définis comme précédemment.

Le cation ammonium ou phosphonium peut en outre répondre à l'une des formules générales :



dans lesquelles R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R⁵ représente un reste alkylène ou phénylène.

10 Parmi les groupements R¹, R², R³ et R⁴, on peut mentionner les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle secondaire, butyle tertiaire, butyle, amyle, phényle ou benzyle ; R⁵ peut être un groupement méthylène, éthylène, propylène ou phénylène.

Le cation ammonium et/ou phosphonium Q⁺ est choisi de préférence dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le diéthyl-pyrazolium, le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, le 15 triméthylphényl-ammonium, le tétrabutylphosphonium, le tributyl-tétradécyl-phosphonium.

Les cations sulfonium Q⁺ peuvent avoir pour formule générale [SR¹R²R³]⁺, où R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

A titre d'exemples des sels utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer l'hexafluorophosphate de N-butyl-pyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthyl-pyridinium, le 20 fluorosulfonate de pyridinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de triéthylsulfonium, l'hexafluoro-antimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le 25 bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis-(trifluorométhylsulfonyl)amidure de triéthylsulfonium, l'hexafluorophosphate de triméthylphénylammonium et le tétrafluoroborate de tétrabutylphosphonium. Ces sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

30 La mise en contact de l'effluent liquide avec le liquide ionique non aqueux (solvant) utilisé dans le procédé de l'invention résulte en une absorption sélective de l'alcool, dans le sens où la coabsorption dans le solvant des hydrocarbures dont la chaîne présente moins de 10 atomes de carbone est très faible. En général, le ratio molaire alcool/ hydrocarbure dans le liquide ionique est supérieur à 150.

35 La coabsorption de l'éther dans le solvant est également faible et le ratio molaire alcool/éther est supérieur à 10 et au moins égal à 5.

La mise en contact peut être réalisée par un mélange en ligne du liquide ionique avec l'effluent liquide à traiter. La mise en contact peut également être réalisée dans une ou plusieurs colonnes de lavage liquide, par exemple dans des colonnes à plateaux de type perforés, à clapets et/ou à calottes, ou dans des colonnes à garnissage en vrac ou structuré.

Il est également possible d'utiliser des contacteurs, de type statique ou dynamique, par exemple un contacteur membranaire, dans lequel la charge liquide s'écoule d'un côté d'une membrane, le liquide ionique s'écoulant de l'autre côté de la membrane et dans lequel les échanges de matière s'effectuent à travers la membrane.

5 Étape e)

L'étape de régénération du liquide ionique non aqueux utilisé dans le procédé de l'invention est réalisée en séparant dans un ou plusieurs ballons séparateurs en détendant éventuellement le liquide ionique chargé en alcool afin de libérer des espèces éventuellement coabsorbées dans ledit liquide ionique lors du contact liquide-liquide, puis en évaporant l'alcool. L'évaporation de l'alcool est réalisée dans des conditions de température et de pression ajustées par l'homme du métier et sont fonction de considérations économiques. En général, l'évaporation est réalisée à une pression comprise entre 0,05 et 3,0 MPa, à la température correspondante d'évaporation de l'alcool.

Après une phase de condensation, l'alcool récupéré est recyclé vers l'étape a) ou dans la colonne de fractionnement de l'étape c).

La teneur en eau de l'alcool recyclé est nettement inférieure à celle qui prévaudrait en mettant en œuvre une extraction à l'eau (système classique). Cette teneur est au plus égale à 60 % de celle de l'art antérieur utilisant un système classique, et avantageusement inférieure à 40 % de la teneur en eau obtenue par le système classique.

La présente invention va maintenant être décrite au regard de la Figure 1 sur laquelle sont représentées les différentes positions (repérées I, II, III, IV, V et VI) pour le traitement de l'effluent contenant de l'alcool par contact avec un liquide ionique tel que décrit précédemment. Ce traitement inclut l'étape d) d'extraction de l'alcool par le liquide ionique et l'étape e) de régénération du liquide ionique. Sur la Figure 1, seuls sont représentés les équipements principaux. La Figure 1 décrit plusieurs modes de réalisation de l'invention et ne présente aucun caractère limitatif.

La fraction hydrocarbonée contenant des iso-oléfinés est acheminée au travers de la conduite (1) et est ensuite mélangée avec une source externe d'alcool amenée par la conduite (2) et avec la fraction d'alcool recyclé amenée par la conduite (26). Le mélange entre ensuite dans la section réactionnelle (4) par la conduite (3). L'effluent sortant de la section réactionnelle par la conduite (5) comprend un mélange d'hydrocarbures non réagis ou non réactifs, d'éther (produit de la réaction) et d'alcool non réagi. En général, cet effluent est composé de 10 à 60 % d'éther, de 1 à 10 % d'alcool et de 30 à 80 % d'hydrocarbures (rapports molaires), sa pression est comprise entre 0,8 et 2 MPa et sa température entre 50 et 90°C. Il peut optionnellement entrer dans une zone de traitement par contact avec un liquide ionique (zone repérée (I) sur la Figure 1) telle que décrite précédemment.

Dans le cas où cette zone est présente, l'alcool extrait dudit liquide ionique par évaporation (non représentée) est recyclé après condensation vers la section réactionnelle (4) par les conduites (6), (13) et (26).

Après détente au travers d'une vanne (V_{57}) l'effluent à traiter passe optionnellement dans une zone (II) de mise en contact avec un liquide ionique. L'effluent circulant dans la conduite (7) est généralement à une pression comprise entre 0,2 et 1,5 MPa. La pression est fonction de l'éther produit et/ou de la coupe d'hydrocarbures traitée. Pour la production de MTBE et d'ETBE, cette pression est comprise entre 0,5 et 1,5 MPa et de préférence entre 0,7 et 1 MPa. Pour la production de TAME ou d'ETAE, qui sont des éthers plus lourds, cette pression est comprise entre 0,2 et 1,5 MPa, de préférence entre 0,2 et 0,5 MPa.

La température dudit effluent est comprise entre 50 et 90°C. L'alcool extrait par le liquide ionique est recyclé vers la section réactionnelle (4) par les conduites (8), (13) et (26).

A la sortie de la zone (II) ou de la conduite (7), l'effluent liquide entre par une conduite (9) dans un échangeur de chaleur (E1) pour être réchauffé et amené à une température comprise en général entre 80 et 100 °C

A la sortie de cet échangeur, une conduite (10) amène l'effluent dans une zone optionnelle de traitement par contact avec un liquide ionique (repérée (III) sur la Figure 1). Si cette zone est présente, l'alcool extrait par le liquide ionique est recyclé vers la section réactionnelle (4) par les conduites (12), (13) et (26).

Préférentiellement, une seule zone parmi les zones (I), (II) et (III) de la Figure 1 est présente mais il n'est pas exclu qu'il y en ait plusieurs.

Lorsque la récupération de l'alcool a déjà été faite dans une zone (I), ou (II) ou (III), l'effluent liquide éther-hydrocarbures-alcool (l'alcool étant présent à l'état de traces) entre ensuite dans la colonne (14) de séparation de la fraction éther de la fraction hydrocarbures-éther. Dans ce dernier cas, la colonne (14) ne peut être une colonne catalytique puisque l'alcool a été extrait.

Si la récupération de l'alcool n'a pas été réalisée dans une zone (I), ou (II) ou (III), l'effluent liquide éther-hydrocarbures-alcool entre aussi dans la colonne (14) - catalytique ou non - qui permet la séparation de la fraction éther (plus ou moins riche en alcool) d'une fraction hydrocarbures-alcool en général débarrassée de la presque totalité de l'éther.

A la tête de la colonne (14), une conduite (15) amène un mélange gazeux hydrocarbures-alcool vers un échangeur (E2) et ensuite un ballon de reflux (16) qui permet de récupérer les vapeurs condensées par la conduite (18) et d'évacuer la fraction gazeuse par la conduite (17). La pompe de reflux (P1) permet à la fois d'assurer un reflux vers la colonne (14) par la conduite (19) et d'alimenter par la conduite (20) une zone optionnelle de traitement par contact avec un liquide ionique, repérée (V) sur la Figure 1. La composition molaire de la fraction hydrocarbures-alcool est en général de 90 à 98 % d'hydrocarbures et de 1 à 98 % d'alcool. La température est comprise entre 25 et 60 °C et la pression est comprise entre 0,2 et 1,5 MPa. A la sortie de la zone (V), la conduite (21) permet le recyclage de l'alcool extrait vers la zone réactionnelle (4) via la conduite (26). Dans le cas où l'alcool a été extrait en totalité au niveau des zones (I), (II) et/ou (III), la zone (V) n'est normalement pas nécessaire.

Le fond de la colonne (14) est soutiré par la conduite (22) et est envoyé généralement après passage dans un échangeur (E3) dans une zone optionnelle de traitement par contact avec un liquide ionique repérée (IV) sur la Figure 1. La composition du mélange éther-alcool en fond de colonne (14) est en général de 0,5 à 15 % (molaire) d'alcool et contient moins de 1000 ppm poids d'hydrocarbures. La température est comprise entre 25 et 60°C et la pression est comprise entre 0,2 et 1,5 MPa. A la sortie de la zone (IV), la conduite (23) permet de recycler l'alcool extrait vers la colonne de séparation (14).

Au niveau de la colonne (14), un soutirage latéral dans la zone d'épuisement de la colonne peut également être effectué par une conduite (24) qui amène, généralement après passage par un échangeur E4, un mélange éther-hydrocarbures-alcool contenant moins de 1 % molaire d'hydrocarbures dans une zone optionnelle de traitement par contact avec un liquide ionique repérée (VI) sur la Figure 1. Le mélange éther-hydrocarbures-alcool à l'entrée de la zone (VI) contient majoritairement de l'éther et en général 0,5 à 1 % molaire d'hydrocarbures et 0,5 à 15 % molaire d'alcool. La température est comprise entre 25 et 60°C et la pression est comprise entre 0,2 et 1,5 MPa. A la sortie de la zone (VI), la conduite (25) permet de recycler l'alcool extrait, préférentiellement vers un plateau de la colonne (14) situé au-dessus du plateau de soutirage, ce qui globalement permet à l'alcool en question de rejoindre la tête de la colonne (14) sous l'influence des divers azéotropes qui se forment dans cette colonne.

Parmi les cinq positions repérées I, II, III, IV, V et VI sur la Figure 1, la position V est préférée.

La Figure 2 décrit le principe de fonctionnement de la zone de traitement par contact avec un liquide ionique. Le principe est le même pour chacune des positions (I) à (VI).

L'effluent à traiter entre par la conduite (101) dans une zone de mise en contact (C) avec le liquide ionique. Le liquide ionique chargé en alcool est évacué de la zone (C) par une conduite (103) alors que l'effluent liquide appauvri en alcool est évacué par la conduite (102). Le liquide ionique circulant dans la conduite (103) peut être détendu au travers de la vanne (V₁), éventuellement introduit dans un ballon séparateur (non représenté sur la Figure 2) puis peut être chauffé dans un échangeur de chaleur. Il est ensuite introduit par la conduite (104) dans la zone d'évaporation (E). L'alcool évaporé est évacué par la conduite (107) située en tête de l'évaporateur et est condensé en aval alors que le liquide ionique régénéré est véhiculé par la conduite (105) grâce à l'action de la pompe P2 qui refoule dans la zone de mise en contact (C) par la conduite (106).

Les avantages de la présente invention seront mieux compris à la lecture des exemples qui suivent.

EXEMPLES:

Exemple 1 (comparatif)

En partant du schéma de base d'une unité de production d'ETBE, une charge hydrocarbonée en C4 contenant 16,7 % molaire d'isobutène et saturée en eau est introduite

dans un premier réacteur d'éthérification à un débit de 580 kmol/h avec une charge d'éthanol à un débit molaire de 113 kmol/h contenant 0,4 % d'eau. Le flux issu du premier réacteur est divisé en deux effluents, le premier représentant 60 % du flux est recyclé vers le premier réacteur afin d'optimiser le taux de conversion des iso-oléfines. Le second est distillé dans
5 une colonne catalytique de façon à obtenir en tête une coupe hydrocarbonée riche en éthanol et l'éther (ETBE) exempt d'alcool en fond de colonne.

En mettant en œuvre un lavage à l'eau de la coupe hydrocarbonée et ensuite une distillation pour séparer l'eau de l'alcool tel que décrit dans l'art antérieur, on récupère 15 kmol/h d'éthanol avec 2,5 kmol/h d'eau. L'opération de lavage consiste à contacter dans un
10 premier temps, dans une colonne de 30 plateaux et opérant à 0,8 MPa et 45°C, les 513 kmol/h d'hydrocarbures chargés en éthanol obtenus en tête de la colonne de distillation avec 80 kmol/h d'eau. On obtient un mélange eau-éthanol, contenant 15,5 % mol d'alcool. Cet effluent est alors envoyé dans un second temps dans une colonne de distillation, comprenant 30 plateaux, opérant à 130 °C et 0,26 MPa en fond de colonne. L'alcool extrait
15 lors de cette distillation est ensuite recyclé vers la section réactionnelle, en contenant encore 14 % molaire d'eau.

Exemple 2 (selon l'invention)

En reprenant les conditions de mise en œuvre des réactifs décrites dans l'Exemple 1 et en positionnant en tête de la colonne de séparation (position V de la Figure 1) une étape
20 de mise en contact de l'effluent liquide avec du trifluoroacétate de 1-butyl-3-méthylimidazolium. On recycle ainsi dans la section réactionnelle un alcool présentant une pureté supérieure à 99 %, et contenant moins de 1 % molaire d'eau. L'extraction de l'alcool requiert la mise en œuvre de 30 kmol/h de liquide ionique, dans une colonne de deux étages
25 théoriques, opérant à 0,8 MPa et 45°C. La régénération du liquide ionique est quant à elle réalisée dans un simple évaporateur. Le recyclage de cet alcool pauvre en eau permet ainsi un gain de 0,2 % sur le rendement de conversion de l'isobutène et la sélectivité en ETBE est nettement meilleure puisque la teneur en alcool tert-butylique (TBA) est diminuée d'au moins
30 50 %, comparativement à l'utilisation d'un alcool récupéré selon la mise technologie classique décrite dans l'Exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'éthers à partir d'iso-oléfines et d'alcools comportant les étapes suivantes :

5 a) mélange d'une fraction hydrocarbonée contenant des iso-oléfines avec au moins un flux d'alcool,

b) réaction d'éthérification par réaction du mélange obtenu à l'étape a) en présence d'une résine échangeuse d'ions de manière à obtenir un effluent éther-hydrocarbures-alcool,

10 c) séparation dans une colonne de fractionnement dudit effluent éther-hydrocarbures-alcool en un premier effluent enrichi en éther et contenant une partie de l'alcool excédentaire et en un deuxième effluent enrichi en hydrocarbures contenant l'autre partie de l'alcool excédentaire,

et au moins l'un des effluents obtenus aux étapes b) et c) est traité en effectuant les étapes suivantes :

15 d) mise en contact le ou lesdits effluents avec un liquide ionique non aqueux de sorte que le liquide ionique se charge en alcool et que l'effluent s'appauvrisse en alcool, le liquide ionique ayant pour formule générale $Q^+ A^-$, Q^+ désignant un cation ammonium, phosphonium et/ou un sulfonium et A^- désignant un anion susceptible de former avec ledit cation un sel liquide,

20 e) régénération du liquide ionique chargé en alcool en effectuant une séparation dudit liquide ionique et de l'alcool, ladite séparation consistant à évaporer l'alcool puis à le condenser,

et dans lequel ledit alcool séparé et condensé est recyclé dans le procédé.

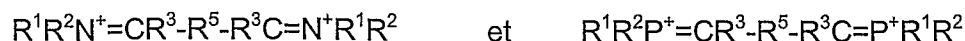
25 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'effluent issu de l'étape b), composé de 30 à 80 % molaire d'hydrocarbures, de 10 à 60 % molaire d'éther et de 1 à 10 % molaire d'alcool, est traité selon l'étape d) à une pression comprise entre 0,8 et 2 MPa et une température entre 50 et 90°C, pour obtenir à l'issue de l'étape e) un alcool qui est recyclé à l'étape a).

30 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'effluent issu de l'étape b), composé de 30 à 80 % molaire d'hydrocarbures, de 10 à 60 % molaire d'éther et de 1 à 10 % molaire d'alcool, est détendu et traité selon l'étape d) à une pression comprise entre 0,2 et 1,5 MPa et une température entre 50 et 90°C, pour obtenir à l'issue de l'étape e) un alcool qui est recyclé à l'étape a).

35 4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'effluent issu de l'étape b) composé de 30 à 80 % molaire d'hydrocarbures, de 10 à 60 % molaire d'éther et de 1 à 10 % molaire

d'alcool est réchauffé et traité selon l'étape d) à une pression comprise entre 0,2 et 1,5 MPa et une température entre 80 et 100°C, pour obtenir à l'issue de l'étape e) un alcool qui est recyclé à l'étape a).

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le deuxième effluent issu de l'étape c), composé de 90 à 98 % molaire d'hydrocarbures et de 1 à 98 % molaire d'alcool, est traité selon l'étape d) à une pression comprise entre 0,2 et 1,5 MPa et une température entre 25 et 60°C, pour obtenir à l'issue de l'étape e) un alcool qui est recyclé à l'étape a).
6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le premier effluent issu de l'étape c) enrichi en éther et contenant de 0,5 à 15 % molaire d'alcool et moins de 1000 ppm poids d'hydrocarbures, est traité selon l'étape d) à une pression comprise entre 0,2 et 1,5 MPa et une température entre 25 et 60°C, pour obtenir à l'issue de l'étape e) un alcool qui est recyclé dans la colonne de fractionnement de l'étape c).
7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le premier effluent issu de l'étape c) enrichi en éther et contenant 0,5 à 15 % molaire d'alcool et 0,5 à 1 % molaire d'hydrocarbures, est traité selon l'étape d) à une pression comprise entre 0,2 et 1,5 MPa et une température entre 25 et 60°C, pour obtenir à l'issue de l'étape e) un alcool, qui est recyclé dans la colonne de fractionnement de l'étape c).
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'anion A⁻ est choisi dans les groupes comportant les ions halogénures, nitrate, sulfate, alkylsulfates, phosphate, alkylphosphates, acétate, halogénoacétates, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, trifluoro-tris-(pentafluoroéthyl)phosphate, hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, bis(perfluoroalkylsulfonyl) amidures, le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle, de formule C(CF₃SO₂)₃⁻, arènesulfonates, tétra-(trifluoroacétoxy)-borate, bis-(oxalato)-borate, dicyanamide, tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le cation Q⁺ a l'une des formules générales suivantes [NR¹R²R³R⁴]⁺, [PR¹R²R³R⁴]⁺, [R¹R²N=CR³R⁴]⁺ et [R¹R²P=CR³R⁴]⁺ dans lesquelles R¹, R², R³ et R⁴ sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou un hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le cation Q⁺ est un dérivé d'hétérocycle azoté et/ou phosphoré comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, l'hétérocycle étant constitué de 4 à 10 atomes de carbone.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le cation Q⁺ a l'une des formules générales suivantes :



dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou un hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone et où R^5 représente un reste alkylène ou phénylène.

- 5 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le cation Q^+ est choisi dans le groupe comprenant le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le diéthyl-pyrazolium, le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, le triméthylphényl-ammonium, le tétrabutylphosphonium, le tributyl-tétradécyl-phosphonium.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le cation Q^+ a pour formule générale $[SR^1R^2R^3]^+$, où R^1 , R^2 et R^3 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou un hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le liquide ionique est choisi parmi le groupe comportant l'hexafluorophosphate de N-butyl-pyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthyl-pyridinium, le fluorosulfonate de pyridinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de triéthylsulfonium, l'hexafluoro-antimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de triméthyl-phénylammonium et le tétrafluoroborate de tétrabutylphosphonium.
- 20 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'alcool est le méthanol ou l'éthanol.

1 / 2

Figure 1

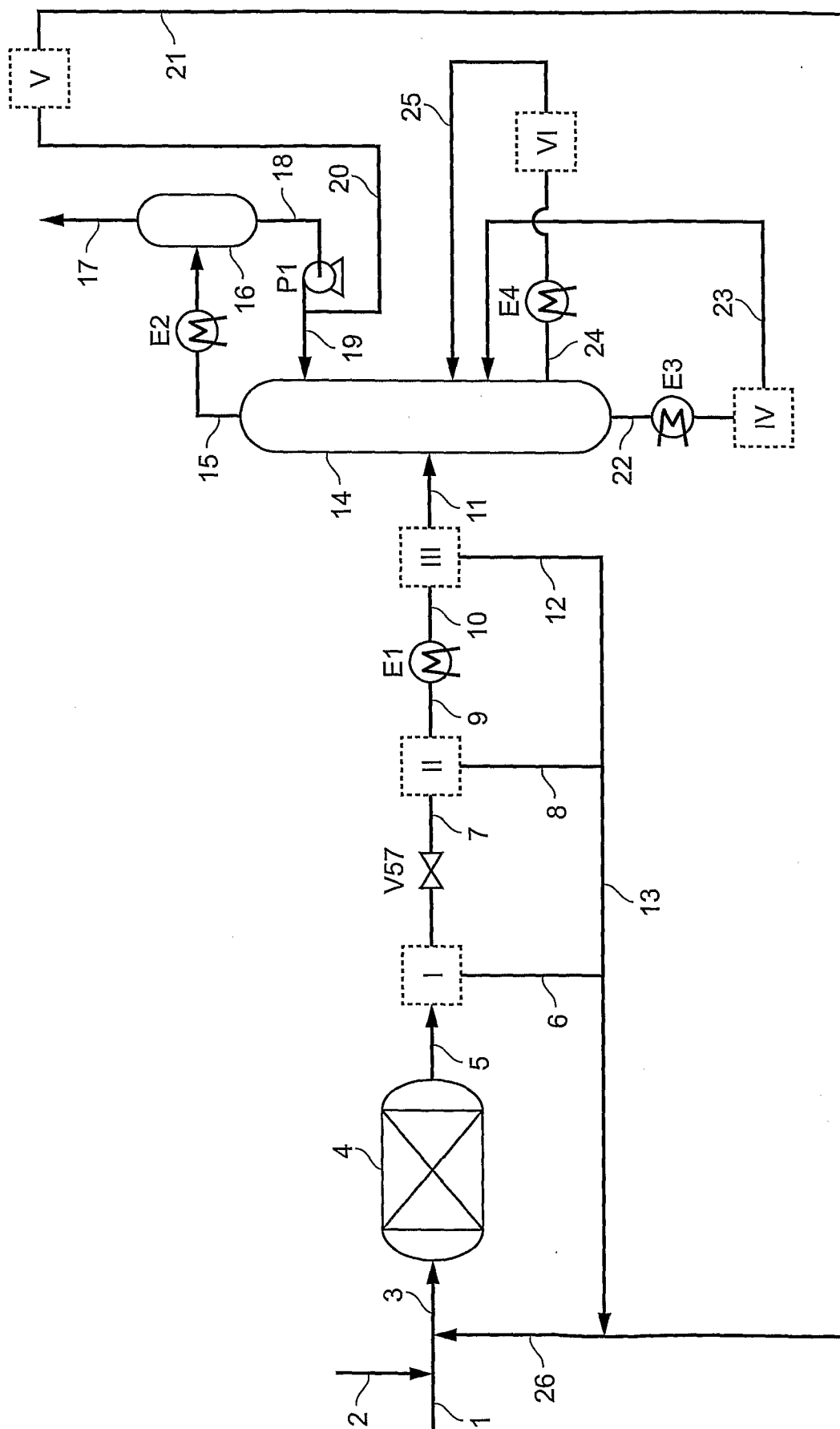
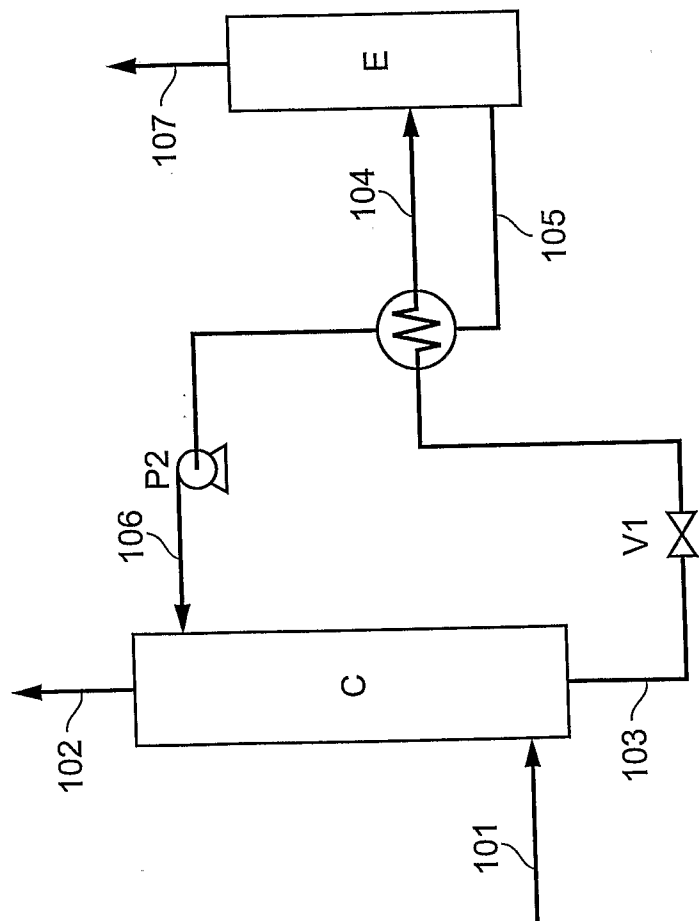


Figure 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/000745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C41/38 C07C41/06 C07C43/04

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 542 596 A1 (INST FRANCAIS DU PETROL [FR]) 19 May 1993 (1993-05-19) cited in the application the whole document	1-15
Y	EP 0 755 911 A (PHILLIPS PETROLEUM CO [US]) 29 January 1997 (1997-01-29) the whole document	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 document 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2007

Date of mailing of the international search report

03/09/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, Marielle

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/000745

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ARCE ET AL: "Purification of ethyl tert-butyl ether from its mixtures with ethanol by using an ionic liquid" CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 115, no. 3, 15 January 2006 (2006-01-15), pages 219-223, XP005203882 ISSN: 1385-8947 cited in the application page 219 - page 220, left-hand column, paragraph 2; figures 3,4 page 223 -----	1-15
Y	A.ARCE ET AL.: "tert-Amyl ethyl ether separation from its mixture with ethanol using the 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid: liquid-liquid equilibrium" IN.ENG.CHEM.RES., vol. 43, 2004, pages 8223-8327, XP002420817 cited in the application page 8323, column 6; figure 4 page 8326 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/000745

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0542596	A1	19-05-1993	CA 2082757 A1 13-05-1993
			DE 69213163 D1 02-10-1996
			DE 69213163 T2 16-01-1997
			ES 2093809 T3 01-01-1997
			FR 2683523 A1 14-05-1993
			JP 5201906 A 10-08-1993
			US 5348624 A 20-09-1994
EP 0755911	A	29-01-1997	AR 003038 A1 25-07-1998
			AU 679876 B2 10-07-1997
			AU 5626396 A 13-02-1997
			BR 9603188 A 04-10-2005
			CA 2181950 A1 27-01-1997
			JP 9100247 A 15-04-1997
			US 5600024 A 04-02-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000745

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C41/38 C07C41/06 C07C43/04

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, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 542 596 A1 (INST FRANCAIS DU PETROL [FR]) 19 mai 1993 (1993-05-19) cité dans la demande le document en entier	1-15
Y	EP 0 755 911 A (PHILLIPS PETROLEUM CO [US]) 29 janvier 1997 (1997-01-29) le document en entier	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

23 août 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/09/2007

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Seelmann, Marielle

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000745

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	ARCE ET AL: "Purification of ethyl tert-butyl ether from its mixtures with ethanol by using an ionic liquid" CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 115, no. 3, 15 janvier 2006 (2006-01-15), pages 219-223, XP005203882 ISSN: 1385-8947 cité dans la demande page 219 - page 220, colonne de gauche, alinéa 2; figures 3,4 page 223 -----	1-15
Y	A.ARCE ET AL.: "tert-Amyl ethyl ether separation from its mixture with ethanol using the 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid: liquid-liquid equilibrium" IN.ENG.CHEM.RES., vol. 43, 2004, pages 8223-8327, XP002420817 cité dans la demande page 8323, colonne 6; figure 4 page 8326 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000745

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0542596	A1	19-05-1993	CA	2082757 A1	13-05-1993
			DE	69213163 D1	02-10-1996
			DE	69213163 T2	16-01-1997
			ES	2093809 T3	01-01-1997
			FR	2683523 A1	14-05-1993
			JP	5201906 A	10-08-1993
			US	5348624 A	20-09-1994

EP 0755911	A	29-01-1997	AR	003038 A1	25-07-1998
			AU	679876 B2	10-07-1997
			AU	5626396 A	13-02-1997
			BR	9603188 A	04-10-2005
			CA	2181950 A1	27-01-1997
			JP	9100247 A	15-04-1997
			US	5600024 A	04-02-1997
