

(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
8 janvier 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/004206 A2

(51) Classification internationale des brevets :

B01D 3/00 (2006.01) **C10G 33/00** (2006.01)
B01D 8/00 (2006.01) **C10L 1/02** (2006.01)
C07C 67/02 (2006.01) **C11C 3/10** (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01) **B01D 15/00** (2006.01)
C10G 7/04 (2006.01)

(30) Données relatives à la priorité :

0755752 14 juin 2007 (14.06.2007) FR

(71) **Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75 quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/051003

(72) Inventeurs; et

(75) **Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SANCHEZ-MOLINERO, Ivan** [ES/FR]; 30, avenue de Paris, F-78000 Versailles (FR). **RODRIGUEZ, Ximena** [CO/FR]; C/o L'air Liquide S.a., Dpi, 75 quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR). **BRAHMBHATT, Sudhir** [US/US]; 1700 Countrytop Court, Glencoe, Missouri

(22) Date de dépôt international : 5 juin 2008 (05.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** DEVICE AND METHOD FOR REMOVING A COMPOUND FROM BIO-DIESEL, METHOD FOR PURIFYING BIO-DIESEL FROM A TRANSESTERIFICATION STEP, AND EQUIPMENT FOR PRODUCING BIO-DIESEL INCLUDING SAME

(54) **Titre :** DISPOSITIF ET PROCEDE D'ELIMINATION D'UN COMPOSE DU BIODIESEL, PROCEDE DE PURIFICATION DU BIODIESEL ISSU D'UNE ETAPE DE TRANSESTERIFICATION, AINSI QU'UNE INSTALLATION DE PRODUCTION DE BIODIESEL LES INCLUANT

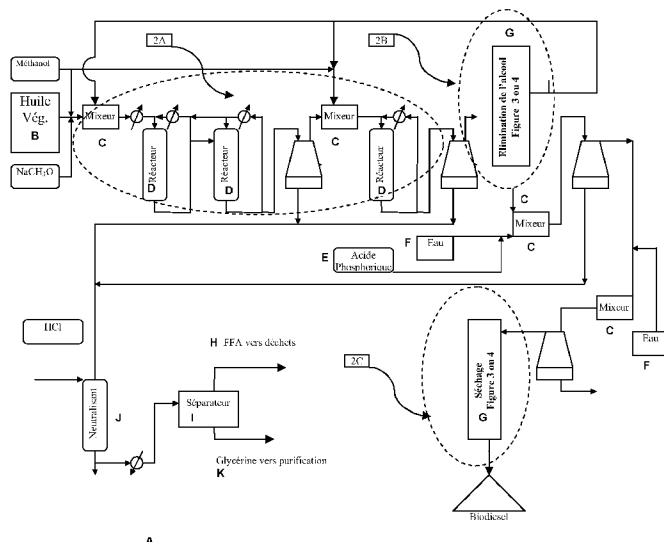


FIGURE 2 : INSTALLATION DE PRODUCTION DE BIODIESEL (INVENTION)

A EQUIPMENT FOR PRODUCING BIODIESEL (INVENTION)

B Vegetable oil
C Blender
D Reactor
E Phosphoric Acid
F water
G Alcohol removal Figure 3 or 4
H FFA to waste
I Separator
J Neutraliser
K Glycerine to purification
L Drying figure 3 or 4

(57) **Abstract:** The invention relates to a device and a method for removing a compound related to the production of bio-diesel resulting from a transesterification step, said compound being ethanol or methanol or water, that comprises a stripping column at a pressure higher than or equal to the atmospheric pressure using a gas that mainly contains nitrogen or CO₂ or mixtures thereof, the column being preferably connected to an exchanger of the cryogenic type. The invention also relates to a method for purifying bio-diesel resulting from a transesterification step, and to equipment for producing bio-diesel that comprises said device and implements said methods.

(57) **Abrégé :** Dispositif et procédé d'élimination d'un composé lié à la fabrication du biodiesel issu d'une étape de transestérification, ledit composé étant le méthanol ou l'éthanol ou bien de l'eau, comprenant une colonne de stripping à pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique à l'aide d'un gaz qui dans sa majeure partie comprend l'azote, ou le CO₂ ou leurs mélanges, reliée préférentiellement à un échangeur de type piège cryogénique. L'invention traite aussi d'un

[Suite sur la page suivante]



63038-1446 (US). **BOISDON, Vincent** [FR/FR]; 34
avenue Albert Premier, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(74) **Mandataire : MELLUL-BENDELAC, Sylvie**; L'air Li-
uide S.A., DPI, 75 quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07
(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, 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 :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport*

**DISPOSITIF ET PROCEDE D'ELIMINATION D'UN COMPOSÉ DU
BIODIESEL, PROCEDE DE PURIFICATION DU BIODIESEL ISSU D'UNE
ETAPE DE TRANSESTERIFICATION, AINSI QU'UNE INSTALLATION DE
PRODUCTION DE BIODIESEL LES INCLUANT**

5

La présente invention porte sur un dispositif et sur un procédé d'élimination d'un sous-produit ou composé lié à la fabrication du biodiesel, sur un procédé de
10 purification du biodiesel issu d'une étape de transestérification, ainsi que sur une installation de production du biodiesel incluant ledit dispositif et permettant la mise en œuvre desdits procédés.

15 La transestérification est la technique classique pour la production de biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel des huiles, qui peuvent être des huiles végétales, des huiles de cuisson, des graisses animales et/ou des huiles à base de micro-algues, sont mélangées à
20 un alcool (généralement l'éthanol ou le méthanol) en présence d'un catalyseur (généralement l'hydroxyde de sodium ou de potassium) afin de former des esters gras (ester éthylique ou méthylique). Cette transformation des huiles triglycérides en esters éthylique ou méthylique par
25 transestérification permet de réduire la masse moléculaire à environ un tiers de celle de l'huile, de réduire la viscosité d'environ huit fois et d'accroître la volatilité de ces esters, les rendant ainsi attrayants en tant que carburant propre et renouvelable.

30

A la suite de la réaction de transestérification, les produits issus de cette réaction peuvent être séparés en deux phases liquides : une première phase comprenant une solution aqueuse de glycérol et une deuxième phase
35 comprenant majoritairement l'ester recherché, c'est-à-dire le biodiesel. Or, cette séparation en phases liquides facilite tout d'abord l'enlèvement du glycérol, un sous-

produit industriel utilisé dans l'industrie chimique, cosmétique et pharmaceutique, puis permet l'élimination dans la phase liquide résiduelle alcool/ester, des traces d'alcool n'ayant pas réagi, du catalyseur et des savons
5 produits par saponification d'acides gras lors de l'étape de transestérification. Enfin, un nettoyage ou une épuration des esters est effectué par lavage à l'eau, séchage sous vide et filtration.

10 Actuellement, certaines normes définissent des spécifications pour le carburant biodiesel, telle que la norme EN 12124 qui définit une teneur maximale en méthanol de 0,2 % en masse et de 500 ppm pour l'eau. En conséquence, pour répondre à ces exigences, les principaux procédés de
15 transestérification sur le marché aujourd'hui (par exemple, « basic-batch », « CD », « Esterfip ») ont recours à une colonne de strippage (allumage) sous vide et à une pompe associée à cette colonne pour enlever l'alcool (i.e. éthanol ou méthanol) du produit (i.e. le biodiesel). Ce
20 système de colonne de strippage sous vide avec pompe associée permet la récupération du réactif méthanol/éthanol. Ce même système de colonne de strippage sous vide se retrouve également dans le cadre de l'étape de séchage (afin d'enlever du produit l'eau restante) qui suit
25 généralement l'étape de purification.

Le vide dans ces colonnes de strippage est atteint grâce à des pompes à vide. Ces équipements à pièces tournantes entraînent une consommation électrique
30 considérable et présentent des problèmes inhérents d'opération et de fiabilité, qui se traduisent en des coûts de maintenance élevés et, éventuellement, des pannes qui peuvent entraîner l'arrêt de l'unité.

35 Il existe donc un besoin réel pour un dispositif à la fois fiable et à la fois peu consommateur d'énergie électrique, permettant des rendements d'élimination de

produits équivalents au strippage sous vide actuellement mis en œuvre.

La Société déposante a trouvé qu'il était possible
5 de satisfaire à ces exigences en substituant ou en adaptant la colonne de strippage sous vide, et en éliminant la pompe associée, par un dispositif comprenant : une colonne de strippage à pression atmosphérique ou supérieure à la pression atmosphérique, avantageusement complétée par un
10 échangeur de type « piège cryogénique ». L'avantage principal de l'invention est donc la suppression de l'équipement pompe à vide. D'autres avantages de la présente invention sont une forte réduction de la consommation d'électricité dans les colonnes de strippage
15 et une forte réduction de la taille des compresseurs utilisés dans les colonnes.

Dans le cadre de la présente invention, l'expression « strippage » désigne une séparation d'un
20 composant léger du biodiesel dans une colonne dans laquelle circulent à contre-courant le biodiesel et le gaz de strippage.

Dans le cadre de la présente invention, l'expression « piège cryogénique » désigne un dispositif
25 qui permet la condensation des vapeurs contenues dans le produit par passage dans un bain de fluide cryogénique et l'expression « hydro-éjecteur à co-courant » désigne un compresseur de gaz à jet liquide, permettant l'aspiration d'un gaz dans un liquide sous pression.

30 Dans ce qui précède et ce qui suit on parle indifféremment de « sous-produit » du biodiesel ou de « composé » du biodiesel, comme on l'aura compris il s'agit de composés liés à la fabrication du biodiesel dans une telle réaction de transesterification, en
35 l'occurrence de méthanol ou d'éthanol ou d'eau : dans le cas du méthanol ou de l'éthanol il s'agit de réactifs en excès ou n'ayant pas réagi, dans le cas de l'eau il

s'agit des restes du milieu réactionnel qui n'ont pas été séparés de la phase huile (i.e le biodiesel à purifier).

La présente invention a donc pour objet, un
5 dispositif d'élimination d'un sous-produit ou composé du biodiesel issu d'une étape de transestérification, comprenant une colonne de strippage à pression supérieure ou également à la pression atmosphérique dans laquelle circulent le biodiesel et un gaz de strippage, la colonne
10 étant reliée à un moyen de récupération dudit sous-produit issu de l'étape de strippage, se caractérisant en ce que le composé est le méthanol ou l'éthanol ou l'eau, et en ce que le dispositif comprend au moins une source de gaz de strippage composé majoritairement d'azote, de CO₂ ou de
15 leurs mélanges.

On se situera préférentiellement à la pression atmosphérique ou à quelques centaines de millibars au dessus de la pression atmosphérique, du fait par exemple
20 de l'intervention d'une surpresseur en amont.

On préférera selon l'invention un gaz constitué d'azote, de CO₂ ou de leurs mélange, mais on peut envisager d'avoir à travailler avec des gaz non « purs »
25 tels que résultant par exemple d'opérations de recyclage, en toute état de cause l'expression « majoritairement » doit s'entendre comme comprenant au moins 80 % du gaz visé ou du mélange visé, et encore plus préférentiellement au moins 90 % voire 99% du gaz visé ou
30 du mélange visé.

La colonne est avantageusement reliée à un échangeur de type « piège cryogénique » (comme on le verra ci-dessous, d'autres moyens de capture ou récupération sont envisageables selon l'invention, même si
35 l'échangeur de type pièce cryogénique est le moyen préféré ici).

Dans une installation complète de production du biodiesel, plusieurs dispositifs selon l'invention peuvent être mis en œuvre successivement. Notamment, un dispositif pourra être mis en œuvre pour l'élimination de l'alcool et sera suivi par un second dispositif destiné à l'élimination de l'eau, c'est-à-dire au séchage.

Selon l'invention, l'échangeur de type « piège cryogénique » est alimenté par un fluide cryogénique choisi dans le groupe comprenant de l'azote liquide et/ou du dioxyde de carbone.

Comme signalé ci-dessus, on peut également, sans sortir du cadre de la présente invention, envisager en lieu et place d'une solution de piégeage cryogénique, une autre solution technique de capture, telle une solution d'adsorption sur tissu de charbon actif, voire même une combinaison de plusieurs technique, par exemple un couplage d'une solution de piégeage cryogénique avec une solution d'absorption sur tissu de charbon actif.

20

Il est intéressant de noter que l'azote est déjà une composante requise dans le cadre de la production du biodiesel, il présente donc un caractère avantageux. En effet, l'azote peut être utilisé notamment:

- 25 -pour l'inertage des huiles végétales avant traitement, pour éviter leur oxydation en contact avec de l'air et sa dégradation par contact avec de l'humidité,
 - pour l'inertage du biodiesel, pour éviter sa dégradation par oxydation et humidité,
 - 30 -pour l'inertage de stockages et des lignes de méthanol ou d'éthanol de transestérification pour des raisons d'inflammabilité, et
 - à titre d'azote instrument (« gaz instrument » pour alimenter par exemple les vannes à commande pneumatiques).
- 35

Par conséquent, il s'avère avantageux d'utiliser l'azote dans le procédé d'élimination des sous-produits du biodiesel.

5 Il est à noter que si l'on peut utiliser de l'azote comme gaz de strippage, on peut également envisager selon l'invention l'utilisation du CO₂ en tant que gaz de strippage pour les procédés de transestérification utilisant la catalyse basique. En
10 effet, le choix de ce CO₂ se justifie alors doublement, d'une part pour les bénéfices qu'il apporte sur l'étape de stripping en comparaison à la solution séchage sous vide, mais également pour les gains d'acides forts requis pour la neutralisation de la glycérine, sous-produit de l'étape de
15 transestérification.

Des mélanges azote-CO₂ peuvent également être utilisés selon l'invention comme gaz de strippage.

Selon un mode de réalisation particulier, le
20 dispositif selon l'invention comporte également des moyens permettant de réchauffer au moins une partie du fluide cryogénique et de l'amener vers la colonne de strippage pour être utilisé comme gaz de strippage. Ainsi, dans la colonne de strippage, le biodiesel est amené à circuler à
25 contre-courant du gaz de strippage qui peut être une partie du fluide cryogénique ayant été réchauffé.

Les moyens de réchauffage d'une partie du fluide cryogénique peuvent être constitués par au moins un
30 échangeur de chaleur permettant un échange de calories entre le sous-produit du biodiesel issu du strippage allant vers le piège cryogénique et le fluide cryogénique.

Selon un mode de réalisation particulier, le
35 dispositif selon l'invention peut également comprendre un

condensateur recevant ledit sous-produit du biodiesel issu de la colonne de strippage avant son passage dans le piège cryogénique. Ce condensateur permet une première séparation entre le sous-produit qui se présente en phase liquide et le gaz de strippage. Cette première séparation permet ainsi de limiter la quantité de sous-produit traversant le piège cryogénique. Par la suite, une seconde séparation aura lieu, par exemple dans un piège cryogénique, pour éliminer les dernières impuretés résiduelles du sous-produit qui se présente en phase gazeuse du gaz de strippage.

Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif selon l'invention comprend en outre un ventilateur de recyclage ou un hydro-éjecteur à co-courant qui sera utilisé pour que le gaz de strippage, débarrassé de ses impuretés résiduelles après passage dans le piège cryogénique, soit recyclé et retourné vers la colonne de strippage. Ce ventilateur de recyclage ou hydro-éjecteur à co-courant pourra être utilisé notamment, mais pas exclusivement, dans l'unité dite « à boucle fermée » définie ci-après.

L'invention a également pour objet, un procédé d'élimination d'un composé du biodiesel issu d'une étape de transestérification, le composé étant le méthanol ou l'éthanol ou l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend :

- le strippage à pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique du biodiesel dans une colonne de strippage à l'aide d'un gaz de strippage comprenant majoritairement l'azote, ou le CO₂ ou leur mélanges,
- et
- la récupération dudit composé issu de l'étape de strippage à l'aide d'un moyen de récupération.

Avantageusement, l'étape de récupération est réalisée à l'aide d'un échangeur de type « piège cryogénique ».

Selon un mode de réalisation avantageux, la récupération dudit sous-produit est conduite par condensation, puis par piégeage cryogénique de la phase gazeuse issue de cette condensation.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé d'élimination conforme à l'invention, le fluide cryogénique et le gaz de strippage sont de même nature. Ils sont par exemple choisis dans le groupe comprenant le dioxyde de carbone ou l'azote et leurs mélanges.

On peut également, sans sortir du cadre de la présente invention, envisager en lieu et place d'une solution de piégeage cryogénique, une autre solution technique de capture, telle une solution d'adsorption sur tissu de charbon actif, voire même une combinaison de plusieurs technique, par exemple un couplage d'une solution de piégeage cryogénique avec une solution d'absorption sur tissu de charbon actif.

20

Selon un mode de réalisation particulier, dit « à boucle fermée », le procédé d'élimination d'un sous-produit selon l'invention comprend en outre le recyclage du gaz de strippage (qu'il s'agisse par exemple d'azote, de CO₂ ou d'un mélange) via un ventilateur de recyclage ou un hydro-éjecteur à co-courant.

Le procédé selon l'invention est dit à « boucle fermée » lorsqu'il comprend l'étape ultérieure de recyclage du gaz de strippage via un ventilateur de recyclage ou un hydro-éjecteur à co-courant, alors qu'il est dit à « boucle ouverte » lorsqu'il ne comprend pas cette étape ultérieure de recyclage.

Le procédé d'élimination selon l'invention peut comprendre en outre le réchauffage d'au moins une partie du fluide cryogénique avant son utilisation dans la colonne de

strippage (boucle ouverte) ou le réchauffage du gaz de strippage libre d'impuretés résiduelles en sortie du piège cryogénique (boucle fermée).

- 5 Il est bien entendu que lorsque l'on souhaite éliminer à la fois l'alcool et l'eau, il convient de répéter les étapes du procédé. Ainsi, l'invention porte également sur un procédé de purification du biodiesel issu d'une transestérification qui comprend :
- 10 -le strippage à pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique du biodiesel dans la colonne de strippage à l'aide d'un gaz de strippage,
- la récupération de l'alcool issu de l'étape de strippage à l'aide d'un moyen de capture
- 15 (préférentiellement un échangeur de type « piège cryogénique »),
- le lavage à l'eau du biodiesel débarrassé de l'alcool, et
- l'élimination de l'eau, c'est-à-dire le séchage.

20

Le séchage peut être conduit par strippage à pression supérieure ou également à la pression atmosphérique du biodiesel issu de l'étape de lavage puis récupération de l'eau issu du strippage à l'aide du piège cryogénique, c'est-à-dire à l'aide du procédé d'élimination

25 conforme à l'invention.

Tous les modes de réalisation du procédé d'élimination de sous-produits décrits précédemment peuvent

30 être mis en œuvre aussi bien pour la récupération de l'alcool que pour l'élimination de l'eau.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de purification du biodiesel selon l'invention comprend la récupération dudit sous-produit issu de l'étape

35 de strippage ainsi que l'élimination de l'eau à l'aide du procédé d'élimination et du dispositif décrits plus haut.

De façon avantageuse, dans le procédé de purification du biodiesel, l'étape d'élimination de l'alcool est conduite à boucle fermée à l'aide d'un ventilateur de recyclage et l'étape de séchage est conduite à boucle fermée à l'aide d'un hydro-éjecteur à co-courant. Il est bien entendu possible que le procédé de purification du biodiesel comprenne l'étape d'élimination de l'alcool à boucle fermée et l'étape de séchage à boucle ouverte et ou bien l'étape d'élimination à boucle ouverte et l'étape de séchage à boucle fermée.

L'invention a également en outre pour objet une installation de production du biodiesel, comprenant une unité de transestérification du biodiesel, une unité d'élimination de l'alcool comprenant un dispositif d'élimination selon l'invention et une unité de lavage et d'élimination de l'eau (séchage) comprenant un dispositif d'élimination selon l'invention.

Le principe de fonctionnement du procédé de l'invention, va être décrit plus en détails ci-après en lien avec les dessins sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation de production de biodiesel selon l'art antérieur,
- la figure 2, est une vue schématique d'une installation de production de biodiesel selon l'invention,
- la figure 3 est une vue schématique d'une unité d'élimination à boucle ouverte des sous-produits du biodiesel selon l'invention,
- la figure 4 est une vue schématique d'une unité d'élimination à boucle fermée des sous-produits du biodiesel selon l'invention.

Afin de faciliter la description et le lien aux éléments des figures, le méthanol va être utilisé dans ce qui suit, bien que d'autres alcools et l'eau puissent être

éliminés de la même façon. De même, l'azote liquide sera utilisé dans la description suivante, alors que d'autres fluides cryogéniques peuvent être utilisés.

5 Sur la figure 1, est représentée une installation de production du biodiesel selon l'art antérieur. Cette installation comprend une unité de transestérification (1A), une unité d'élimination de l'alcool (1B) et une unité de lavage et d'élimination de l'eau (séchage) (1C)
10 provenant du biodiesel. Particulièrement, l'unité d'élimination de l'alcool (1B) permet la récupération du réactif ayant servi à la transestérification à l'aide d'une colonne de strippage sous vide (1) avec pompe associée (2). L'unité de lavage et d'élimination de l'eau (1C) comprend
15 également une colonne de strippage sous vide (3) avec pompe associée (4).

Sur la figure 2, est représentée une installation de production du biodiesel selon l'invention. Cette
20 installation comprend une unité de transestérification (2A), une unité d'élimination de l'alcool (2B) et une unité de lavage et d'élimination de l'eau (séchage) (2C) provenant du biodiesel. L'unité d'élimination de l'alcool (2B) comprend une colonne de strippage à pression
25 atmosphérique (7) reliée à un échangeur de type « piège cryogénique » (12) et peut comprendre un ventilateur de recyclage (17) dans le cadre du procédé « à boucle fermée ». L'unité de lavage et d'élimination de l'eau (2C) (i.e. séchage) comprend également une colonne de strippage
30 à pression atmosphérique reliée à un échangeur de type « piège cryogénique » et peut comprendre un hydro-éjecteur à co-courant dans le cadre du procédé « à boucle fermée ».

Sur la figure 3 est représentée une unité (2B)
35 d'élimination à boucle ouverte du méthanol provenant du biodiesel.

L'unité (2B) est adaptée pour éliminer le méthanol, à partir du biodiesel issu d'une étape de transestérification (2A). Le biodiesel, venant du réacteur (5) après trans-estérification, est préchauffé à entre 120 et 150°C dans un échangeur de chaleur (6) avant d'être introduit dans la colonne de strippage (7). En sortie de cette colonne, l'azote de strippage est chargé avec l'excès de méthanol éliminé du biodiesel. Cet azote de strippage chargé de méthanol est par la suite refroidi dans un deuxième échangeur de chaleur (8) et placé dans un condensateur (9). A partir de ce condensateur, on récupère d'une part, une phase liquide (i.e. la plupart du sous-produit méthanol) (10) et d'autre part, une phase gazeuse (i.e. azote de strippage chargé de traces de méthanol) qui sera dirigée vers le piège cryogénique. Les traces restantes de méthanol (11) provenant de la phase gazeuse issue du condensateur sont ensuite piégées dans un échangeur de type « piège cryogénique » (12) alimenté par de l'azote liquide (13) qui est utilisé pour les besoins en azote propres à l'usine. L'azote de strippage ainsi récupéré sans trace de méthanol peut ensuite être renvoyé dans les autres zones de l'usine afin d'être utilisé notamment en tant que gaz d'inertage (14). Cette unité est dite « à boucle ouverte » puisque l'azote de strippage ainsi récupéré sans trace de méthanol est renvoyé à l'usine (i.e. inertage), alors que l'azote liquide ayant alimenté le piège cryogénique, servira à alimenter à nouveau la colonne de strippage.

Sur la figure 4 est représentée une unité (2B') d'élimination à boucle fermée du méthanol provenant du biodiesel.

Cette unité (2B') est adaptée pour éliminer le méthanol, à partir du biodiesel issu d'une étape de transestérification (2A). Le biodiesel, venant du réacteur (5) après trans-estérification, est préchauffé à entre 120

et 150°C dans un échangeur de chaleur (6) avant d'être introduit dans la colonne de strippage (7). En sortie de cette colonne, l'azote de strippage est chargé avec l'excès de méthanol éliminé du biodiesel. Cet azote de strippage chargé de méthanol est par la suite refroidi dans un deuxième échangeur de chaleur (8) et placé dans un condensateur (9). A partir de ce condensateur, on récupère d'une part, une phase liquide (i.e. la plupart du sous-produit méthanol) (10) et d'autre part, une phase gazeuse (i.e. azote de strippage chargé de traces de méthanol) qui sera dirigée vers le piège cryogénique. Les traces restantes de méthanol (11) provenant de la phase gazeuse issue du condensateur sont ensuite piégées dans un échangeur de type « piège cryogénique » (12) alimenté par de l'azote liquide (13) qui est utilisé pour les besoins en azote propres à l'usine. L'azote de strippage ainsi récupéré sans trace de méthanol peut ensuite être renvoyé vers la colonne de strippage afin d'alimenter à nouveau ladite colonne de strippage via un ventilateur de recyclage (17). L'azote liquide ayant alimenté le piège cryogénique sera quant à lui dirigé vers l'usine (16). Un apport d'azote supplémentaire peut être fait pour combler les pertes (18).

D'autres aspects, objets avantages et caractéristiques de l'invention, seront présentés à la lecture des exemples suivants donnés à titre d'illustration uniquement.

EXEMPLES

Exemple 1 : Elimination à boucle ouverte du méthanol.

Cet exemple va être décrit en lien avec la figure 3. Sur cette figure sont identifiés des étapes « a » à « i ». Au niveau de ces étapes, la composition du flux est

analysée en cours de procédé et les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Le biodiesel venant du réacteur après
5 transestérification (a), est préchauffé à entre 120 et 150°C avant d'être introduit (b) dans la colonne de stripping à l'azote. En sortie de la colonne, le biodiesel est refroidi (c) et dirigé vers l'unité de lavage et d'élimination de l'eau (d). Quant à l'azote de stripping
10 chargé avec l'excès de méthanol, il est dirigé (f) vers l'unité d'élimination d'alcool. Après une première condensation à température de l'eau de refroidissement, la plupart de méthanol est récupéré sous forme liquide (10). Les traces restantes de méthanol dans l'azote de stripping
15 sont ensuite dirigées (g) et piégées dans un échangeur de type « piège cryogénique » alimenté par de l'azote liquide. Cet azote liquide ayant alimenté le piège cryogénique, retourne vers la colonne de stripping (h), alors que l'azote de stripping ainsi récupéré sans trace de méthanol
20 est renvoyé à l'usine (i).

Les bilans de matière, d'énergie (azote et chaleur) et d'économies pour cet aspect de l'invention sont les suivants :

25

1/Bilan de matière :

Ce bilan de matière provient de simulations à l'aide du logiciel Hysys de l'étape concernée du procédé d'élimination pour une installation de purification de
30 biodiesel moyenne, produisant 100000 tonnes/années.

TABLEAU 1: Elimination du méthanol [mols]									
Composantes	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Biodiesel	43.1	43.1	43.1	43.1	0	0	0	0	0
Eau									
Méthanol	26.4	26.4	0.73	0.73		25.7	1.75	0	0.007
Azote	0	0	0.13	0.13	8.75	8.6	8.6	8.75	8.6
Pression (bars)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Température (°C)	69.6	153	197	87.8	153	151	25	10	-40

La température de sortie du piège cryogénique (i) a été ajustée selon le bilan de matière, et elle pourrait descendre encore selon les critères de teneur en méthanol de l'azote d'inertage.

2/Bilan d'énergie :

Bilan azote

Un exemple de consommation globale en azote pour une installation de purification de biodiesel est de 26 tonnes/jour d'azote pour une production de 250 000 tonnes/année de biodiesel.

La quantité d'azote utilisée pour la mise en œuvre du procédé de l'invention est donnée dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2	
Quantité requise d'azote liquide dans le piège cryogénique	
kg/hr	220
Azote requis pour besoins de l'usine	
kg/hr	433

On peut donc apprécier que la quantité d'azote à vaporiser dans le piège cryogénique est inférieure à la quantité d'azote qui est déjà vaporisée pour la consommation de l'usine (inertage et autres).

Bilan chaleur consommée :

TABLEAU 3

	Strippage à l'azote	Art antérieur
Colonne méthanol (kW)	460	468

Ce bilan au tableau 3 montre que la consommation de
 5 chaleur au rebouilleur (15) pour la colonne de strippage de
 méthanol selon l'invention est légèrement moins importante
 que celle pour la colonne de strippage de méthanol sous
 vide utilisée dans l'art antérieur.

10 3/Bilan économique

Avec des hypothèses préalables de :

TABLEAU 4

Coût électricité	0.047 €/kWh
Coût vapeur	11 €/tonne (vapeur à 40 bars)
€/US\$	1.2

15

On peut établir un bilan économique (tableau 5)
 pour la consommation d'électricité, les coûts de
 maintenance et les coûts de la vapeur d'eau.

20 Le procédé selon l'invention « à boucle ouverte » permet
 donc un gain de 8498 €/année par rapport au procédé de
 l'art antérieur.

TABLEAU 5

	Art antérieur		Invention	
Electricité	14.7	kW/compresseur	0.5	kW/compresseur
	117526	kWh/année	0	kWh/année
	0.047	€/kWh	0.047	€/kWh
	5524	€/année	0	€/année
	BILAN		-5524	€/année
Maintenance	4%	% Coût capital/année	4%	% Coût capital/année
	60000	USD	0	USD
	2000	€/année	0	€/année
	BILAN		-2000	€/année
Vapeur	1900000	MMBTU/hr		
	468	kW	460	kW
	3744000	kWh/année	3680000	kWh/année
	2600	kJ/kg vapeur	2600	kJ/kg vapeur
	5184	tonne vapeur/année	5095	Tonne vapeur/année
	11.0	€/tonne vapeur haute pression	11.0	€/tonne vapeur haute pression
	57024	€/année	56049	€/année
	BILAN		-975	€/année
	BILAN GLOBAL		-8498	€/année

5 **Exemple 2 : Elimination à boucle fermée du méthanol et de l'eau.**

Cet exemple va être décrit en lien avec la figure 4. Sur cette figure sont identifiés des étapes « j » à « r » pour le méthanol. Au niveau de ces étapes, la composition du flux est analysée en cours de procédé et les résultats sont présentés dans le tableau 6 (à noter que dans le tableau on retrouve les étapes « j' » à « r' » représentant les mêmes étapes que pour le méthanol, mais cette fois-ci pour l'eau, bien que ces étapes « j' » à « r' » n'aient pas été représentées sur la figure).

Le biodiesel venant du réacteur après transestérification (j), est préchauffé à entre 120 et 150°C avant d'être introduit (k) dans la colonne de

strippage à l'azote. En sortie de la colonne, le biodiesel est refroidi (l) et dirigé vers l'unité de lavage et d'élimination de l'eau (m). Quant à l'azote de strippage chargé avec l'excès de méthanol, il est dirigé (o) vers
 5 l'unité d'élimination d'alcool. Après une première condensation à température de l'eau de refroidissement, la plupart de méthanol est récupéré sous forme liquide (10). Les traces restantes de méthanol dans l'azote de strippage sont ensuite dirigées (p) et piégées dans un échangeur de
 10 type « piège cryogénique » alimenté par de l'azote liquide. L'azote de strippage ainsi récupéré sans trace de méthanol est récupéré via un ventilateur de recyclage (17) et retourné (q) à la colonne de strippage, alors que l'azote liquide ayant alimenté le piège cryogénique, retournera
 15 vers l'usine (16). Un apport d'azote supplémentaire (18) peut être fait pour combler les pertes (r).

Les bilans de matière, d'énergie (azote et chaleur) et d'économies suivants démontrent que l'invention fait
 20 épargner 0.32 €/tonne de biodiesel.

1/Bilan de matière :

Ces bilans de matière proviennent de simulations à
 25 l'aide du logiciel Hysys de l'étape concernée du procédé d'élimination pour une usine de production de biodiesel moyenne, produisant 100000 tonnes/an.

TABLEAU 6 : Elimination du méthanol [mols]									
Composantes	j	k	l	m	n	o	p	q	r
Biodiesel	43.1	43.1	43.1	43.1	0	0	0	0	0
Eau									0
Méthanol	26.43	26.43	0.73	0.73	0.14	25.84	1.766	0.14	0
Azote			0.16	0.16	8.75	8.65	8.65	8.61	0.1
Pression (bars)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Température (°C)	70	153	193	84	153	150	25	-10	25

Elimination de l'eau [mols]									
Composantes	j'	k'	l'	m'	N'	o'	p'	q'	r'
Biodiesel	42.7	42.7	42.7	42.7	0	0	0	0	0
Eau	3.34	3.34	0.557	0.557	0.07	2.86	0.903	0.073	0
Méthanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Azote	0	0	0.14	0.14	37.93	37.78	37.78	37.78	0.1
Pression (bars)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Température (°C)	84	121	117.9	90	121	120.8	20	-15	25

2/Bilan d'énergie :

Bilan d'azote

- 5 Un exemple de consommation globale en azote pour une installation de biodiesel est de 26 tonnes/jour d'azote pour une production de 250 000 tonnes/année de biodiesel.

- 10 La quantité d'azote utilisé pour la mise en œuvre du procédé de l'invention est donnée dans le tableau 7 ci-dessous.

TABLEAU 7

Quantité requise d'azote liquide dans le piège cryogénique	
Pour l'élimination du méthanol (kg/h)	220
Pour l'élimination de l'eau (kg/h)	205
Total	425
Azote requise pour inertage	
Kg/h	433

- 15 On peut donc apprécier que la quantité d'azote à vaporiser dans le piège cryogénique correspond à la quantité d'azote déjà vaporisée pour la consommation de l'usine (inertage).

- 20 Bilan chaleur consommée :

TABLEAU 8: Consommation de vapeur dans le rebouilleur des colonnes (kW)		
	Strippage à l'azote	Art antérieur
Colonne méthanol	440	468
Colonne eau	99	88
TOTAL	539	556

Le bilan du tableau 8 montre une variation de consommation de chaleur à sens inverse dans les deux unités avec le procédé selon l'invention : positive dans le cas de l'élimination du méthanol et négative dans le cas du séchage. Cette augmentation en consommation de chaleur dans le cas de l'élimination de l'eau ou séchage est la conséquence du besoin de chaleur pour le préchauffage de l'azote. Globalement, dans le procédé de purification selon l'invention, la consommation de vapeur est inférieure à celle du procédé classique.

3/Bilan économique :

Avec des hypothèses préalables de :

TABLEAU 9	
Coût électricité	0.047 €/kWh
Coût vapeur	11 €/tonne de Vapeur à 40 bars)
€/US\$	1.2

On peut établir un bilan économique (tableau 10) pour la consommation d'électricité, les coûts de maintenance et les coûts de la vapeur d'eau.

TABLEAU 10

	Art antérieur		Invention	
Electricité	14.7	kW/compresseur	0.5	kW/compresseur
	235052	kWh/année	8000	kWh/année
	0.047	€/kWh	0.047	€/kWh
	11047	€/année	376	€/année
	BILAN		-10671	€/année
Maintenance	4%	% Coût capital/année	4%	% Coût capital/année
	122000	USD	9346	USD
	4066.7	€/année	312	€/année
	BILAN		-3755	€/année
Vapeur	557	kW	539.3	kW
	4453600	kWh/année	4314400	kWh/année
	2600	kJ/kg vapeur	2600	kJ/kg Vapeur
	6167	tonne vapeur /année	5974	tonne vapeur/année
	11.0	€/tonne vapeur haute pression	11.0	€/tonne vapeur haute pression
	67832	€/année	65712	€/année
	BILAN		-2120	€/année
	BILAN GLOBAL		-16547	€/année

Le procédé selon l'invention « à boucle fermée »
 5 permet donc un gain de 16547 €/année par rapport au procédé de l'art antérieur.

Le bilan des coûts opératoires s'avère donc
 avantageux pour la solution proposée de colonne de
 10 strippage à l'azote, lorsqu'on la compare à la solution existante de colonne sous vide.

Ce gain de coûts opératoires vient principalement
 de l'élimination de la pompe à vide (donc de la
 15 consommation électrique et du coût de maintenance associé à l'équipement tournant) et du gain en consommation de vapeur.

Bien que la présente invention ait été décrite ci-
 20 dessus par le biais d'exemples de ses modes de réalisation préférés, il est entendu qu'elle peut être modifiée sans se

détourner de l'esprit et de la nature de l'invention telle que définie dans les revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élimination d'un composé lié à la
5 fabrication du biodiesel par transestérification, le
composé étant le méthanol ou l'éthanol ou l'eau,
caractérisé en ce qu'il comprend :
-le strippage à pression supérieure ou égale à la pression
atmosphérique du biodiesel dans une colonne de strippage à
10 l'aide d'un gaz de strippage composé majoritairement
d'azote, de CO₂ ou de leur mélanges,
et
-la récupération dudit composé issu de l'étape de strippage
à l'aide d'un moyen de récupération.
- 15 2. Procédé d'élimination selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la récupération dudit composé est
conduite à l'aide d'un échangeur de type « piège
cryogénique ».
- 20 3. Procédé d'élimination selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la récupération dudit composé est
conduite par condensation, puis par piégeage cryogénique de
la phase gazeuse issue de cette condensation.
- 25 4. Procédé d'élimination selon l'une des
revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le fluide
cryogénique alimentant le piège cryogénique et le gaz de
strippage sont de même nature et sont choisis parmi les gaz
30 comprenant majoritairement de l'azote ou du dioxyde de
carbone ou leurs mélanges.
5. Procédé d'élimination selon l'une quelconque des
revendications 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il comprend le
35 réchauffage d'au moins une partie du fluide cryogénique
avant son utilisation dans la colonne de strippage.

6. Procédé d'élimination selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le recyclage du gaz de strippage via un ventilateur de recyclage ou un hydro-éjecteur à co-courant.

5

7. Procédé de purification du biodiesel issu d'une étape de transestérification, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 10 - le strippage à pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique du biodiesel dans une colonne de strippage à l'aide d'un gaz de strippage composé majoritairement d'azote, ou de CO₂ et de leurs mélanges, strippage donnant lieu à la récupération d'un composé parmi le méthanol ou l'éthanol;
- 15 - la récupération dudit composé issu de l'étape de strippage à l'aide d'un moyen de récupération,
- le lavage à l'eau du biodiesel débarrassé de l'alcool, et
- l'élimination de l'eau, c'est-à-dire le séchage.

20 8. Procédé de purification du biodiesel issu d'une étape de transestérification selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit moyen de récupération est un échangeur de type « piège cryogénique ».

25 9. Procédé de purification du biodiesel issu d'une étape de transestérification selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la récupération dudit composé issu de l'étape de strippage ainsi que l'élimination de l'eau sont conduites selon le procédé de l'une quelconque des
30 revendications 1 à 6.

10. Dispositif d'élimination d'un composé lié à la fabrication du biodiesel issu d'une étape de transestérification, comprenant une colonne de strippage à
35 pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique dans laquelle circulent le biodiesel et un gaz de strippage, la colonne étant reliée à un moyen de

5 récupération dudit composé issu de l'étape de strippage, se caractérisant en ce que le composé est le méthanol ou l'éthanol ou l'eau, et en ce que le dispositif comprend au moins une source de gaz de strippage composé majoritairement d'azote, ou de CO₂ ou de leur mélanges.

10 **11.** Dispositif d'élimination selon la revendication 10 caractérisé en ce que la colonne est reliée à un échangeur de type « piège cryogénique ».

12. Dispositif d'élimination selon la revendication 10 caractérisé en ce que la colonne est reliée à un moyen d'adsorption sur tissu de charbon actif.

15 **13.** Dispositif d'élimination selon la revendication 10 caractérisé en ce que la colonne est reliée à un moyen de récupération mettant en oeuvre une combinaison de plusieurs techniques, par exemple un couplage d'une solution de piégeage cryogénique avec une solution
20 d'absorption sur tissu de charbon actif.

14. Dispositif d'élimination selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'échangeur de type « piège cryogénique » est alimenté par un fluide cryogénique choisi
25 dans le groupe comprenant de l'azote liquide ou du dioxyde de carbone ou leurs mélanges.

15. Dispositif d'élimination selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens aptes
30 à réchauffer au moins une partie du fluide cryogénique et à l'amener vers la colonne de strippage pour être utilisé comme gaz de strippage.

16. Dispositif d'élimination selon l'une des
35 revendications 10 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un condensateur recevant ledit composé issu de la

colonne de strippage avant son passage dans le moyen de récupération.

17. Dispositif d'élimination selon l'une des
5 revendications 10 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un ventilateur de recyclage ou un hydro-éjecteur à co-courant.

18. Installation de production du biodiesel, comprenant
10 une unité de transestérification du biodiesel, une unité d'élimination du méthanol ou de l'éthanol comprenant un dispositif d'élimination selon l'une quelconque des revendications 10 à 17 et une unité de lavage et d'élimination de l'eau (séchage) comprenant un dispositif
15 d'élimination selon l'une quelconque des revendications 10 à 17.

détourner de l'esprit et de la nature de l'invention telle que définie dans les revendications annexées.

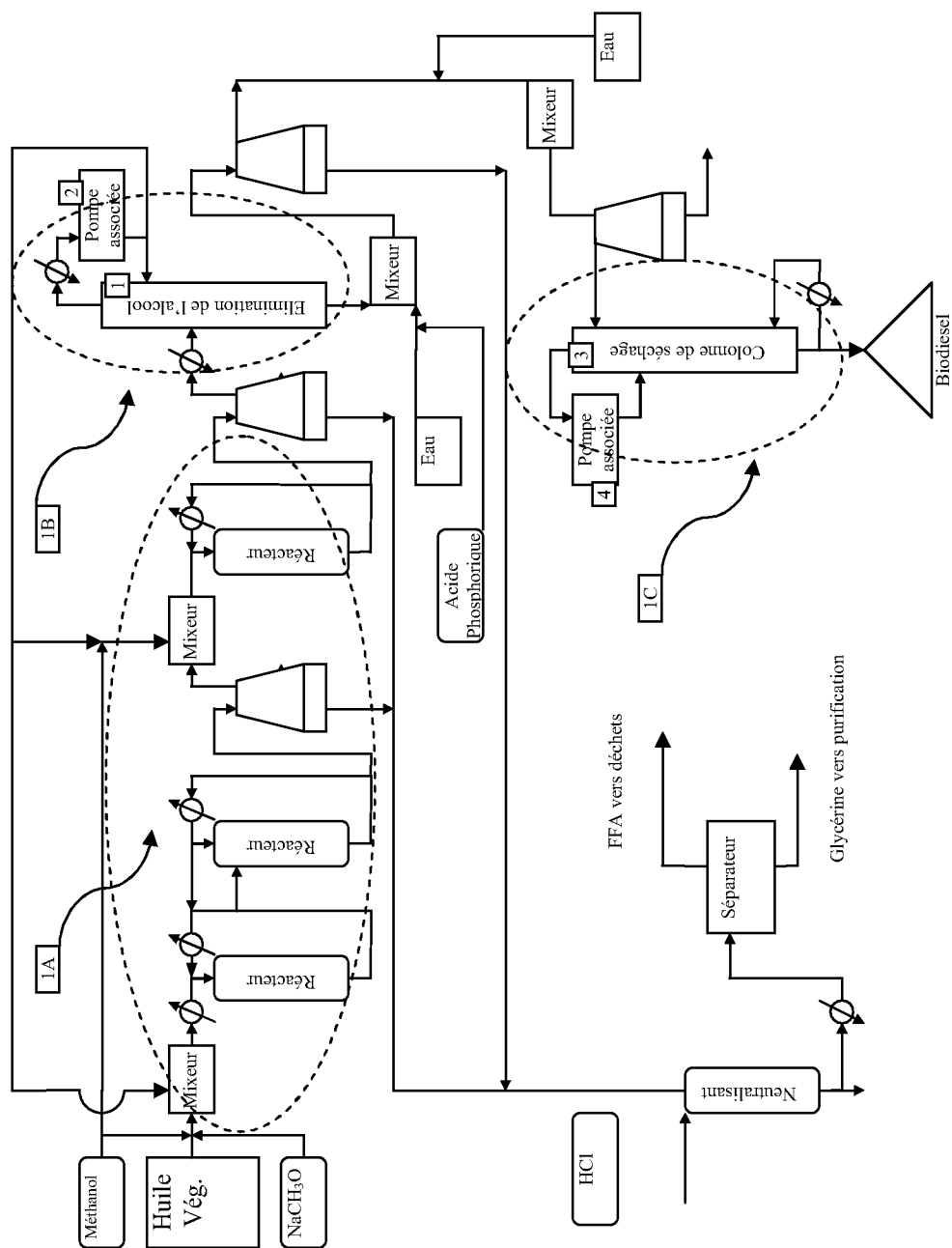


FIGURE 1 : INSTALLATION DE PRODUCTION DE BIODIESEL (ART ANTERIEUR)

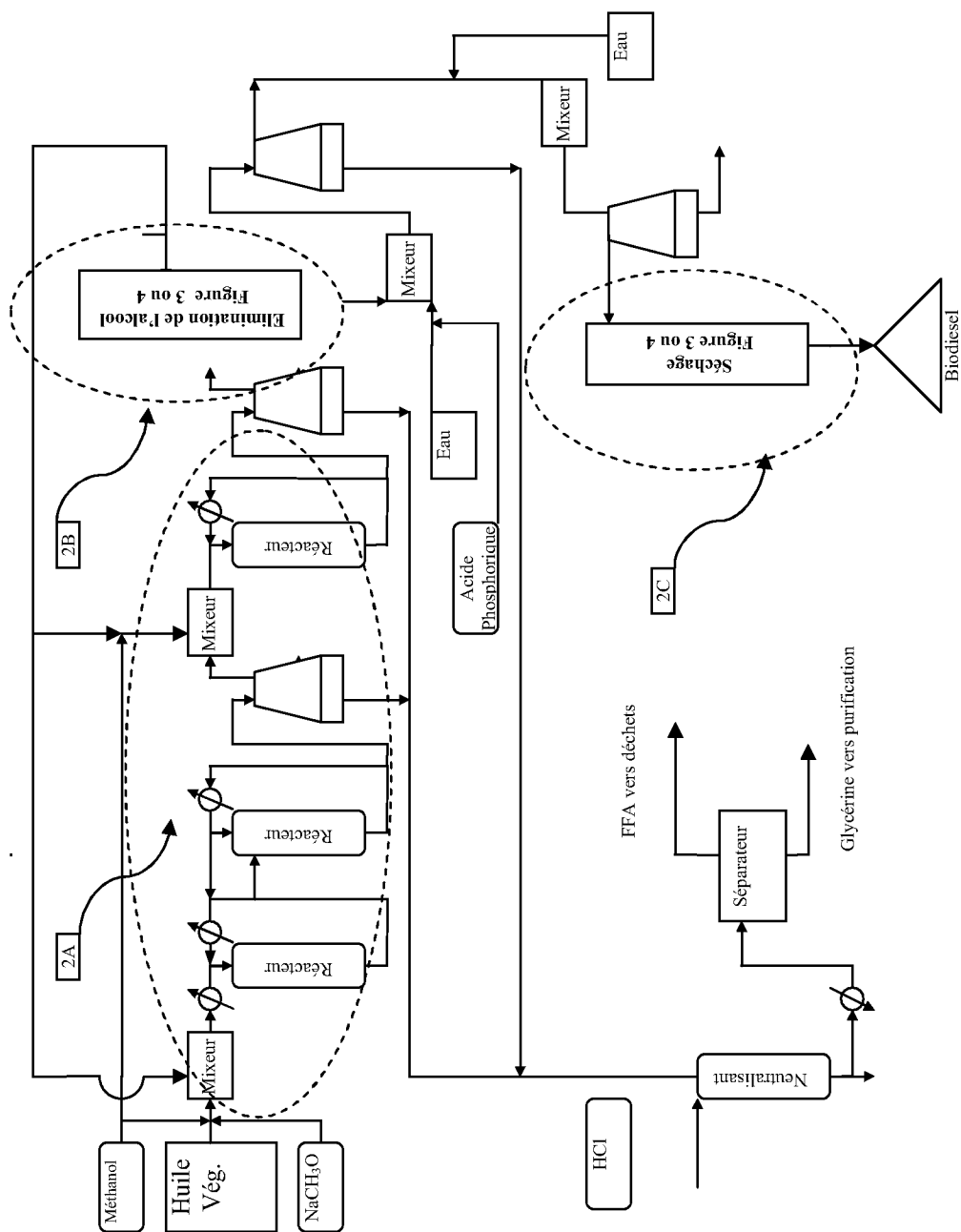


FIGURE 2 : INSTALLATION DE PRODUCTION DE BIODIESEL (INVENTION)

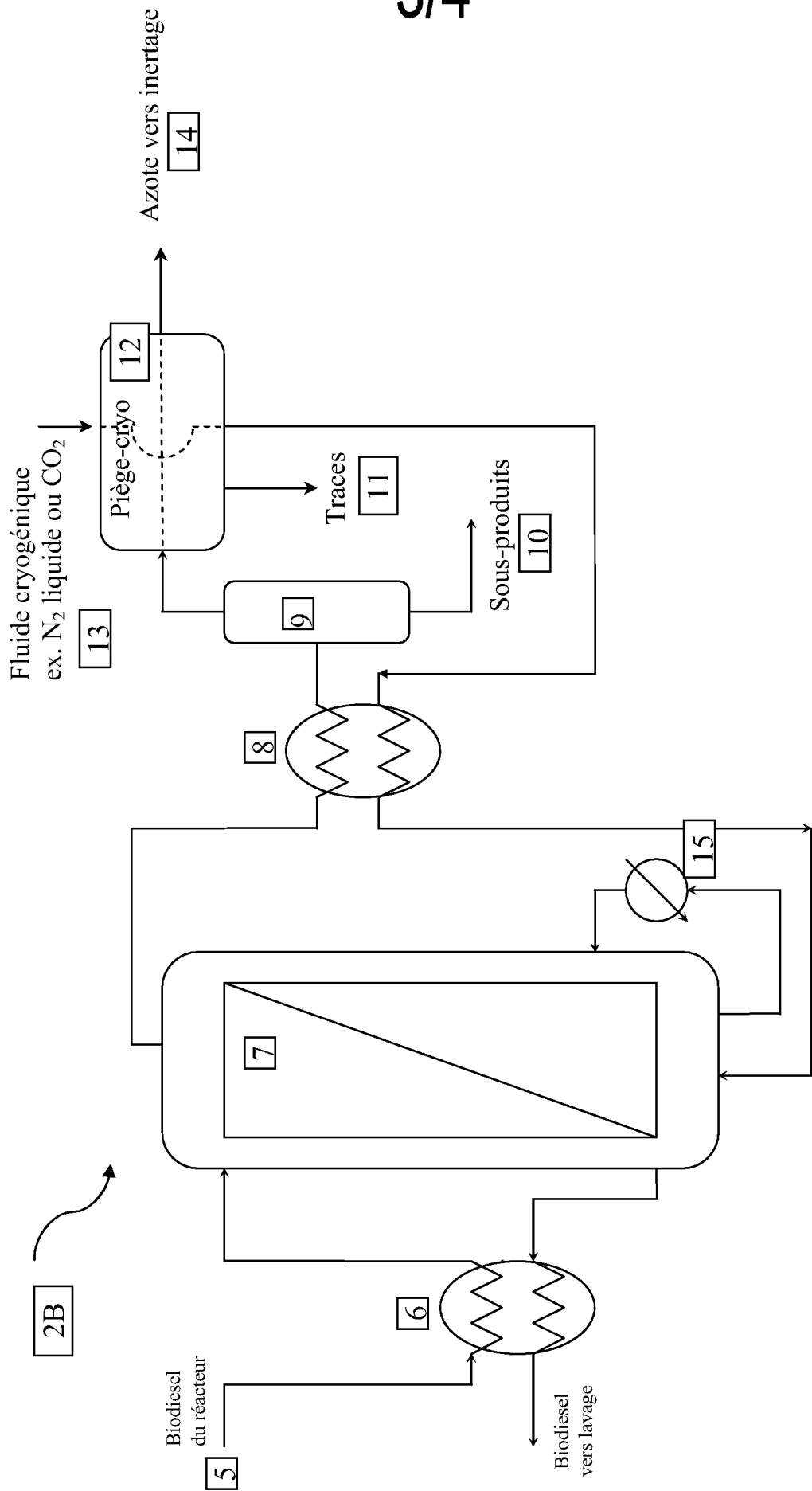


FIGURE 3 : UNITE D'ELIMINATION A BOUCLE OUVERTE

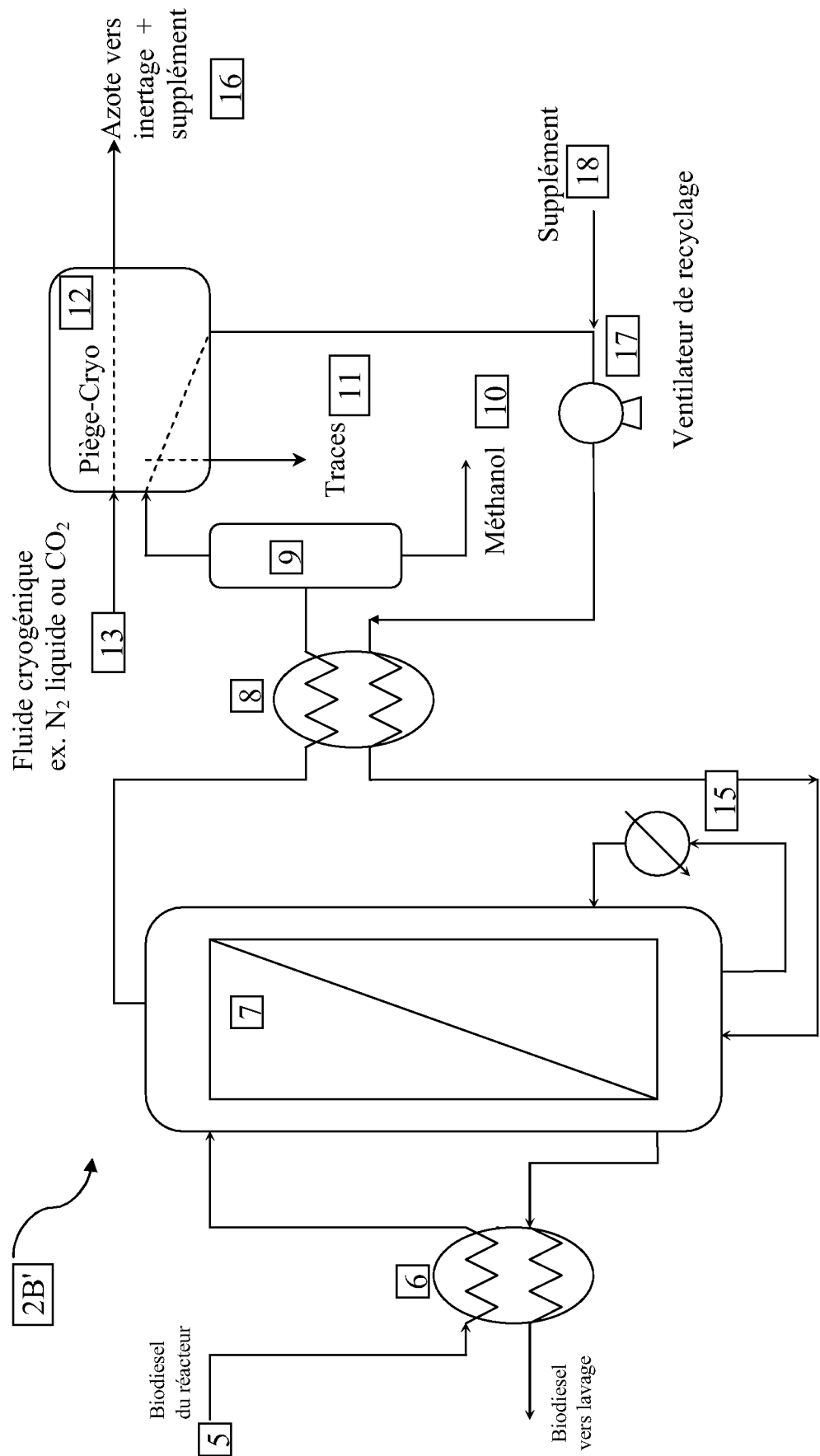


FIGURE 4 : UNITE D'ELIMINATION A BOUCLE FERMEE