

(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
14 janvier 2010 (14.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/004149 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 41/06 (2006.01) B01D 3/00 (2006.01)

Raphaël [FR/BE]; 21 avenue Eléonore, B-1150 Bruxelles (BE). LE QUANG, Tuan [FR/FR]; 94 rue Gabriel Monod, F-76600 Le Havre (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/050974

(74) Mandataire : LARGEAU, Béatrice; Cabinet Jolly, 54, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :

26 mai 2009 (26.05.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0803659 30 juin 2008 (30.06.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR/FR]; 24
Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LANDURE, Arnaud [FR/FR]; 4 rue des Poneys,
F-76190 Sainte Marie Des Champs (FR). ROBINET,

(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, ST, 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ETHER MANUFACTURING PROCESS USING A REACTIVE DISTILLATION COLUMN, CORRESPONDING REACTIVE DISTILLATION COLUMN AND ETHERIFICATION UNIT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ETHER UTILISANT UNE COLONNE DE DISTILLATION REACTIVE, COLONNE DE DISTILLATION REACTIVE ET UNITE D'ETHERIFICATION CORRESPONDANTES

(57) Abstract : The invention relates to a process for manufacturing ethers by etherification of olefins by alcohols, in which the reactants are treated in at least one main reactor then in a reactive distillation column in which a portion of the liquid and/or gaseous phase is withdrawn at the top of the feed inlet, then it is reinjected directly into the column after having cooled it in order to lower the temperature of the reaction zone to a value that favours the displacement of the thermodynamic equilibrium of the etherification reaction in favour of obtaining ether. The invention also relates to a corresponding reactive distillation column (20) provided with a lateral withdrawal and reinjection pipe (30), the ends of which (30a, 30b) open laterally in the column in order to withdraw a portion of the liquid and/or gaseous phase from the column and to reinject it into this column, said pipe being equipped with a cooling means (32) in order to cool said withdrawn portion.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

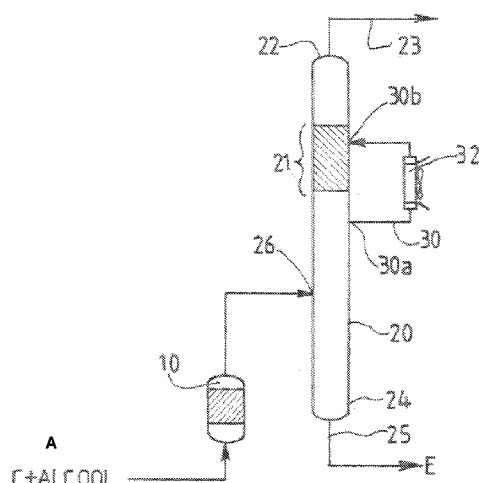


FIG.3

A C+ALCOHOL

WO 2010/004149 A1



ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, **Publiée :**

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, MK, 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).

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

L'invention concerne un procédé de fabrication d'éthers par étherification d'oléfines par des alcools dans lequel on traite les réactifs dans au moins un réacteur principal puis dans une colonne de distillation réactive dans laquelle on soutire au dessus de l'entrée d'alimentation une partie de la phase liquide et/ ou gazeuse, puis on la réinjecte directement dans la colonne après l'avoir refroidie pour abaisser la température de la zone réactionnelle à une valeur favorisant le déplacement de l'équilibre thermodynamique de la réaction d'étherification en faveur de l'obtention d'éther. L'invention concerne également une colonne de distillation réactive (20) correspondante pourvue d'une conduite latérale (30) de soutirage et réinjection dont les extrémités débouchent (30a, 30b) latéralement dans la colonne afin de soutirer une partie de la phase liquide et/ ou gazeuse de la colonne et de la réinjecter dans cette dernière, adite conduite étant équipée d'un moyen de refroidissement (32) pour refroidir ladite partie soutirée.

**PROCEDE DE FABRICATION D'ETHER UTILISANT UNE COLONNE
DE DISTILLATION REACTIVE, COLONNE DE DISTILLATION
REACTIVE ET UNITE D'ETHERIFICATION CORRESPONDANTES**

5 L'invention concerne les procédés de fabrication d'éthers à partir d'alcools et d'oléfines, et plus particulièrement les procédés de fabrication mettant en œuvre une colonne de distillation réactive.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé.

10 L'invention concerne enfin l'utilisation de ce procédé ou de ce dispositif pour la préparation d'éthers, utilisables par exemple comme additifs pour des carburants de véhicules automobiles.

Pour adapter les essences aux nouvelles spécifications des carburants sans plomb, les raffineurs ont fait appel non seulement aux procédés classiques de raffinage, mais aussi aux procédés conduisant à l'éthérification des oléfines par un alcool.

15 L'éthérification est un procédé catalytique qui permet la fixation d'un alcool, tel que l'éthanol ou le méthanol, sur certaines oléfines. Tout mélange d'hydrocarbures contenant des iso-oléfines peut être utilisé comme matière première pour produire des éthers. Généralement, dans l'industrie du raffinage, les fractions C4, C5 et C6 riches en oléfines, issues des craqueurs catalytiques, des cokeurs et des vapocraqueurs sont utilisées.

L'éthérification permet d'améliorer la qualité des essences :

- 25 - par diminution de la tension de vapeur (TV),
- par augmentation des indices d'octane (RON /MON),
- par réduction des émissions de monoxyde de carbone lors de la combustion de l'essence,
- par incorporation de composés oxygénés dans les formulations (biocarburant).

30 La réaction d'éthérification est une réaction exothermique et équilibrée, réalisée en phase liquide en présence d'un catalyseur constitué d'une résine échangeuse d'ions, par exemple de type sulfonique macroréticulée, tel que le copolymère de polystyrène et de divinylbenzène. La réaction est généralement réalisée avec un excès d'alcool de manière à déplacer l'équilibre vers la production d'éther.

Parmi les procédés de production d'éther, on peut citer le procédé de fabrication du méthyl tertiobutyl éther (MTBE) dans lequel on additionne du méthanol sur l'isobutène, de l'éthyl tertiobutyl éther (ETBE) dans lequel on additionne de l'éthanol sur de l'isobutène, et également les procédés de fabrication de différents éthers tels que l'isopropyl tertiobutyl éther (IPTBE) à partir d'isopropanol et d'isobutène, le tertioamyl méthyl éther (TAME) à partir de méthanol et d'isoamylène, ou encore l'éthyl tertioamyl éther (TAEE) à partir d'éthanol et d'isoamylène.

Les réactions d'éthérification étant équilibrées, il n'est pas possible, avec un seul réacteur, d'atteindre des taux de conversion suffisants des oléfines.

Il est généralement nécessaire d'opérer la réaction en plusieurs temps afin d'améliorer ce taux de conversion :

- production de l'éther jusqu'à l'équilibre dans un réacteur principal ;
- éventuellement séparation de l'éther produit par distillation dans une première colonne de fractionnement,
- éthérification des iso-oléfinés non converties dans un réacteur de finition,
- à nouveau séparation de l'éther produit par distillation dans une seconde colonne de fractionnement.

Le réacteur principal opère à la température la plus élevée (de 40 à 100°C, généralement de 50 à 90°C) pour se rapprocher efficacement de l'équilibre thermodynamique. La majeure partie de la réaction d'éthérification (80 à 90% environ) se produit dans ce réacteur.

Le réacteur de finition opère à plus basse température (de 30 à 80°C, généralement de 40 à 60°C et de préférence vers 50°C) et permet de compléter la conversion dans des conditions thermodynamiques plus favorables.

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.

Un tel schéma réactionnel présente l'avantage d'être simple dans son principe, mais a l'inconvénient d'être coûteux de par la présence d'un réacteur de finition. De plus, ses performances restent limitées aux équilibres réactionnels des réacteurs.

Des taux de conversion plus élevés peuvent être obtenus en remplaçant le réacteur de finition et la deuxième colonne de fractionnement par une colonne de distillation réactive qui assure à la fois la réaction catalytique et la séparation des produits, des réactifs et hydrocarbures non réactifs. Une telle colonne de distillation réactive comprend une zone catalytique dans sa partie supérieure, et permet de réaliser simultanément la séparation de l'éther produit et la conversion des iso-oléfines non converties dans le réacteur principal.

Jusqu'à présent, les divers schémas de procédé n'ont toutefois pas permis d'augmenter davantage les taux de conversion d'iso-oléfines en éthers, notamment en sortie d'une colonne de distillation réactive.

Il est même parfois envisagé, dans le cadre de la production d'éther à partir d'iso-oléfines C5 et C6, de rajouter un réacteur de finition en aval de la colonne de distillation réactive, ce qui augmente le coût de l'unité.

L'objectif de l'invention est d'améliorer les performances des colonnes de distillation réactive. Cet objectif est atteint en augmentant le taux de conversion en sortie d'une colonne réactive par diminution de la température de réaction au niveau de la zone catalytique de la colonne.

A cet effet, un premier objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'éthers par éthérification d'oléfines par des alcools dans lequel :

- on fait réagir jusqu'à l'équilibre les réactifs séparément ou en mélange, purs ou dilués dans au moins un réacteur principal ;
- on récupère le produit de la réaction et les réactifs non convertis sortant du réacteur principal et on les introduit dans une colonne de distillation réactive par une entrée d'alimentation, ladite colonne contenant au moins une zone réactionnelle renfermant un lit catalytique approprié,

Caractérisé en ce que, dans la colonne de distillation réactive,

- on soutire au dessus de l'entrée d'alimentation une partie de la phase liquide et/ou gazeuse, puis on la réinjecte directement dans la colonne après l'avoir refroidie pour abaisser la température de la zone réactionnelle à une valeur favorisant le déplacement de l'équilibre thermodynamique de la réaction d'éthérification en faveur de l'obtention d'éther.

Le principal avantage de l'invention est de pousser la conversion au-delà des performances d'un procédé mettant en œuvre une distillation catalytique classique, en se dotant d'un outil
5 supplémentaire pour optimiser la température au sein du lit catalytique et ainsi maximiser la conversion. De plus, localement, le ratio alcool / iso-oléfine se trouvera augmenté car la partie soutirée est plus riche en éthanol. Cet excès local en éthanol est favorable, du point de vue thermodynamique, à une augmentation de la conversion.

10 L'abaissement de la température de la zone réactionnelle permet de favoriser thermodynamiquement la réaction d'éthérification, augmentant ainsi le taux de conversion atteint en sortie de la colonne de distillation réactive.

Cet abaissement de température sera par exemple déterminé de
15 manière à ce que la température de la zone réactionnelle soit proche de la fourchette basse de la température réactionnelle d'éthérification. La température de la zone réactionnelle d'une réaction d'éthérification est généralement comprise entre 40°C et 90°C (bornes comprises). Le procédé selon l'invention permet d'atteindre la fourchette basse, ce qui
20 est aujourd'hui très difficile à réaliser avec les colonnes de distillation réactive standards.

Ainsi, par exemple en cas de baisse de conversion, le procédé selon l'invention permet à l'opérateur de régler plus finement la température au sein de la zone catalytique. En effet, en réinjectant du
25 liquide froid au niveau de la zone catalytique, on refroidit localement le lit, favorisant ainsi le déplacement de l'équilibre thermodynamique vers la production d'éthers.

La température de la zone réactionnelle dépend des conditions process au sein de la colonne de distillation (composition, T, P, Taux de reflux en tête de colonne, température du soutirage latéral refroidi,...),
30 de la nature de l'éther produit, de la nature et de l'état du catalyseur,

Cette température est estimée de manière connue par simulation du profil de température à l'intérieur de la colonne. Ceci peut être fait,
35 par exemple, en utilisant des logiciels de simulation des procédés, bien connus de l'homme du métier, tels que le logiciel « Pro/II » (édité par la société SimSci-Esscor) ou « Hysys » et « Aspen Plus » (édités par la

société AspenTech). L'estimation peut également être faite en utilisant une simulation CFD (Computational Fluid Dynamics ou Calcul Numérique de Mécanique des Fluides) qui est un outil informatique connu de l'homme de l'art permettant de visualiser et prédire les écoulements, température et concentrations dans les géométries à l'aide de simulations basées sur le calcul d'équations (modèles) décrivant les phénomènes physiques en jeu.

Un bilan enthalpique permet alors d'estimer par simulation la quantité de calories à extraire du volume catalytique pour refroidir le lit catalytique à la température souhaitée, de préférence la fourchette basse de température réactionnelle de l'éther considéré.

A partir de ces données, l'homme du métier sait déterminer la nature et les dimensions du moyen de refroidissement à utiliser pour refroidir la partie soutirée.

Avantageusement, la partie soutirée est refroidie pour abaisser la température de la zone réactionnelle de 5 à 40°C, de préférence de 10 à 30°C, autrement dit pour que la différence de température de la zone réactionnelle avant et après réinjection de la partie soutirée refroidie soit de 5 à 40°C, de préférence de 10 à 30°C.

Avantageusement, la zone réactionnelle de la colonne de distillation est située en section haute de la colonne, de préférence au dessus de l'entrée d'alimentation de la colonne, plus préférentiellement en tête de colonne.

La zone réactionnelle est ainsi située dans une partie de la colonne où l'on trouve les concentrations les plus élevées en alcool et en iso-oléfinés et les concentrations les plus faibles en éthers, ce qui permet de favoriser thermodynamiquement la production d'éther.

Par exemple, le lit catalytique sera disposé sur des supports spécifiques, au dessus de l'alimentation, de préférence en tête de colonne ou quelques plateaux en dessous de la tête de colonne.

Avantageusement, la partie est soutirée dans la zone de la colonne où la concentration en alcool est la plus élevée.

Cette zone est généralement située au dessus de l'alimentation de la colonne de distillation réactive. Sa position peut être déterminée par simulation en fonction de la configuration de la colonne et des conditions de process à l'intérieur de la colonne, en utilisant par exemple des logiciels de simulation des procédés bien connus de

l'homme du métier, tels que le logiciel « Pro/II » (édité par la société SimSci-Esscor) ou « Hysys » et « Aspen Plus » (édités par la société AspenTech), ou la méthode CFD mentionnée ci-dessus.

5 Par ailleurs, la position du soutirage au dessus de l'alimentation permet de limiter la concentration en éthers au niveau du lit catalytique.

Avantageusement, on réinjecte la partie soutirée au dessus de la zone réactionnelle. Néanmoins, il est possible de réinjecter la partie soutirée au sein de la zone réactionnelle ou en dessous de celle-ci. Une
10 réinjection sous la zone réactionnelle entraînerait en effet une modification du profil de température dans la colonne, et, par conséquent, une baisse de température au niveau de la zone réactionnelle.

La partie soutirée est préférentiellement réinjectée au niveau
15 d'un système de distribution de manière à assurer une répartition homogène.

La réaction d'éthérification ayant lieu en phase liquide, il est préférable de soutirer une partie de la phase liquide de la colonne. On pourrait toutefois envisager de soutirer une partie de la phase gazeuse.

20 Le procédé concerne avantageusement la fabrication de thertioalkyléthers obtenus par éthérification d'au moins une iso-oléfine par au moins un mono-alcool aliphatique.

L'iso-oléfine peut être choisie parmi l'isobutène, l'isopentène, l'isoamylène, l'éthylène, et le mono-alcool aliphatique peut être choisi
25 parmi le méthanol, l'éthanol et l'alcool isopropylique.

Un autre objet de l'invention concerne une colonne de distillation réactive pour la production d'éthers, comprenant :

- au moins une zone réactionnelle renfermant un lit catalytique approprié,
- 30 - une entrée d'alimentation latérale pour l'introduction dans la colonne du produit de la réaction et des réactifs non convertis sortant d'un réacteur principal d'éthérification,

caractérisée en ce qu'elle est pourvue d'une conduite latérale de soutirage et réinjection dont les extrémités de soutirage et d'injection débouchent latéralement dans la colonne afin de soutirer une partie de
35 la phase liquide et/ou gazeuse de la colonne et de la réinjecter dans

cette dernière, et en ce que ladite conduite est équipée d'un moyen de refroidissement pour refroidir ladite partie soutirée.

Le moyen de refroidissement sera choisi en fonction de l'abaissement de température à atteindre, comme expliqué plus haut. Il
5 peut s'agir d'un aéroréfrigérant ou d'un échangeur de chaleur, par exemple un échangeur air-liquide.

La conduite latérale de soutirage et réinjection ne doit pas être confondue avec le reflux existant en tête de colonne, ou le rebouillage en fond de colonne, généralement présents dans les colonnes de
10 distillation réactive. Le reflux consiste en effet à réinjecter dans la colonne une partie de l'effluent le plus volatil récupéré en tête de colonne après condensation, et le rebouillage à réinjecter dans la colonne une partie de l'effluent le moins volatil récupéré en fond de colonne. Au contraire, selon l'invention, la conduite de soutirage et de
15 réinjection prélève et réinjecte une partie du fluide latéralement, c'est-à-dire à distance de la tête et du fond de la colonne.

Le catalyseur utilisé au niveau de la zone catalytique peut être tout catalyseur habituellement employé dans les réactions d'éthérification, tel que par exemple, les résines échangeuses d'ions.

20 Avantageusement, la conduite de soutirage et d'injection est équipée de moyens de régulation du débit de la partie soutirée. Ces moyens de régulation du débit sont, en eux-mêmes, connus par l'homme du métier.

La conduite de soutirage et d'injection peut également
25 comprendre une conduite de dérivation du moyen de refroidissement, et un moyen de régulation du débit de la conduite de dérivation.

Ainsi, en comparaison à un système de distillation catalytique classique, l'opérateur dispose d'un bouton de « réglage fin », permettant d'ajuster de manière plus fine la température au niveau de la zone
30 catalytique, par ajustement de la température de la partie soutirée et le débit de la partie soutirée et/ou de la dérivation du moyen de refroidissement.

Un abaissement trop important de la température de la zone réactionnelle peut conduire à une certaine baisse d'activité du
35 catalyseur utilisé, notamment dans le cas d'une résine échangeuse d'ions. Il peut alors être nécessaire d'augmenter la température de la zone réactionnelle par ajustement du soutirage, par exemple par le

réglage du débit de la partie soutirée et/ou la dérivation du moyen de refroidissement, tel que mentionné ci-dessus.

La colonne de distillation réactive selon l'invention présente avantageusement les particularités suivantes :

- 5 - la zone réactionnelle est située en section haute de la colonne, de préférence au dessus de l'entrée d'alimentation de la colonne, plus préférentiellement en tête de colonne,
- l'extrémité de soutirage est de préférence située au dessus de l'entrée d'alimentation, dans la zone de la colonne où la
10 concentration en alcool est la plus élevée et la concentration en éthers la plus faible,
- l'extrémité d'injection débouche dans la colonne au dessus de la zone réactionnelle. En variante, elle peut également déboucher en dessous ou au niveau de la zone réactionnelle,
- 15 - l'extrémité d'injection débouche dans la colonne au dessus d'un système de distribution, afin d'homogénéiser la distribution du liquide.

Ces différentes caractéristiques seules ou en combinaison permettent de favoriser thermodynamiquement la réaction
20 d'éthérification se produisant dans la colonne.

Un autre objet de l'invention concerne une unité de fabrication d'éthers pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant au moins un réacteur principal d'éthérification suivi d'une colonne de distillation réactive selon l'invention.

25 Enfin, l'invention concerne l'utilisation du procédé selon l'invention pour traiter une charge d'hydrocarbures contenant des iso-oléfines en C3-C7, préférentiellement en C4-C6.

La charge traitée est généralement une coupe d'hydrocarbures issus du FCC, du vapocraquage ou encore d'une opération de
30 déshydrogénation et contient généralement moins de 60% poids d'iso-oléfines le reste étant composé d'un mélange d'hydrocarbures pratiquement inertes vis-à-vis de la réaction d'éthérification, dans les conditions process de l'unité d'éthérification.

L'invention procure de nombreux avantages. En optimisant les
35 performances de colonnes de distillation réactive, l'invention permet d'augmenter la capacité des unités existantes et de s'affranchir d'un réacteur supplémentaire pour la construction d'unités neuves,

réduisant ainsi les dépenses d'investissement de capital de ces dernières.

5 Cette optimisation ne nécessite en outre que peu de modifications des unités existantes, la conduite latérale de soutirage et réinjection pouvant être mise en place au niveau de trous d'homme ou autres ouvertures existant déjà sur les colonnes de distillation réactive en service.

10 L'invention permet en outre d'augmenter la flexibilité d'opération des colonnes de distillation réactive ce qui permet d'adapter les conditions opératoires à la qualité de la charge et à l'activité du réacteur. En effet, en comparaison à un système de distillation catalytique classique, l'opérateur dispose d'un bouton de « réglage fin », permettant d'ajuster de manière plus fine la température au niveau de la zone catalytique, par ajustement de la température de la partie
15 soutirée et le débit de la partie soutirée et/ou la dérivation du moyen de refroidissement. Par ailleurs, ce mode de régulation présentera moins d'inertie qu'une régulation de colonne classique.

L'invention est maintenant décrite en référence aux exemples et aux dessins annexés, non limitatifs, dans lesquels :

20 - la figure 1 représente le schéma d'une unité conventionnelle de production d'éther comprenant un réacteur principal et un réacteur de finition ;

- la figure 2 représente le schéma d'une unité conventionnelle de production d'éther comprenant un réacteur principal et une colonne de
25 distillation réactive ;

- la figure 3 représente partiellement le schéma d'une unité de production d'éther comprenant une colonne de distillation réactive selon l'invention.

30 La figure 1 représente le schéma d'une unité conventionnelle de production d'éther comprenant un réacteur principal 110, un réacteur de finition 120, et une colonne de fractionnement 130. La charge C d'hydrocarbures riche en iso-oléfines est mélangée à un alcool puis introduite dans le réacteur principal. Préalablement à son mélange à l'alcool, la charge d'hydrocarbures est lavée à l'eau dans une colonne
35 de lavage 140.

L'effluent sortant du réacteur principal 110 alimente le réacteur de finition 120 dans lequel sont converties les iso-oléfines n'ayant pas

réagi dans le réacteur principal 110. L'effluent soutiré en fond du réacteur de finition est introduit dans la colonne de fractionnement 130 dans laquelle l'éther E produit est soutiré en fond de colonne.

5 Les hydrocarbures et alcools non réagis les plus volatils sortant de la colonne de fractionnement 130 sont ensuite traités dans une section de récupération de l'alcool comprenant par exemple une colonne de lavage à l'eau 150 à contre courant afin d'extraire l'alcool des hydrocarbures, suivie d'une colonne de fractionnement eau/alcool 160, l'eau étant recyclée vers la colonne de lavage 140 et l'alcool vers le
10 réacteur principal 110.

La figure 2 représente le schéma d'une unité conventionnelle de production d'éther comprenant un réacteur principal 210 et une colonne de distillation réactive 220. De même que précédemment, la charge d'hydrocarbures C riche en iso-oléfines est mélangée à un
15 alcool puis introduite dans le réacteur principal. Préalablement à son mélange à l'alcool, la charge d'hydrocarbures est lavée à l'eau dans une colonne de lavage 240.

L'effluent sortant du réacteur principal 210 alimente la colonne de distillation réactive 220 dans laquelle sont converties les iso-oléfines n'ayant pas réagi dans le réacteur principal 210 et dans laquelle l'éther E est séparé simultanément par distillation et récupéré en fond de
20 colonne.

Les hydrocarbures et alcools non réagis les plus volatils sortant de la colonne de fractionnement 220 sont ensuite traités dans une section de récupération de l'alcool du même type que celle décrite en
25 référence à la figure 1, comprenant une colonne de lavage à l'eau 250 et une colonne de fractionnement eau/alcool 260.

La figure 3 représente partiellement le schéma d'une unité de production d'éther comprenant une colonne de distillation réactive selon l'invention. Sur cette figure, seuls sont représentés, un réacteur
30 principal 10 et une colonne de distillation réactive 20.

De même que pour les unités précédentes, la charge d'hydrocarbures C riche en iso-oléfines est de préférence lavée à l'eau dans une colonne de lavage (non représentée) préalablement à son
35 mélange à un alcool, puis introduite dans le réacteur principal 10.

L'unité comprend également une section de récupération de l'alcool, par exemple du même type que celle décrite en référence aux figures 1 et 2.

La colonne de distillation réactive 20 comprend :

- 5 - une zone réactionnelle 21 renfermant un lit catalytique approprié,
- une tête 22 comportant une conduite 23 pour l'évacuation sous forme gazeuse des produits les plus volatils,
- un fond 24 comportant une conduite 25 pour l'évacuation
- 10 sous forme liquide des produits les moins volatils,
- une entrée d'alimentation latérale 26 pour l'introduction dans la colonne du produit de la réaction et des réactifs non convertis sortant d'un réacteur principal 10 d'éthérification.

En outre, la colonne 20 est pourvue d'une conduite latérale 30

15 de soutirage et réinjection dont les extrémités de soutirage 30a et d'injection 30b débouchent latéralement dans la colonne afin de soutirer une partie de la phase liquide et/ou gazeuse de la colonne et de la réinjecter dans cette dernière.

Cette conduite 30 est équipée d'un moyen de refroidissement 32

20 pour refroidir ladite partie soutirée.

Dans l'exemple, le moyen de refroidissement utilisé est un aéroréfrigérant.

La conduite 30 de soutirage et d'injection est en outre équipée de moyens de régulation du débit de la partie soutirée, tel qu'une pompe

25 (non représentée).

Dans l'exemple représenté, l'extrémité de soutirage 30a est située au dessus de l'entrée d'alimentation 26, et l'extrémité d'injection 30b débouche dans la colonne au sein de la zone réactionnelle 21.

Un système de distribution de liquide (non représenté), peut être

30 prévu afin d'améliorer la distribution de la partie soutirée dans la colonne et dans le cas présent, au sein du lit catalytique.

Dans cet exemple, la zone réactionnelle 21 est située en section haute de la colonne, au dessus de l'entrée d'alimentation de la colonne, à proximité de la tête de colonne.

35

Exemple :

5 Le tableau I présente les taux de conversion atteints pour différents types d'alcool et de charges pour les trois schémas d'unité décrits ci-dessus.

Tableau I

		Taux de conversion des oléfines (%)	
S c h é m a d e l'unité	Alcool	C4	C5
Figure 1	MeOH	95	70
	EtOH	90	
Figure 2	MeOH	99	95
	EtOH	95	93
Figure 3 (invention)	MeOH	>99	>95
	EtOH	>95	>93

10 Ces résultats ont été obtenus en utilisant le logiciel de simulation des procédés « Pro/II » (édité par la société SimSci-Esscor), en appliquant le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical), développé par Abrams et Prausnitz (1975).

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'éthers par éthérification d'oléfines par des alcools dans lequel :
- 5 - on fait réagir jusqu'à l'équilibre les réactifs séparément ou en mélange, purs ou dilués dans au moins un réacteur principal ;
- on récupère le produit de la réaction et les réactifs non convertis sortant du réacteur principal et on les introduit dans une colonne de distillation réactive par une entrée d'alimentation, ladite
- 10 colonne contenant au moins une zone réactionnelle renfermant un lit catalytique approprié,
- caractérisé en ce que, dans la colonne de distillation réactive,
- on soutire au dessus de l'entrée d'alimentation une partie de la phase liquide et/ou gazeuse, puis on la réinjecte directement
- 15 dans la colonne après l'avoir refroidie pour abaisser la température de la zone réactionnelle à une valeur favorisant le déplacement de l'équilibre thermodynamique de la réaction d'éthérification en faveur de l'obtention d'éther.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
- 20 partie soutirée est refroidie pour abaisser la température de la zone réactionnelle de 5 à 40°C, de préférence de 10 à 30°C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la zone réactionnelle de la colonne de distillation est située en section haute de la colonne, de préférence au dessus de l'entrée d'alimentation
- 25 de la colonne, plus préférentiellement en tête de colonne.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la partie est soutirée dans la zone de la colonne où la concentration en alcool est la plus élevée.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce
- 30 que l'on réinjecte la partie soutirée au dessus de la zone réactionnelle.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la partie soutirée est réinjectée au niveau d'un système de distribution de manière à assurer une répartition homogène de la partie soutirée.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, pour la
- 35 fabrication de thertioalkyléthers obtenus par éthérification d'au moins une iso-oléfine choisie notamment parmi l'isobutène, l'isopentène,

l'isoamylène et l'éthylène, par au moins un mono-alcool aliphatique choisi notamment parmi le méthanol, l'éthanol et l'alcool isopropylique.

5 8. Colonne de distillation (20) réactive pour la production d'éthers, par un procédé tel que décrit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant :

- au moins une zone réactionnelle (21) renfermant un lit catalytique approprié,
 - une entrée d'alimentation latérale (26) pour l'introduction dans la colonne du produit de la réaction et des réactifs non convertis
- 10 sortant d'un réacteur principal d'éthérification, caractérisée en ce qu'elle est pourvue d'une conduite latérale (30) de soutirage et réinjection dont les extrémités de soutirage (30a) et d'injection (30b) débouchent latéralement dans la colonne afin de
- 15 soutirer une partie de la phase liquide et/ou gazeuse de la colonne et de la réinjecter dans cette dernière, et en ce que ladite conduite (30) est équipée d'un moyen de refroidissement (32) pour refroidir ladite partie
- soutirée.

9. Colonne de distillation réactive selon la revendication 8, caractérisée en ce que la conduite (30) de soutirage et d'injection est

20 équipée de moyens de régulation du débit de la partie soutirée.

10. Colonne de distillation réactive selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que la conduite (30) de soutirage et d'injection comprend une conduite de dérivation du moyen de refroidissement, et un moyen de régulation du débit de la conduite de

25 dérivation.

11. Colonne de distillation réactive selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que l'extrémité (30a) de soutirage est située au dessus de l'entrée d'alimentation (26).

12. Colonne de distillation réactive selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée en ce que l'extrémité (30b) d'injection débouche dans la colonne au dessus de la zone réactionnelle (21).

30

13. Colonne de distillation réactive selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'extrémité d'injection (30b) débouche dans la colonne au dessus d'un système de distribution de liquide.

14. Colonne de distillation réactive selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisée en ce que la zone réactionnelle (21) est située en

35 section haute de la colonne, de préférence au dessus de l'entrée

d'alimentation (26) de la colonne, plus préférentiellement en tête de colonne.

5 15. Unité de fabrication d'éthers pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant au moins un réacteur principal d'éthérification suivi d'une colonne de distillation (20) réactive selon l'une des revendications 8 à 14.

10 16. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 7 pour traiter une charge d'hydrocarbures contenant des iso-oléfinés en C3-C7, préférentiellement en C4-C6.

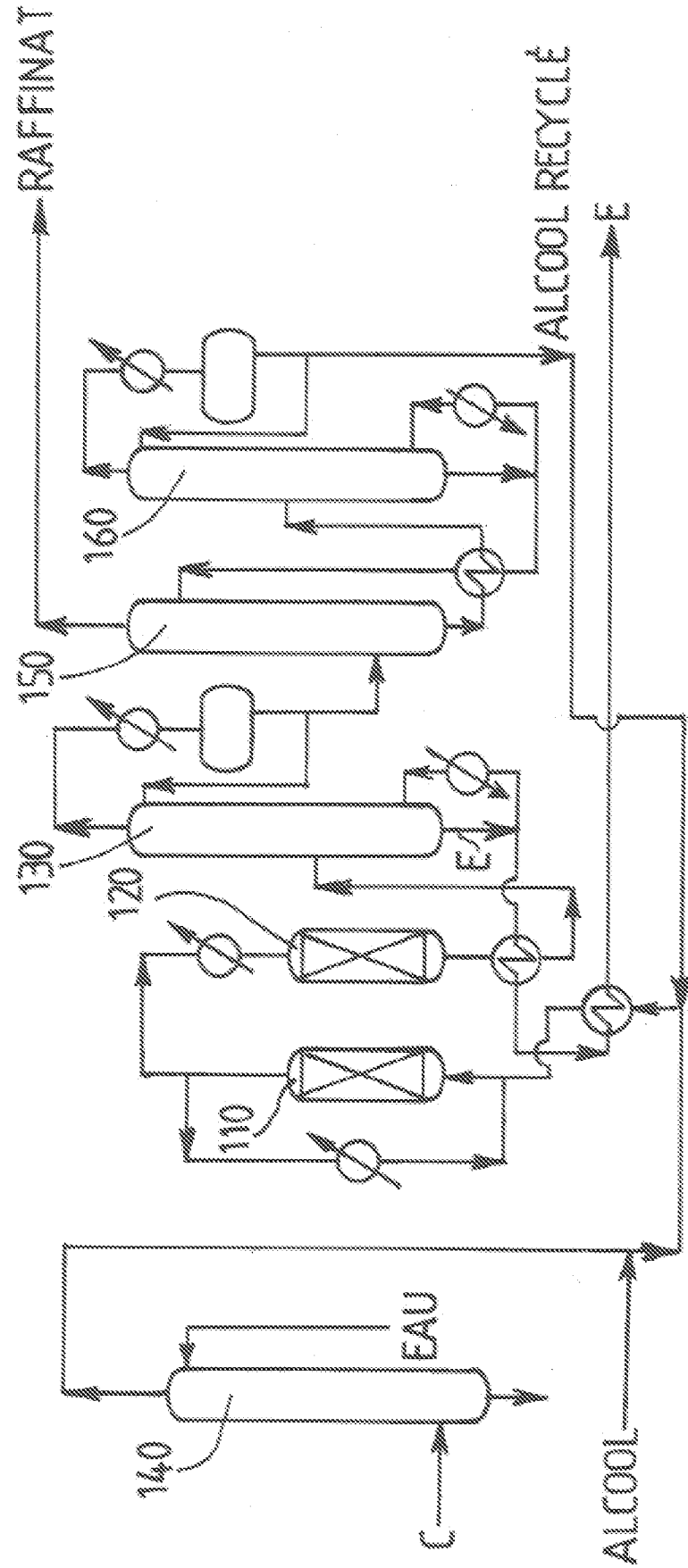


FIG. 1

2/3

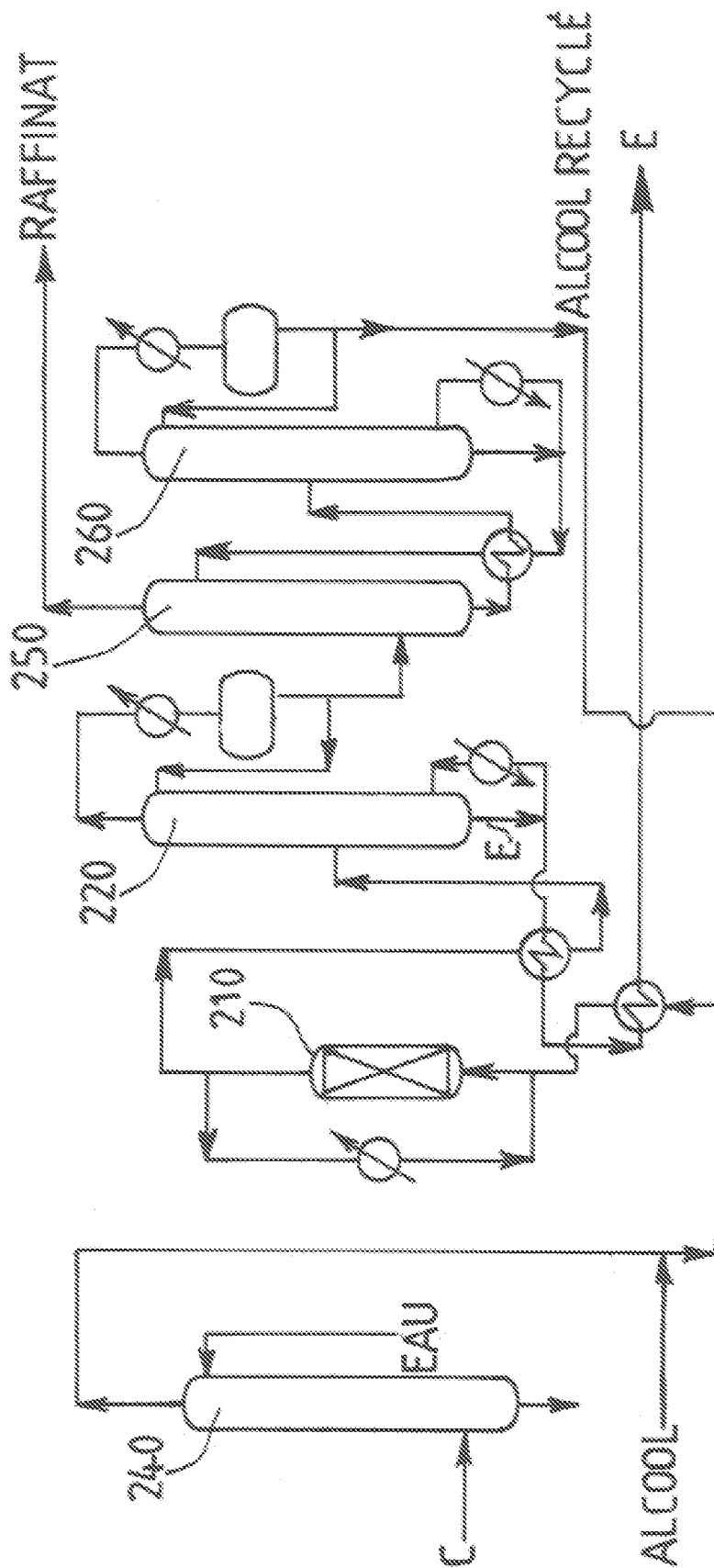
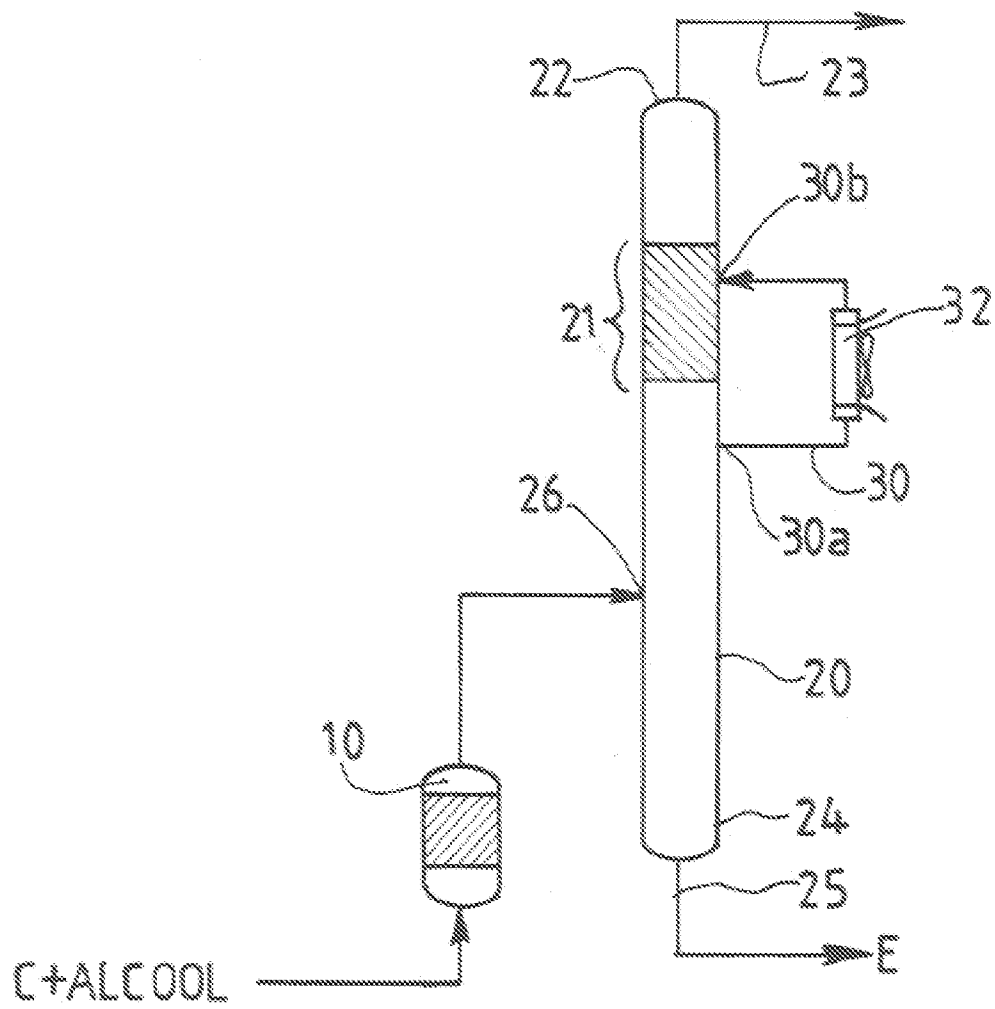


FIG. 2

3/3

FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/050974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C41/06 B01D3/00

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 B01D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 199 296 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 24 April 2002 (2002-04-24) paragraphs [0018], [0019] figure 1; examples 2,3	1-16
A	OJEDA NAVA ET AL: "Combining Distillation and Heterogeneous Catalytic Reactors" CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN, PART A, INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, XX, vol. 82, no. 2, 1 February 2004 (2004-02-01), pages 160-166, XP022536956 ISSN: 0263-8762 page 161, paragraphs 4,5; figure 2	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier 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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 octobre 2009

Date of mailing of the international search report

26/10/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

van Bergen, Marc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2009/050974

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1199296 A	24-04-2002	AT 334108 T	15-08-2006
		BR 0104555 A	20-08-2002
		CA 2359442 A1	19-04-2002
		CN 1349964 A	22-05-2002
		CZ 20013640 A3	12-06-2002
		ES 2266064 T3	01-03-2007
		HU 0104373 A2	28-03-2003
		JP 3906053 B2	18-04-2007
		JP 2002179603 A	26-06-2002
		KR 20020033435 A	06-05-2002
		MX PA01010391 A	10-11-2004
		NO 20015079 A	22-04-2002
		NZ 514734 A	28-03-2003
		RO 120576 B1	28-04-2006
		SG 101478 A1	30-01-2004
		TW 574196 B	01-02-2004
		US 2002078622 A1	27-06-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/050974

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C41/06 B01D3/00		
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 B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 199 296 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 24 avril 2002 (2002-04-24) alinéas [0018], [0019] figure 1; exemples 2,3 -----	1-16
A	OJEDA NAVA ET AL: "Combining Distillation and Heterogeneous Catalytic Reactors" CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN, PART A, INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, XX, vol. 82, no. 2, 1 février 2004 (2004-02-01), pages 160-166, XP022536956 ISSN: 0263-8762 page 161, alinéas 4,5; figure 2 -----	1-16
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 16 octobre 2009		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/10/2009
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé van Bergen, Marc

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/050974

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1199296	A	24-04-2002	AT 334108 T	15-08-2006
			BR 0104555 A	20-08-2002
			CA 2359442 A1	19-04-2002
			CN 1349964 A	22-05-2002
			CZ 20013640 A3	12-06-2002
			ES 2266064 T3	01-03-2007
			HU 0104373 A2	28-03-2003
			JP 3906053 B2	18-04-2007
			JP 2002179603 A	26-06-2002
			KR 20020033435 A	06-05-2002
			MX PA01010391 A	10-11-2004
			NO 20015079 A	22-04-2002
			NZ 514734 A	28-03-2003
			RO 120576 B1	28-04-2006
			SG 101478 A1	30-01-2004
			TW 574196 B	01-02-2004
			US 2002078622 A1	27-06-2002
