

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 953 830

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 09 58937

51 Int Cl⁸ : C 07 C 51/25 (2006.01), C 07 C 45/52

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.12.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.06.11 Bulletin 11/24.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

72 Inventeur(s) : DEVAUX JEAN-FRANCOIS, FAUCO-
NET MICHEL, TLILI NABIL, HALLER PHILIPPE et
COMBET JEAN-PAUL.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 PROCÉDE DE FABRICATION D'ACROLEINE ET/OU D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE GLYCEROL.

57 La présente invention concerne la fabrication d'acroléine et d'acide acrylique bioressourcés à partir de glycérol comme matière première et s'inscrit plus particulièrement dans le cadre d'un procédé de fabrication d'acroléine et d'acide acrylique suivant lequel on effectue la réaction de déshydratation de glycérol en acroléine et on met en oeuvre une étape d'oxydation d'une phase riche en eau séparée du milieu réactionnel issu de cette réaction de déshydratation, avant son recyclage à l'étape de déshydratation du glycérol. Ce traitement d'oxydation permet d'éviter l'accumulation d'impuretés organiques au cours du procédé tout en minimisant la consommation d'eau et le rejet de flux aqueux pollués.

FR 2 953 830 - A1



Domaine de l'invention

La présente invention concerne la fabrication d'acroléine et d'acide acrylique bioressourcés à partir de glycérol comme matière première et s'inscrit plus particulièrement dans le cadre d'un procédé de fabrication d'acroléine et d'acide
5 acrylique suivant lequel on effectue la réaction de déshydratation de glycérol en acroléine et on met en oeuvre une étape d'oxydation d'une phase riche en eau séparée du milieu réactionnel issu de cette réaction de déshydratation, avant son recyclage à l'étape de déshydratation du glycérol. Ce traitement d'oxydation permet d'éviter l'accumulation d'impuretés organiques au cours du procédé tout en minimisant la
10 consommation d'eau et le rejet de flux aqueux pollués.

Technique antérieure

Le procédé de synthèse de l'acide acrylique le plus largement exploité industriellement utilise une réaction catalytique du propylène à l'aide d'un mélange
15 contenant de l'oxygène. Cette réaction est conduite généralement en phase vapeur, et le plus souvent en deux étapes : la première étape réalise l'oxydation sensiblement quantitative du propylène en un mélange riche en acroléine, dans lequel l'acide acrylique est minoritaire, puis la deuxième étape réalise l'oxydation sélective de l'acroléine en acide acrylique. Les conditions de réaction de ces deux étapes, réalisées
20 dans deux réacteurs en série ou dans les 2 zones de réaction d'un seul réacteur « single », sont différentes et nécessitent des catalyseurs adaptés à chacune des réactions.

Depuis quelques années, les industriels conduisent des travaux de recherche et de développement sur des procédés de synthèse de l'acroléine et de l'acide acrylique
25 utilisant des matières premières bioressourcées. A l'origine de ces travaux est le souci d'éviter d'utiliser à l'avenir les matières premières fossiles, tel que le propylène dont l'origine pétrolière contribue au réchauffement climatique dû à l'effet de serre. Par ailleurs, son coût ne peut à l'avenir qu'augmenter avec la diminution des réserves pétrolières mondiales.

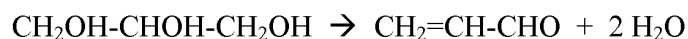
30 Parmi ces procédés alternatifs à partir de matières premières non fossiles, on peut citer les procédés utilisant comme matière première l'acide 3-hydroxypropionique obtenu par fermentation de glucose ou de mélasse provenant de la biomasse.

On peut citer également les procédés à partir de glycérol (appelé aussi glycérine), issu de la méthanolyse des huiles végétales en même temps que les esters méthyliques qui sont, eux, employés notamment comme carburants ou combustibles dans le gazole et le fioul domestique. Ce glycérol est un produit naturel qui jouit d'une aura "verte", il est disponible en grande quantité et peut être stocké et transporté sans difficulté. La méthanolyse des huiles végétales ou des graisses animales peut s'effectuer selon différents procédés bien connus, notamment en utilisant une catalyse homogène telle que la soude ou le méthylate de sodium en solution dans le méthanol, ou en utilisant une catalyse hétérogène. On pourra se reporter sur ce sujet à l'article de D. Ballerini et al. dans l'Actualité Chimique de nov-déc 2002.

Les procédés utilisant l'acide 3-hydroxypropionique comme matière première ont un inconvénient majeur du point de vue économique. Ils mettent en jeu une réaction de fermentation qui est réalisée nécessairement en condition très diluée dans l'eau. Pour obtenir l'acide acrylique, une quantité très importante d'eau doit être éliminée par distillation, au prix d'un coût énergétique très important. Par ailleurs, l'énergie dépensée pour séparer l'eau, énergie produite à partir de matière fossile, vient dégrader fortement l'avantage initial de produire l'acide acrylique à partir de cette matière première bioressourcée. On peut citer dans ce domaine la demande WO2006/092271 qui décrit un procédé de production de polymères à partir d'acide acrylique préparé par voie enzymatique, notamment à partir de carbohydrate.

Le glycérol est reconnu aujourd'hui comme matière première adaptée pour envisager la fabrication industrielle de l'acroléine et de l'acide acrylique bioressourcés.

La réaction mise en jeu pour obtenir l'acroléine à partir du glycérol est :



Cette étape est suivie d'une oxydation de l'acroléine pour obtenir l'acide acrylique.

Différents procédés de synthèse de l'acroléine à partir du glycérol sont décrits dans la littérature. On peut citer les documents FR 695931 ; US 2,558,520 ; WO 99/05085 ; US 5,387,720 ; WO 06/087083 ; WO 06/087084 ; WO 09/044081.

Dans la demande de brevet EP 1 710 227, le produit de réaction résultant de la réaction de déshydratation du glycérol en phase gaz, est soumis à une étape ultérieure d'oxydation en phase gaz pour obtenir de l'acide acrylique. Le procédé est mis en œuvre dans deux réacteurs en série, comportant chacun un catalyseur adapté à la réaction mise

en œuvre. Il est préconisé d'ajouter de l'oxygène au mélange gazeux alimentant le second réacteur, afin d'améliorer la réaction d'oxydation et obtenir l'acide acrylique avec un rendement élevé. Ce procédé en deux étapes est mis en œuvre avec du glycérol pur ou avec des solutions aqueuses comportant plus de 50 % en poids de glycérol. Il est
5 conseillé d'utiliser une solution de glycérol concentrée afin de limiter le coût énergétique lié à l'évaporation de la solution aqueuse et le coût lié au traitement des eaux résiduelles. Cependant, si la concentration en glycérol est trop élevée, il risque de se produire davantage de réactions parasites conduisant à de nombreux sous-produits, comme la formation d'éthers de glycérol, ou des réactions entre l'acroléine ou l'acide
10 acrylique produits et le glycérol. Ces sous-produits lourds ont tendance à rester sur le catalyseur de déshydratation et conduisent au cokage du catalyseur et à sa désactivation très rapide.

La demande WO 06/136336 décrit un procédé de synthèse d'acroléine et d'acide acrylique dans lequel la réaction de déshydratation est suivie d'une étape de séparation
15 en une phase riche en acroléine et une phase appauvrie en acroléine, cette dernière phase, riche en eau, étant renvoyée en amont du réacteur de déshydratation afin de diluer le glycérol et obtenir une phase aqueuse comportant moins de 10% en glycérol.

Dans cette demande WO 06/136336 qui a trait essentiellement à un procédé de déshydratation en phase liquide, la phase appauvrie en acroléine et riche en eau contient
20 aussi des composés plus lourds formés pendant la réaction de déshydratation qui ont tendance à former dans l'étape de réaction des composés lourds qui encrassent le catalyseur et provoquent sa désactivation.

La demande internationale WO 2006/092272 décrit un procédé de préparation d'acide acrylique à partir de glycérol comportant soit une étape de déshydratation du
25 glycérol en phase liquide, soit une étape de déshydratation en phase gaz. Le mélange réactionnel contenant l'acroléine obtenue à partir de la réaction de déshydratation du glycérol est mis en contact avec de l'eau dans une unité de quench avant d'être adressé au réacteur d'oxydation. En présence d'un flux important d'eau, le catalyseur d'oxydation de l'acroléine risque de perdre rapidement son efficacité et sa tenue
30 mécanique rendant la maintenance d'un tel procédé difficile. Selon la figure 5 de ce document, le mélange réactionnel issu de la déshydratation en phase liquide, est soumis à une distillation séparant, d'une part les produits légers de point d'ébullition inférieur à

celui de l'acroléine, d'autre part une fraction comportant les produits lourds de point d'ébullition supérieur à celui de l'acroléine, cette seconde fraction, riche en eau, étant renvoyée à l'étape de réaction après avoir éliminé les impuretés dans un séparateur équipé d'une membrane. Le principe d'un tel recyclage peut néanmoins conduire à
5 l'accumulation de certaines impuretés dans la boucle d'eau ainsi générée, en raison du manque de sélectivité de la membrane ou de son encrassement.

La demande WO 08/087315 décrit un procédé de préparation d'acide acrylique à partir de glycérol en deux étapes, dans lequel on met en œuvre une étape intermédiaire consistant à condenser au moins en partie l'eau et les sous-produits lourds présents dans
10 le flux issu de la première étape de déshydratation, avant d'adresser le flux au réacteur d'oxydation. Ce procédé permet l'utilisation de solutions aqueuses diluées de glycérol, produisant un effet bénéfique sur la réaction de déshydratation, tout en limitant une dégradation possible du catalyseur d'oxydation d'acroléine en présence d'une trop grande quantité d'eau. Le flux aqueux ainsi généré par l'étape de condensation est
15 envoyé, en tout ou partie, soit vers une colonne de rectification pour récupérer les produits légers éventuellement présents, soit vers une station de traitement des eaux usées présentant cependant l'inconvénient de traitements coûteux avant rejet dans le milieu naturel de quantités importantes d'effluents aqueux. Alternativement, ce flux peut être envoyé vers un oxydeur thermique où il est incinéré, ou encore une partie de
20 ce flux est recyclée pour diluer le glycérol à la concentration souhaitée, auquel cas, il peut y avoir accumulation d'impuretés dans la boucle d'eau ainsi formée et risque de cokage du catalyseur de déshydratation.

La présente invention se propose de remédier aux inconvénients que présentent les procédés de fabrication d'acide acrylique sus-mentionnés, afin d'améliorer
25 significativement le procédé de fabrication de l'acide acrylique comportant une première étape de déshydratation du glycérol en acroléine, suivie d'une étape d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique, sur les points suivants :

- réduction de la consommation d'eau tout en assurant une optimisation de la réaction de déshydratation du glycérol en présence d'eau,
- 30 - limitation de rejets aqueux pollués,
- réduction de la consommation énergétique et de la taille des équipements,

- limitation des pertes de produit tout en assurant une récupération efficace des produits de réaction,
- augmentation de la durée de cycle des catalyseurs de déshydratation et d'oxydation.

5 A cet effet, il est proposé de séparer le flux aqueux issu de la réaction de déshydratation de glycérol en une phase riche en acroléine et une phase aqueuse appauvrie en acroléine et riche en eau et sous-produits lourds, et d'envoyer ladite phase aqueuse dans un oxydeur avant d'être recyclée au moins en partie à l'étape de déshydratation, permettant ainsi de limiter la consommation d'eau et l'accumulation
10 d'impuretés organiques lourdes sur le catalyseur de déshydratation, mais également de récupérer les calories générées par l'oxydation des impuretés organiques contenues dans la phase aqueuse

Résumé de l'invention

15 La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'acroléine à partir de glycérol comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) on soumet du glycérol à une réaction de déshydratation pour obtenir un flux aqueux contenant de l'acroléine,
- b) on sépare le flux issu de l'étape a) en une phase riche en acroléine et une phase
20 aqueuse appauvrie en acroléine,
- c) on recycle tout ou partie de la phase aqueuse appauvrie en acroléine à l'étape a), caractérisé en ce que l'on met en œuvre une étape d'oxydation en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène sur ladite phase aqueuse appauvrie en acroléine avant d'être recyclée à l'étape a).

25 L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de glycérol comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) on soumet du glycérol à une réaction de déshydratation pour obtenir un flux aqueux contenant de l'acroléine,
- b) on sépare le flux issu de l'étape a) en une phase riche en acroléine et une phase
30 aqueuse appauvrie en acroléine,
- c) on recycle tout ou partie de la phase aqueuse appauvrie en acroléine à l'étape a),

d) on soumet la phase riche en acroléine à une réaction d'oxydation catalytique pour obtenir un flux contenant de l'acide acrylique,

e) on soumet le flux issu de l'étape d) à un ou plusieurs traitements de purification, et l'on récupère l'acide acrylique purifié,

- 5 caractérisé en ce que l'on met en œuvre une étape d'oxydation en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène sur ladite phase aqueuse appauvrie en acroléine avant d'être recyclée à l'étape a).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit et des exemples de réalisation non limitatifs de
10 l'invention, en référence aux figures annexées qui représentent :

Figure 1 : schéma de principe du procédé de fabrication d'acroléine selon l'invention.

Figure 2 : schéma de principe du procédé de fabrication d'acide acrylique selon l'invention.

- 15 Figure 3 : schéma détaillé d'un mode de réalisation préféré du procédé de fabrication d'acroléine selon l'invention.

Figure 4 : schéma détaillé des étapes d) et e) du procédé de fabrication d'acide acrylique selon l'invention.

- 20 Figure 5 : schéma détaillé d'un mode de réalisation préféré du procédé de fabrication d'acide acrylique selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

Fabrication de l'acroléine

- En référence à la Figure 1, pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, on utilise généralement pour alimenter le réacteur (B) de l'étape a) de déshydratation de
25 glycérol, un flux (5) contenant le glycérol et de l'eau, avec un ratio massique eau/glycérol pouvant varier dans de larges mesures, par exemple entre 0,04 / 1 et 9 / 1, et de préférence entre 0,7 / 1 et 5 / 1. Le flux (5) peut également contenir de l'oxygène, de l'azote et du CO₂. Ce flux (5) est avantageusement obtenu lors d'une étape de mélange (A) d'un flux (1) riche en glycérol et d'une phase (3) riche en eau recyclée et
30 pouvant contenir de l'azote, oxygène et du CO₂. Le flux (1) peut être par exemple du glycérol brut commercial (glycérine), c'est-à-dire contenant typiquement 80-90% de glycérol, 1 à 10% de sels, 1 à 4% de matières organiques non glycérolineuses dont le

méthanol, et 3 à 15% d'eau. Avantageusement, on utilise du glycérol dessalé, qui peut être obtenu à partir de glycérol brut par tout moyen connu de l'homme de l'art, comme une distillation sous pression réduite ou un flash sous pression réduite ou une séparation utilisant des résines échangeuses d'ion tel que décrit par exemple dans la demande
5 EP1978009. On peut aussi partir de glycérine sans sel obtenue par des procédés de transestérification d'huiles catalysés par des catalyseurs hétérogènes. On peut aussi utiliser de la glycérine raffinée d'une pureté supérieure à 98%, 99% ou 99,5%. On peut aussi utiliser une solution aqueuse contenant de 20% à 99%, de préférence de 30% à 80% en poids de glycérol.

10 La réaction de déshydratation, étape a), qui est une réaction équilibrée mais favorisée par un niveau de température élevée, est effectuée en général en phase gaz dans le réacteur (B) en présence d'un catalyseur à une température allant de 150°C à 500°C, de préférence comprise entre 250°C et 350°C et une pression comprise entre 10^5 et 5.10^5 Pa (1 et 5 bars). Elle peut également être conduite en phase liquide, dans ce cas
15 la température est comprise entre 150°C et 350°C sous une pression allant de 5.10^5 à 100.10^5 Pa. De préférence, on effectue cette première étape en phase gaz.

On peut aussi l'effectuer en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène comme décrit dans les demandes WO 06/087083 et WO 06/114506. Dans ce cas, la quantité d'oxygène est choisie de façon à être en dehors du domaine
20 d'inflammabilité en tout point de l'installation. Le rapport molaire entre l'oxygène moléculaire et le glycérol est généralement de l'ordre de 0,1 à 1,5, de préférence de 0,3 à 1,0.

La réaction de déshydratation peut aussi être mise en œuvre dans un milieu réactionnel comportant une phase gazeuse contenant de 1 et 3 000 ppm d'un composé
25 acide au sens de la classification de Pearson choisi par exemple parmi SO_3 , SO_2 , NO_2 , la réaction de déshydratation étant conduite soit en phase gaz soit en phase liquide.

La réaction de déshydratation du glycérol est généralement effectuée sur des catalyseurs solides acides. Les catalyseurs qui conviennent sont des matériaux
30 homogènes ou multiphasés, insolubles dans le milieu réactionnel qui ont une acidité de Hammett, notée H_0 inférieure à +2. Comme indiqué dans le brevet US 5,387,720 qui fait référence à l'article de K. Tanabe et al dans "Studies in Surface Science and

Catalysis", Vol 51, 1989, chap 1 et 2, l'acidité de Hammett est déterminée par titration amine à l'aide d'indicateurs ou par adsorption d'une base en phase gazeuse.

Ces catalyseurs peuvent être choisis parmi des matériaux siliceux naturels ou de synthèse ou les zéolithes acides ; des supports minéraux, tels que des oxydes, recouverts
5 par des acides inorganiques, mono, di, tri ou polyacides ; des oxydes ou oxydes mixtes ou encore des hétéropolyacides ou sels d'hétéropolyacides.

Ces catalyseurs pourront en particulier être constitués par un sel d'hétéropolyacide dans lequel des protons dudit hétéropolyacide sont échangés avec au moins un cation choisi parmi les éléments appartenant aux Groupes I à XVI de la
10 Classification Périodique des Eléments, ces sels d'hétéropolyacide contenant au moins un élément choisi parmi le groupe comprenant W, Mo et V.

Parmi les oxydes mixtes, on peut citer particulièrement ceux à base de fer et de phosphore et ceux à base de césium, phosphore et tungstène.

Les catalyseurs sont notamment choisis parmi les zéolithes, les composites
15 Nafion® (à base d'acide sulfonique de polymères fluorés), les alumines chlorées, les acides et sels d'acides phosphotungstiques et/ou silicotungstiques, et différents solides de type oxydes métalliques tels que oxyde de tantale Ta_2O_5 , oxyde de niobium Nb_2O_5 , alumine Al_2O_3 , oxyde de titane TiO_2 , zircon ZrO_2 , oxyde d'étain SnO_2 , silice SiO_2 ou silico-aluminate $SiO_2-Al_2O_3$, imprégnés de fonctions acides telles que borate BO_3 ,
20 sulfate SO_4 , tungstate WO_3 , phosphate PO_4 , silicate SiO_2 , ou molybdate MoO_3 ou un mélange de ces composés.

Les catalyseurs précédents peuvent comprendre en plus un promoteur tel que Au, Ag, Cu, Pt, Rh, Pd, Ru, Sm, Ce, Yt, Sc, La, Zn, Mg, Fe, Co, Ni, or montmorillonite.

Les catalyseurs préférés sont les zircons phosphatées, les zircons tungstées, les
25 zircons silicées, les oxydes de titane ou d'étain imprégnés de tungstate ou phosphotungstate ou silicotungstate, les alumines ou silices phosphatées, les hétéropolyacides ou sels d'hétéropolyacides, les phosphates de fer et les phosphates de fer comprenant un promoteur.

On peut aussi effectuer la réaction de déshydratation du glycérol en présence
30 d'une quantité d'hydrogène allant de 0,1 à 10% en volume par rapport au mélange réactionnel, et dans ce cas en présence d'un catalyseur choisi parmi ceux décrit dans la demande US 2008/018319.

Le réacteur (B) utilisé peut fonctionner en lit fixe, en lit mobile, en lit fluidisé ou en lit fluidisé circulant, ou dans une configuration en modules (plaques ou paniers). La durée de contact exprimée en secondes est le rapport entre le volume du lit de catalyseur et le volume des réactifs gazeux envoyés par seconde. Les conditions moyennes de

5 température et de pression existant dans un lit peuvent varier selon la nature du catalyseur, la nature du lit catalytique et la dimension du catalyseur. En général, la durée de contact est de 0,1 à 20 secondes et de préférence de 0,3 à 15 secondes.

A l'issue de l'étape a), on obtient un flux aqueux (6), pouvant être liquide ou gazeux, contenant l'acroléine recherchée, de l'eau, du glycérol n'ayant pas réagi, et des

10 sous-produits tels que hydroxypropanone, propanaldéhyde, acétaldéhyde, formaldéhyde, acide acrylique, acide propionique, acide acétique, acide formique, acétone, phénol, des produits d'addition de l'acroléine sur le glycérol, des produits de polycondensation du glycérol, des éthers de glycérol cycliques, ainsi que des composés légers tels que azote, oxygène, monoxyde et dioxyde de carbone. Certains de ces

15 produits sont des composés lourds, d'autres sont des composés légers condensables. Pour d'autres, il s'agit de composés légers incondensables dans les conditions de températures et de pression habituellement mises en œuvre.

Le flux (6) a une teneur en eau importante due à la charge de glycérol (solution aqueuse) et à la réaction elle-même (déshydratation). L'étape b) dans le procédé selon

20 l'invention consiste à séparer ce flux (6) en une phase (9) enrichie en acroléine et une phase (10) riche en eau et appauvrie en acroléine. Cette étape b), telle que la condensation partielle de l'eau décrite par exemple dans la demande de brevet WO 08/087315 au nom de la Société Déposante, ou telle que la séparation décrite dans la demande WO 2006/136336, a pour but d'éliminer la majeure partie de l'eau présente et

25 les sous-produits lourds avant d'envoyer le flux contenant l'acroléine vers une étape de purification dans un procédé de fabrication d'acroléine ou à l'étape d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique dans un procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de glycérol en deux étapes. Cette condensation partielle de l'eau permet ainsi d'éviter une dégradation du catalyseur de 2^{ème} étage d'oxydation de l'acroléine en acide

30 acrylique, et d'éviter lors des étapes ultérieures l'élimination de grandes quantités d'eau, qui risque d'être coûteuse et d'entraîner des pertes en acide acrylique. En outre, elle

permet d'éliminer une partie des impuretés « lourdes » formées lors de la déshydratation du glycérol.

Cette étape b) est réalisée sur une unité de séparation (D). Dans le cas où l'étape a) a été réalisée en phase gaz, l'unité de séparation (D) est une installation de condensation qui peut être une colonne d'absorption couplée ou non à un évaporateur, un échangeur de chaleur, un condenseur, un déflegmateur, ainsi que tout appareillage bien connu de l'homme de l'art permettant de réaliser une condensation partielle d'un flux aqueux. Elle est conduite dans des conditions telles que 20% à 95%, de préférence 40% à 90% de l'eau présente dans le flux (6) est éliminée dans le flux (10) liquide. Le flux gazeux (9) contient généralement plus de 80% et de préférence plus de 90% de l'acroléine initialement contenue dans le flux (6). Ce résultat est obtenu en abaissant la température à une température de 60 à 120°C.

Dans le cas où l'étape a) a été réalisée en phase liquide sous pression, l'étape b) peut être réalisée par une détente à une pression de 1 à 4 bars éventuellement couplée à un échangeur de chaleur et une installation de séparation gaz liquide qui peut être un ballon de flash, une colonne à distiller ou tout autre dispositif connu de l'homme de l'art. On récupère un flux liquide (10) qui contient 20% à 95%, de préférence 40% à 90% de l'eau présente dans le flux (6) et un flux gazeux (9) qui contient plus de 80% et de préférence plus de 90% de l'acroléine initialement contenue dans le flux (6).

La phase condensée (10) ainsi générée contient généralement de 90% à 99% d'eau, le reste représentant de l'acroléine et des impuretés telles que acide acrylique, glycérol, acide acétique, hydroxypropanone, acide propionique, et autres composés organiques lourds.

Un des objets du procédé de l'invention est d'obtenir une phase aqueuse riche en eau et appauvrie en acroléine (10) qui soit recyclable au moins en partie à l'étape de réaction sous forme de flux (3), exempte d'impuretés lourdes néfastes pour le catalyseur de déshydratation.

Selon le procédé de l'invention, la phase aqueuse (10) est soumise à une étape d'oxydation (J) en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène (13), conduisant à un flux (15) comprenant essentiellement de l'eau, de l'oxygène et du CO₂ résultant de la dégradation ultime des composés organiques et éventuellement de l'azote. Ce flux (15), tout ou en partie, peut alors être avantageusement recyclé à l'étape

a) de déshydratation du glycérol, sans risque d'accumulation d'impuretés sur le catalyseur de déshydratation ; il permet notamment d'ajuster la teneur en eau du flux (5) contenant le glycérol qui va alimenter le réacteur de déshydratation (B). De préférence une partie (18) du flux (15) est éliminée du procédé. Le flux (18) comprend
5 notamment une partie de l'eau générée par les réactions de déshydratation et d'oxydation des matières organiques et le CO₂ générée par l'oxydation des matières organiques. Dans la mesure où ce flux ne contient pas de polluant, il peut être rejeté dans le milieu naturel. De plus, l'énergie contenue dans le flux de sortie de l'oxydeur (J) sous forme de flux (3) recyclé à l'étape de déshydratation a) peut servir à préchauffer la
10 solution de glycérol dans l'étape de mélange (A) avant d'envoyer le flux réactif dans le réacteur de déshydratation (B). Dans le cas où l'étape de déshydratation a) est effectuée en phase gaz, l'énergie contenue dans le flux de sortie de l'oxydeur (J) sous forme de flux (3) peut servir à vaporiser la solution de glycérol dans l'étape de mélange (A) avant d'envoyer le flux réactif dans le réacteur de déshydratation (B).

15 L'étape d'oxydation (J) consistant à transformer les impuretés présentes dans le flux (10) à l'état de CO₂ et H₂O peut être conduite de différentes manières :

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on conduit une oxydation thermique en phase gaz en présence d'oxygène à une température supérieure à 700°C, dans un système d'oxydation thermique (oxydeur), constitué habituellement d'une
20 chambre de combustion munie d'un brûleur alimenté par du gaz naturel, propane, fioul ou autre combustible et d'un échangeur primaire permettant de préchauffer l'effluent à traiter en utilisant l'énergie contenue dans les fumées sortant de la chambre de combustion. Le flux est introduit dans la chambre de combustion où la température est maintenue à une température supérieure à la température d'autoinflammation des
25 impuretés à oxyder, généralement à plus de 700°C, de préférence à plus de 750°C avec appoint éventuel de combustible tel que du gaz naturel, propane ou du fioul léger, moyen ou lourd, de façon à entretenir la combustion si la concentration en composés organiques n'est pas suffisante. L'oxygène nécessaire à la réaction est apporté par de l'oxygène pur, de l'air enrichi en oxygène ou de l'air. L'oxygène et le flux à traiter
30 devant constituer un mélange le plus homogène possible, il est préférable d'ajouter l'oxygène en amont du réacteur d'oxydation. Le temps de séjour des gaz à la température requise est typiquement de l'ordre de 0,6 à 2 secondes.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, on conduit une oxydation en phase gaz en présence d'oxygène à une température allant de 200°C à 500°C en présence d'un catalyseur. Comme catalyseurs d'oxydation, on utilisera typiquement des catalyseurs solides constitués d'une espèce active déposée sur un support inorganique, par exemple de l'alumine ou de la silice ou un support métallo-céramique. Les espèces actives sont à base de métaux précieux (platine, palladium ou rhodium, ou une combinaison de ces métaux) ou bien d'oxydes métalliques à base de chrome, fer, molybdène, tungstène, manganèse, cobalt, cuivre ou nickel. Les catalyseurs peuvent se présenter sous forme de billes, pastilles, granulés, extrudés, briques ou monolithes. On respectera typiquement des vitesses spatiales de l'ordre de 10000 à 50000 h⁻¹ (rapport débit de gaz / volume de catalyseur). Selon ce mode d'oxydation, il est possible également d'ajouter un combustible tel que du gaz naturel ou du fioul léger, moyen ou lourd, de façon à entretenir la combustion si la concentration en composés organiques n'est pas suffisante.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, on conduit une oxydation en voie humide (oxydation sous-critique) ou une oxydation supercritique, à une température supérieure à 150°C et une pression supérieure à 5 bars. L'oxydation en voie humide est réalisée à des températures comprises entre 150°C et 330°C et des pressions de 5 à 150 bars. Le temps de séjour dans le réacteur est typiquement de 30 minutes à 3 heures. Avantagusement on utilisera un catalyseur hétérogène à base d'oxydes métalliques ou d'oxydes mixtes à surface spécifique de 10 à 1000 m²/g contenant un composé actif dispersé tel Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Mn, Co. La vitesse spatiale (débit à traiter divisé par volume de catalyseur) est typiquement comprise entre 0,5 et 10 h⁻¹. De l'oxygène, de l'air enrichi en oxygène ou de l'air est injecté dans le réacteur ou en amont du réacteur. L'oxydation supercritique, quant à elle, est réalisée à une température supérieure à 374 °C et une pression supérieure à 221 bars.

Selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, on conduit l'oxydation en phase liquide utilisant du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone, ou la combinaison de ces deux réactifs. Ces réactifs peuvent être activés par exemple par l'utilisation de rayonnement UV ou par l'utilisation de catalyseurs tels les sels de fer II.

Dans tous les modes de réalisation de l'invention, on obtient un flux (3) qui peut être avantagusement recyclé totalement ou en partie à l'étape a) de déshydratation du

glycérol, sans risque d'accumulation d'impuretés sur le catalyseur de déshydratation ; ce flux (3) permet notamment d'ajuster la teneur en eau du flux (5) contenant le glycérol qui va alimenter le réacteur de déshydratation (B).

Dans tous les cas, l'énergie contenue dans le flux de sortie de l'oxydeur est
5 avantageusement utilisée au moins en partie pour préchauffer le flux d'entrée de l'oxydeur. Elle peut aussi être utilisée pour préchauffer les flux de matière qui entrent dans la première étape de réaction, tel que le glycérol, l'eau et les gaz inertes, ce qui est particulièrement avantageux dans le cas où la réaction de déshydratation est effectuée en phase gaz qui nécessite la vaporisation de l'eau, chère en terme énergétique. En effet,
10 les calories générées par l'oxydation des impuretés se retrouvent dans le flux de sortie et sont utilisées pour vaporiser en partie l'eau contenue dans le flux (10) (via un échangeur croisé), laquelle eau vaporisée est en majorité renvoyée vers le réacteur (B) et est déjà sous forme de vapeur.

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention (non représenté sur la
15 figure 1), la phase (9) enrichie en acroléine, qui est débarrassée des sous-produits lourds et de l'essentiel de l'eau, provenant de l'étape b) de séparation du flux issu de l'étape de déshydratation a), est soumise à un traitement de purification comprenant des étapes d'absorption/distillation, telles que celles décrites par exemple pour le flux d'acroléine produit par oxydation du propylène dans le document Techniques de
20 l'Ingénieur, Traité des Procédés, J 6 100 1-4.

La purification du flux (9) contenant l'acroléine, après refroidissement par un ou plusieurs échangeurs de chaleur, comprend en général une absorption dans de l'eau ou un flux aqueux recyclé pour laisser partir en tête les incondensables et récupérer en pied une solution aqueuse d'acroléine diluée.

25 Cette absorption peut être réalisée dans une colonne à garnissage ou à plateau, de préférence à contre-courant. Avantageusement, on élimine en tête de la colonne les composés légers incondensables, tels que azote, oxygène, monoxyde et dioxyde de carbone.

La solution aqueuse d'acroléine est ensuite séparée par distillation. Pour cela, on
30 peut utiliser un enchaînement de colonnes à distiller, comme décrit par exemple dans le brevet US 3,433,840 ou une seule colonne comme décrit par exemple dans les documents EP1300384 ou EP1474374. Cette distillation permet de récupérer, d'une part

un flux constitué majoritairement d'eau dont la majeure partie est généralement recyclée à l'étape d'absorption, et d'autre part un flux gazeux ou liquide contenant une teneur massique en acroléine supérieure à 80% et de préférence > 94% et une teneur massique en eau inférieure à 15% par rapport à l'acroléine et de préférence < 5%.

5 La purification du flux (9) contenant l'acroléine peut aussi être réalisée simplement par distillation sans absorption préalable dans l'eau. Cette alternative est avantageusement mise en œuvre lorsque le flux (9) contient peu de gaz incondensables.

Le flux d'acroléine, liquide ou gazeux, obtenu à l'issue des étapes de purification du flux (9), peut alors être utilisé pour préparer du méthylmercaptopropionaldéhyde
10 (MMP) par réaction avec du méthyl mercaptan en présence d'un catalyseur. La réaction du MMP, éventuellement purifié, avec de l'acide cyanhydrique ou du cyanure de sodium effectuée selon les synthèses de Bücherer ou de Strecker bien connues de l'homme du métier, conduit alors, soit à la méthionine, soit à l'hydroxyanalogue de la méthionine, après transformation du produit de réaction, comme décrit dans le
15 document Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés, J 6 410-1 à 9.

La figure 3 représente un schéma détaillé d'un mode de réalisation préféré du procédé de fabrication d'acroléine selon l'invention, la réaction de déshydratation du glycérol étant réalisée en phase gaz.

20 Le flux gazeux (5) alimentant le réacteur de déshydratation (B) est obtenu dans la chambre de mélange (A) dans laquelle s'effectue la vaporisation du glycérol à l'aide de gaz chauds issus du recyclage (3) de la phase aqueuse après le traitement d'oxydation effectué dans l'oxydeur (J), ainsi qu'éventuellement du recyclage (2) d'un flux gazeux contenant majoritairement du CO₂ issu de l'oxydeur (J). Le flux (1) de glycérol sous
25 forme liquide, éventuellement préchauffé à une température de l'ordre de 100°C à 200°C peut être injecté dans cette chambre dans une veine gazeuse à co-courant ou à contre-courant via des buses de pulvérisation ou d'atomisation qui permettent de former de fines gouttelettes au contact du flux (3) recyclé comprenant essentiellement de l'eau, de l'oxygène et du CO₂ et éventuellement de l'azote, ce flux étant sous forme gazeuse
30 après le traitement d'oxydation thermique en phase gaz, ou après une phase d'évaporation dans le cas d'une oxydation thermique en phase liquide (non représenté). Les buses de pulvérisation permettent de disperser le flux de glycérol liquide sous forme

de fines gouttelettes en jouant sur des effets mécaniques (taille et forme d'orifice de la buse, débit, pression). Les buses d'atomisation comprennent en plus l'injection d'un gaz dans la buse, comme par exemple le flux (2), et permettent généralement d'atteindre des tailles de gouttelettes inférieures à celles obtenues avec des buses de pulvérisation. Ces systèmes permettent de former des gouttelettes de taille inférieure au mm, et de préférence inférieure à 300 μm . Plus la taille des gouttelettes est fine, plus l'évaporation du flux (1) est rapide. Dans le schéma de la figure (3) l'énergie nécessaire à préchauffer le flux (5) entrant dans le réacteur est apportée par les flux (3) et (2) surchauffés. Alternativement un échangeur de chaleur pourrait être placé entre l'unité de mélange (A) et le réacteur (B).

Un apport d'oxygène, d'air ou d'un gaz contenant de l'oxygène favorisant la réaction de déshydratation est effectué en (4).

Le flux réactionnel gazeux (6) à la sortie du réacteur peut être refroidi dans un échangeur (C) à une température comprise entre 70°C et 200°C et de préférence entre 110°C et 180°C avant d'entrer dans une colonne de condensation (D), équipée d'un condenseur (E) qui permet de séparer une phase liquide (8) contenant majoritairement de l'eau et de l'acroléine qui est recyclée dans la colonne (D), et le flux gazeux (9) contenant l'acroléine produite. Généralement ce flux (9) contient de l'eau dans un ratio massique acroléine / eau allant de 1/0,02 à 1/3 et de préférence 1/0,5 à 1/2, mais aussi les sous-produits légers, tels que acétaldéhyde, propanaldéhyde, acétone et éventuellement O₂ et des gaz inertes CO et CO₂. De façon à épuiser en acroléine le flux liquide (10) sortant en pied de la colonne (D), celle-ci peut être alimentée en pied par un flux gazeux (7) contenant majoritairement du CO₂ issu de l'oxydeur (J) et dont le rôle est de stripper l'acroléine. D'autres flux gazeux pourraient convenir tel que de l'azote, de la vapeur ou un autre flux recyclé de l'installation. Alternativement l'épuisement de l'acroléine peut être réalisé par rebouillage en pied de la colonne (D) ou par l'adjonction d'une colonne de stripping alimentée en tête par le flux liquide (10) et en pied par un flux gazeux comme décrit précédemment.

Le flux liquide (10) sortant en pied de la colonne d'absorption, auquel on a ajouté éventuellement un flux aqueux (11) pouvant contenir du glycérol et du méthanol provenant de la purification de la matière première glycérine, est vaporisé dans les échangeurs (G) et (H) puis envoyé dans l'oxydeur (J) sous forme de gaz.

Alternativement seule une partie de ce flux aqueux est vaporisée,-la partie comportant la majorité de l'eau et des légers-, puis envoyée sous forme gazeuse dans l'oxydeur (J). Le résidu liquide de vaporisation, concentré en organiques plus lourds que l'eau est, soit injecté sous forme liquide dans l'oxydeur (J), soit éliminé du procédé.

5 La température d'entrée de l'oxydeur (J) sera choisie pour permettre une bonne combustion des matières organiques, généralement de 200°C à 500°C dans le cas d'une oxydation catalytique en phase gaz et 600°C à 1200°C dans le cas d'une oxydation thermique. Un apport d'oxygène ou d'air ou d'air enrichi en oxygène nécessaire à l'oxydation thermique est réalisé en (13). Dans la boucle, il est possible d'incorporer un
10 flux gazeux (12) contenant des impuretés organiques permettant ainsi d'incinérer des effluents gazeux issus par exemple de l'unité de purification de l'acide acrylique en aval du procédé de fabrication d'acroléine. L'échangeur (H) permet de récupérer l'énergie provenant des fumées (15) en sortie de l'oxydeur pour préchauffer le flux (14) à l'entrée de l'oxydeur. En sortie de l'oxydeur, le flux gazeux (16) est au moins partiellement
15 recyclé à l'étape de déshydratation (flux (3)), le flux restant (17) étant purgé d'une partie de l'eau liquide (18) via un échangeur (K) et recyclé soit sous forme de flux gazeux (7) en pied de la colonne d'absorption (D), soit sous forme de flux gazeux (2) à l'entrée de la phase de mélange (A), comme décrit précédemment, une purge de gaz pouvant être effectuée en (20).

20

Fabrication de l'acide acrylique

En référence à la figure 2, pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, la phase (9) enrichie en acroléine et débarrassée des sous-produits lourds et de l'essentiel de l'eau, provenant de l'étape b) de séparation du flux issu de l'étape de déshydratation
25 a), est soumise à une réaction d'oxydation catalytique d) dans un réacteur (M) pour obtenir un flux (22) contenant l'acide acrylique recherché. Ce flux est ensuite soumis dans une étape e) à un ou plusieurs traitements de purification (O) permettant de récupérer de l'acide acrylique purifié (25).

La réaction d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique s'effectue en présence
30 d'oxygène moléculaire ou d'un mélange contenant de l'oxygène moléculaire, à une température allant de 200°C à 350°C, de préférence de 250°C à 320°C, et sous une pression allant de 1 à 5 bars en présence d'un catalyseur d'oxydation. Comme

catalyseur d'oxydation, on utilise tous types de catalyseurs bien connus de l'homme de l'art pour cette réaction. Généralement sont utilisés des solides contenant au moins un élément choisi dans la liste Mo, V, W, Re, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Sb, Bi, Pt, Pd, Ru, Rh, présent sous la forme métallique ou sous forme d'oxyde, de sulfate ou de phosphate. En particulier, sont utilisées les formulations contenant Mo et/ou V et/ou W et/ou Cu et/ou Sb et/ou Fe comme constituants principaux.

Le réacteur d'oxydation (M) peut fonctionner en lit fixe, en lit fluidisé ou en lit fluidisé circulant. Il est possible aussi d'utiliser un échangeur à plaques avec un agencement modulaire du catalyseur tel que décrit dans les documents EP 995491, EP 1147807 ou US 2005/0020851.

Le mélange gazeux (22) issu de la réaction d'oxydation est constitué, en dehors de l'acide acrylique de différents composés tels que :

- des composés légers incondensables dans les conditions de températures et de pression habituellement mises en œuvre : N₂, O₂ non converti, CO et CO₂ formés en faible quantité par oxydation ultime ou tournant en rond, par recyclage, dans le procédé,
- de composés légers condensables : en particulier l'eau résiduelle de l'étape précédente, générée par la réaction de déshydratation ou présente comme diluant, l'acroléine non convertie, des aldéhydes légers, comme le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, l'acide formique et l'acide acétique et l'acide propionique.
- des composés lourds résiduels de l'étape précédente: furfuraldéhyde, benzaldéhyde, acide et anhydride maléique, acide benzoïque, phénol, protoanémone.

Pour obtenir de l'acide acrylique répondant à une certaine qualité technique, il est nécessaire de soumettre ce mélange (22) à un train de purification, représenté en partie par exemple sur la figure 4 :

La première étape de cette phase de purification consiste en une extraction de l'acide acrylique par absorption à contre-courant. Pour cela, on introduit le mélange gazeux (22), éventuellement après refroidissement dans un échangeur (N) en pied d'une colonne d'absorption (P) où il rencontre à contre-courant un solvant (23) introduit en tête de colonne, généralement de l'eau. Les composés légers incondensables dans les conditions de température et de pression habituellement mises en œuvre (respectivement plus de 50°C et moins de 2.10⁵ Pa) sont éliminés en tête de cette colonne d'absorption dans un flux (29). Le solvant (23) mis en œuvre dans cette colonne

est l'eau. L'eau pourrait être remplacée par un solvant hydrophobe à haut point d'ébullition, comme il est décrit par exemple dans les brevets de FR 2.146.386 ou US 5.426.221, ainsi que dans le brevet FR 96.14397. L'eau utilisée comme solvant absorbant peut être apportée par une source extérieure au procédé, mais peut être constituée pour partie ou totalement par de l'eau issue du recyclage d'une phase aqueuse dans le procédé, par exemple l'eau séparée dans l'unité de séparation (D), ou l'eau récupérée à partir du flux de tête d'une colonne de séchage azéotropique éventuellement présente dans le train de purification. Selon une variante, il n'est pas ajouté d'eau dans la colonne d'absorption. Les conditions opérationnelles de cette étape d'absorption sont les suivantes :

Le mélange réactionnel gazeux est introduit en pied de colonne à une température comprise entre 130°C et 250°C. L'eau est introduite en tête de colonne à une température comprise entre 10°C et 60°C. Les quantités respectives d'eau et de mélange réactionnel gazeux sont telles que le ratio massique eau/ acide acrylique est compris entre 1/1 et 1/4. L'opération est conduite à la pression atmosphérique.

La colonne d'absorption (P) peut être couplée avec une colonne de distillation des composés très légers, essentiellement l'acroléine non convertie à l'issue de la réaction, présente en faible concentration dans la solution aqueuse d'acide acrylique récupérée en pied de colonne d'absorption. Cette colonne de distillation (Q), fonctionnant sous une pression de $6 \cdot 10^3$ à $7 \cdot 10^4$ Pa, est alimentée en tête par le flux (24) de pied de colonne d'absorption précédente, et permet d'éliminer en tête un flux (26) d'acide acrylique enrichi en acroléine, qui est recyclé au moins partiellement, via un condenseur, sous forme d'un flux liquide (27) en partie inférieure de la colonne d'absorption, pour une élimination finale en tête de cette même colonne, le flux gazeux restant (28) étant recomprimé dans un compresseur (S) et envoyé éventuellement dans l'oxydeur présent dans le procédé de fabrication d'acroléine. On obtient ainsi à l'issue de ces étapes de purification un mélange aqueux (25) d'acide acrylique dans l'eau (ratio massique 1/1 à 4/1) débarrassé de l'essentiel de l'acroléine non convertie, que l'on nomme "acide acrylique brut".

Selon la qualité recherchée pour l'acide acrylique, ce mélange sera soumis à des traitements complémentaires, décrits dans de nombreux brevets, notamment à une étape de déshydratation qui est réalisée en présence d'un solvant de l'acide acrylique non

miscible à l'eau. Cette étape de déshydratation peut être réalisée par distillation azéotropique du mélange solvant, eau, acide acrylique qui permet de sortir en tête de distillation l'azéotrope solvant / eau. L'acide acrylique récupéré en pied subit ensuite une distillation des composés légers (étêtage) et séparation des composés lourds (équeutage). On obtient alors une qualité d'acide acrylique dénommée « technique », qui peut ensuite subir une purification ultérieure, par exemple par cristallisation fractionnée pour donner un grade glacial.

Optimisation énergétique du procédé selon l'invention

10 Dans le procédé selon l'invention, sont présents des flux à l'état liquide ou à l'état gazeux, des flux gazeux à des températures élevées qui nécessitent d'être refroidis et condensés, des flux liquides qui nécessitent d'être vaporisés. L'utilisation de systèmes à compression, notamment les pompes à chaleur, permet de minimiser les calories perdues en permettant de transférer de la chaleur du milieu le plus froid vers le milieu le plus chaud. Une pompe à chaleur est un dispositif thermodynamique dont le fonctionnement est basé sur le principe de cycle à compression de fluides frigorigènes. Lorsque le fluide est comprimé et passe de l'état gazeux à l'état liquide, il se produit un phénomène exothermique (condensation) qui produit de la chaleur. A l'inverse, si on détend le fluide en le faisant passer de l'état liquide à l'état gazeux, il se produit un phénomène endothermique (évaporation) qui permet d'absorber de la chaleur et de refroidir. Tout repose sur le changement d'état utilisé en circuit fermé.

Dans le procédé de l'invention, on utilise avantageusement une pompe à chaleur pour récupérer l'énergie de condensation de l'eau du flux réactionnel (6) à la sortie du réacteur de déshydratation et pour vaporiser la phase aqueuse appauvrie en acroléine séparée de la phase enrichie en acroléine lors de l'étape b). La pompe à chaleur pourra fonctionner avec de l'eau ou avec tout fluide frigorigène adapté connu de l'homme de l'art, tel que par exemple le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ou le 1,1,1,3,3-pentafluoropentane, ou une composition comprenant au moins une hydrochlorooléfine tel que le 1-chloro,3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro,3,3,3-trifluoropropène, ou une composition comprenant en poids de 1 à 50% de méthyltétrahydrofurane et de 5 à 99% de nonafluorobutyl alkyl éther de formule C_4F_9OR , R comportant de 1 à 4 atomes de carbone, telle que décrite dans la demande de brevet FR 2 928 648 .

Dans le cas où la réaction de déshydratation est réalisée en phase gaz, le flux (6) sort du réacteur sous forme d'un mélange gazeux à une température allant de 150°C à 550°C et de préférence entre 250°C et 400°C. Ce flux est refroidi grâce à un premier échangeur de chaleur pour l'amener à une température allant de 150°C à 200°C.

5 Généralement, cet échangeur permet de récupérer de l'énergie en produisant de la vapeur basse pression. Un deuxième échangeur permet de refroidir ce flux à une température allant de 70°C à 120°C et de préférence de 90°C à 110°C afin d'alimenter la colonne d'absorption (D), d'où il sort en pied la phase appauvrie en acroléine (10), liquide, séparée de la phase gazeuse enrichie en acroléine (9). Ce flux liquide (10) est
10 vaporisé à une pression supérieure de 0,1 à 3 bars à la pression d'entrée du réacteur de déshydratation grâce à un troisième échangeur de chaleur à une température allant de 110°C à 200°C et de préférence de 130°C à 160°C, pour obtenir une phase gazeuse pouvant être mélangée à de l'oxygène, puis portée à plus haute température pour être injectée dans l'oxydeur thermique.

15 La pompe de chaleur fonctionnant avec un fluide frigorigène pouvant être de l'eau ou tout autre fluide frigorigène est installée sur le deuxième et troisième échangeurs précités. Un flux liquide est vaporisé dans le premier échangeur, puis comprimé dans un compresseur à une pression comprise entre 2 et 30 bars et de préférence 2 à 8 bars et une température de 110°C à 200°C. Le flux obtenu est condensé dans le second
20 échangeur de chaleur puis détendu et refroidi pour redonner le flux liquide, formant ainsi une boucle entre les deux échangeurs.

L'utilisation d'une telle pompe à chaleur est décrite plus précisément dans l'exemple 3, en référence à la figure 5 sur laquelle est représentée en pointillés la pompe à chaleur.

25 Dans une autre configuration représentée sur la figure 3 et dans le cas où la réaction est réalisée en phase gaz, le flux (6) sortant du réacteur de déshydratation est refroidi par un premier échangeur (C) à une température allant de 130°C à 200°C et de préférence 150°C à 180°C, puis injecté directement dans la colonne de condensation (D). L'équilibre thermique de la colonne (D) qui permet de sortir en pied la phase
30 appauvrie en acroléine (10), liquide, et en tête la phase gazeuse enrichie en acroléine (9) est assuré par l'échangeur de refroidissement (E) qui fonctionne à une température allant de 50°C à 100°C et de préférence 60°C à 90°C. Le flux liquide (10) est vaporisé à

une pression supérieure de 0,1 à 3 bars à la pression d'entrée du réacteur de déshydratation grâce à l'échangeur de chaleur (G) à une température allant de 120°C à 200°C et de préférence de 130°C à 160°C pour obtenir une phase gazeuse pouvant être mélangée à de l'oxygène, puis portée à plus haute température pour être injectée dans l'oxydeur thermique. La pompe à chaleur pourra être installée sur les échangeurs (E) et (G), l'échangeur (E) permettant de vaporiser le fluide frigorigène qui est ensuite comprimé puis condensé dans l'échangeur (G) avant d'être détendu puis renvoyé dans l'échangeur (E).

Des systèmes de compression peuvent également être utilisés dans une configuration exemplifiée par la figure 3 où la réaction de déshydratation et l'étape d'oxydation sont réalisées en phase gaz et où le flux gazeux (6) sortant du réacteur de déshydratation est refroidi par un (des) échangeur(s) de chaleur (C) puis recomprimé par un compresseur (non représenté sur la figure 3) avant d'être injecté dans la colonne de condensation (D). La colonne (D) et l'(les) échangeur(s) (E) fonctionnent à une pression supérieure d'au moins 1 bar et de préférence au moins 2 bars à celle du réacteur (B). Le flux liquide (10) récupéré en pied est ensuite vaporisé via l'(les) échangeur(s) (G) qui fonctionne(nt) à une pression inférieure à celle des échangeurs (C) et (E) d'au moins 0,5 bar et de préférence d'au moins 1,5 bar et une pression supérieure au réacteur d'oxydation (J) qui fonctionne lui-même à une pression supérieure à celle du réacteur (B).

Dans ces conditions, la condensation en tête de la colonne (D) peut être couplée à la vaporisation en sortie de la pompe (F), c'est-à-dire que le flux gazeux sortant en tête de la colonne peut être refroidi directement par le flux liquide sortant de la pompe (F), qui sera lui-même réchauffé. Autrement dit, la vaporisation de la phase aqueuse appauvrie en acroléine issue de l'étape b) est assurée au moins en partie par un échangeur (ou des échangeurs) de chaleur assurant un refroidissement en sortie de l'étape a) et sur l'étape b), c'est à dire que les échangeurs (C), (E) et (G) peuvent être couplés.

Avantageusement, le flux gazeux (6) sortant du réacteur de déshydratation peut être refroidi par l'échangeur de chaleur (C) jusqu'à une température basse, typiquement de 110°C à 160°C, de façon à produire de la vapeur dans l'échangeur (C), vapeur qui

pourra être utilisée à d'autres endroits dans le procédé de production de l'acroléine ou l'acide acrylique ou à l'extérieur du procédé.

5 Le(s) pompe(s) à chaleur mise(s) en œuvre dans le procédé selon l'invention peu(ven)t également être utilisée(s) pour produire de la vapeur à un niveau thermique suffisant pour qu'elle(s) ai(en)t un usage dans ou à l'extérieur du procédé.

Le procédé selon l'invention contribue ainsi à la diminution de la consommation de combustibles et du rejet de CO₂ vers l'atmosphère.

10

L'acide acrylique bio-ressourcé obtenu selon le procédé de l'invention peut être utilisé pour la fabrication d'homopolymères et copolymères produits par polymérisation de l'acide acrylique et éventuellement d'autres monomères insaturés, par exemple la fabrication de polymères superabsorbants obtenus par polymérisation dudit acide
15 partiellement neutralisé, ou la polymérisation dudit acide suivie d'une neutralisation partielle de l'acide polyacrylique obtenu.

L'acide acrylique bio-ressourcé obtenu selon le procédé de l'invention peut être utilisé aussi pour la fabrication de polymères ou de copolymères par polymérisation des dérivés dudit acide sous forme ester ou amide.

20

PARTIE EXPERIMENTALE

Une simulation à l'aide du logiciel ASPEN a été utilisée pour illustrer le procédé selon l'invention. Les pourcentages sont exprimés en % massiques. On ne mentionnera pas les espèces dont la teneur est inférieure à 1%. Les pressions sont exprimées en bar
25 absolu.

EXEMPLE 1 (en référence à la figure 3) : Déshydratation du glycérol en phase gaz du glycérol pour produire de l'acroléine et oxydation thermique en phase gaz sur la phase aqueuse recyclée

Un flux liquide (1) de glycérol préchauffé à 200°C (17,5 T/h, 98,4% glycérol, 1,1%
30 d'eau) et un flux gazeux (2) (2,1 T/h, 191°C, 7 bars, 85,3% CO₂, 9,4% eau, 4,5% O₂) sont injectés via une buse de pulvérisation (A) dans un flux gazeux recyclé (3) (70,8 T/h, 491°C, 2,8 bars, 49,5% eau, 47,6% CO₂, 2,5% O₂), mélangé à un flux d'oxygène

(4) (2,6 T/h). La pulvérisation du glycérol en fines gouttelettes permet sa vaporisation sur une courte distance.

Le flux gazeux (5) ainsi obtenu (93,1 T/h, 320°C, 2,7 bars, 18,5% glycérol, 38,1% eau, 4,8% oxygène, 38,1% CO₂), est envoyé dans un réacteur multitubulaire à lit fixe (B) contenant 35 m³ d'un catalyseur hétérogène acide de déshydratation et couplé à un bain de sel fondu. De ce réacteur sort un flux gazeux (6) à 320°C sous 1,7 bar (45,3% eau, 3,8% oxygène, 9,0% acroléine, 38,6% CO₂). Ce flux est refroidi à 160°C dans un échangeur de chaleur (C) et envoyé dans une colonne d'absorption (D) dans laquelle on injecte en pied un flux gazeux (7) (9,0 T/h, 83°C, 85,3% CO₂, 9,4% eau, 4,5% O₂) et qui comporte en tête un condenseur partiel (E). De ce condenseur partiel (E) sort une phase liquide (8) (70°C, 40,1 T/h) qui est renvoyé dans la colonne (D) et un flux gazeux enrichi en acroléine (9) (64,3 T/h) qui sort à 70°C sous 1,6 bar et contient 67,9% de CO₂, 13,1% d'acroléine, 9,3% d'eau, 6,2% d'O₂, 1,1% d'acétaldéhyde.

Le flux liquide (10) appauvri en acroléine sortant en pied de la colonne (D) (37,8 T/h, 77°C, 97,9% d'eau, 0,005% d'acroléine, 0,5% de glycérol, 0,4% d'acide acétique, 0,3% d'acide acrylique, 0,4% d'acétol, 0,5% d'autres composés organiques lourds) est mélangé à un flux aqueux (11) (1,1 T/h, 96,8% eau, 1,9% méthanol, 1,3% glycérol) puis pompé avec une pompe (F), puis mélangé avec un flux gazeux (12) (57,7 T/h, 190°C, 2,9 bar, 76,2% CO₂, 18,8% eau, 1,7% O₂, 1,3% CO) et de l'oxygène (13) (4,3 T/h) et porté à 186°C via les échangeurs (F). Le flux (14) obtenu (100,9 T/h, 2,8 bar, 48,4% eau, 43,6% CO₂, 5,3% O₂, 1,5% organiques, 0,7% CO) est préchauffé à 458°C via l'échangeur (H) et injecté dans un réacteur d'oxydation catalytique adiabatique (J) qui contient 6 m³ d'un catalyseur d'oxydation à base de platine sur alumine. Les fumées (15) sortant du réacteur J (100,9 T/h, 2,8 bar, 700°C, 49,5% eau, 47,6% CO₂, 2,5% O₂) sont refroidies à 491°C via l'échangeur (H). Le flux obtenu (16) est partagé en un flux (3) déjà décrit et en un flux (17) (30,1 T/h, 2,8 bars, 491°C). Le flux (17) est refroidi à 83°C au moyen des échangeurs (K). La phase liquide (18) constituée à 99,9% d'eau est éliminée. La phase gaz (19) (83°C, 2,7 bar, 85,3% CO₂, 9,4% eau, 4,5% O₂) est partagée en un flux (7) déjà décrit, un flux (20) qui est éliminé et un flux (21) qui est comprimé pour former le flux (2) déjà décrit.

EXEMPLE 2 (en référence à la figure 4) : Production d'acide acrylique

Le flux gazeux (9) de l'exemple 1 (64,3 T/h, 70°C, 1,6 bar, 67,9% CO₂, 13,1% acroléine, 9,3% eau, 6,2% O₂, 1,1% acétaldéhyde) est réchauffé à 160°C par un échangeur (L), puis injecté dans un deuxième réacteur multitubulaire à lit fixe (M) comportant un catalyseur d'oxydation et couplé à un bain de sel fondu permettant d'évacuer la chaleur produite par la réaction. En sortie de ce réacteur, le flux gazeux (22) (64,3 T/h, 68,4% CO₂, 15,8% acide acrylique, 9,5 % eau, 1,6% oxygène, 1,1% monoxyde de carbone, 1,0% acide acétique) est refroidi à 160°C par l'échangeur (N), puis injecté en pied de la colonne d'absorption (P). En tête de cette colonne, on injecte un flux (23) de 9 T/h d'eau à 25°C. On récupère en pied une phase liquide (24) (16.6 T/h, 80°C, 62.0% acide acrylique, 30,9% eau, 4,0% acide acétique, 2,4% acide formique). Cette phase liquide est envoyée vers une colonne (Q) fonctionnant sous vide qui permet de récupérer un flux d'acide acrylique (25) (15,6 T/h, 65% acide acrylique, 27,8% eau, 4,2% acide acétique, 2,6% acide formique). En tête de la colonne (Q), le flux gazeux (26) (0,9 T/h, 69°C, 0,3 bars) est envoyé dans un condenseur qui permet d'obtenir une phase liquide (27) qui est renvoyée dans la colonne (P) et une phase gaz (28) qui alimente un groupe de vide (R). L'évent de ce groupe de vide est combiné avec la phase gaz (29) de la colonne (P) (57,7 T/h, 74°C, 76,2% CO₂, 18,8% eau, 1,7% O₂, 1,3% CO). Ce flux est recomprimé par le compresseur (S) et forme le flux (12) décrit à l'exemple 1.

20

EXEMPLE 3 (en référence à la figure 5) : Déshydratation du glycérol en phase gaz pour produire de l'acroléine qui est oxydée en acide acrylique et oxydation thermique en phase gaz sur la phase aqueuse recyclée et avec pompe à chaleur

Un flux liquide (1) de glycérol préchauffé à 210°C (17,4 T/h, 99,0% glycérol) est injecté via une buse de pulvérisation (A) dans un flux gazeux recyclé (3) (62,5 T/h, 485°C, 2,8 bars, 68,1% eau, 28,7% CO₂, 2,9% O₂), mélangé à un flux d'oxygène (4) (2,6 T/h). La pulvérisation du glycérol en fines gouttelettes permet sa vaporisation sur une courte distance.

Le flux gazeux (5) ainsi obtenu (82,5 T/h, 320°C, 2,8 bars, 20,8% glycérol, 51,7% eau, 5,3% oxygène, 21,8% CO₂), est envoyé dans un réacteur multitubulaire à lit fixe (B) contenant un catalyseur hétérogène de déshydratation et couplé à un bain de sel fondu. De ce réacteur sort un flux gazeux (6) à 320°C sous 1,8 bar (59,8% eau, 4,2% oxygène,

30

10,8% acroléine, 22,4% CO₂). Ce flux est refroidi à 160°C dans un échangeur de chaleur (C1), duquel on récupère un petit flux de produits lourds liquides (6a) (68 kg/h) et une phase gaz, qui est refroidie à 102°C via un échangeur de chaleur (C2). On obtient une phase liquide (6b) (26,7 T/h, 97% d'eau) et une phase gaz (6c) (42,1% eau, 5 33,1% CO₂, 6,3% O₂, 14,7% acroléine, 1,3% acétaldéhyde, 1,1% CO) qui est envoyée dans une colonne d'absorption (D). On injecte également dans cette colonne (D) un flux gazeux (7) (35,9 T/h, 123°C, 76,3% CO₂, 16,5% eau, 3,0% CO, 1,9% O₂). En tête de (D), un condenseur partiel (E) génère une phase liquide (8) (74°C, 1,7 bar, 22,6 T/h) qui est renvoyé dans la colonne (D) et un flux gazeux enrichi en acroléine (9) 10 (69,5 T/h, 74°C, 1,7 bar) qui contient 65,9% de CO₂, 12,1% d'acroléine, 10,8% d'eau, 6,0% d'O₂, 2,4% CO, 1,3% d'acétaldéhyde.

Le flux gazeux (9) est réchauffé à 240°C par un échangeur (L), puis injecté dans un deuxième réacteur multitubulaire à lit fixe (M) comportant un catalyseur d'oxydation et couplé à un bain de sel fondu permettant d'évacuer la chaleur produite par la réaction. 15 En sortie de ce réacteur, le flux gazeux (22) (69,5 T/h, 66,4% CO₂, 14,6% acide acrylique, 11,0 % eau, 2,6% monoxyde de carbone, 1,7% oxygène, 1,1% acide acétique) est refroidi à 160°C par l'échangeur (N), puis injecté dans la colonne d'absorption (P). En tête de cette colonne, on injecte un flux (23) de 6,5 T/h d'eau à 25°C. On récupère en pied une phase liquide (24) qui est envoyée vers une colonne (Q) 20 fonctionnant sous vide qui permet de récupérer un flux d'acide acrylique (25) (15,5 T/h, 64,9% acide acrylique, 26,7% eau, 4,9% acide acétique, 3,0% acide formique). En tête de la colonne (Q), le flux gazeux (26) (1,6 T/h, 72°C, 0,3 bars) est envoyé dans un condenseur puis dans la colonne (P). La phase gaz (29) de la colonne (P) (60,5 T/h, 72°C, 1,1 bar, 76,3% CO₂, 16,5% eau, 1,9% O₂, 3,0% CO) est en partie recomprimée à 25 1,7 bar par le compresseur (S) et forme le flux (7) décrit plus haut. L'autre partie est comprimée à 2,9 bar via le compresseur (T) pour donner le flux (30)

Le flux liquide (10) appauvri en acroléine sortant en pied de la colonne (D) (22,2 T/h, 85°C, 98,9% d'eau, 0,03% d'acroléine) est mélangé au flux (6b) pompé avec une pompe (F), puis vaporisé dans Les échangeurs (G1) et (G2) pour donner un flux (14a) 30 gazeux (48,3 T/h, 135°C, 2,9 bar, 98,2% eau) et un flux (14b) liquide qui est mélangé au flux (6a) et directement injecté dans l'oxydeur thermique (J). Les flux (14a) et (30) sont mélangés avec un flux (32) d'oxygène (4,6 T/h) pour former un flux (14c) qui

chauffé via les échangeurs (H) et (K) à 977°C puis injectés dans l'oxydeur thermique. En sortie de l'oxydeur thermique, le flux (15) obtenu (79,3 T/h, 1199°C, 68,1% eau, 28,7% CO₂, 2,9% O₂) est partagé en un flux (18a) qui est refroidi via l'échangeur(H) à 189°C (16,8 T/h) puis éliminé, et un flux (17) qui est refroidi via l'échangeur (K) à 485°C pour former le flux (3) déjà décrit.

Une pompe à chaleur fonctionnant à la vapeur d'eau est installée sur les échangeurs (C2) et (G1) et est représentée en pointillés. Un flux (33) d'eau liquide (26,2 T/h, 25°C) est vaporisé l'échangeur (C2) (100°C, 1 bar) puis comprimé par le compresseur (R) à 3,5 bars, 270°C. Le flux (35) obtenu est condensé dans l'échangeur (G1) puis détendu et refroidi pour redonner le flux (33).

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'acroléine à partir de glycérol comprenant au moins les étapes suivantes :

- 5 a) on soumet du glycérol à une réaction de déshydratation pour obtenir un flux aqueux contenant de l'acroléine,
b) on sépare le flux issu de l'étape a) en une phase riche en acroléine et une phase aqueuse appauvrie en acroléine,
c) on recycle tout ou partie de la phase aqueuse appauvrie en acroléine à l'étape a),
10 caractérisé en ce que l'on met en œuvre une étape d'oxydation en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène sur ladite phase aqueuse appauvrie en acroléine avant d'être recyclée à l'étape a).

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre un traitement de
15 purification de ladite phase riche en acroléine par absorption/distillation.

3. Procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de glycérol comprenant au moins les étapes suivantes :

- 20 a) on soumet du glycérol à une réaction de déshydratation pour obtenir un flux aqueux contenant de l'acroléine,
b) on sépare le flux issu de l'étape a) en une phase riche en acroléine et une phase aqueuse appauvrie en acroléine,
c) on recycle tout ou partie de la phase aqueuse appauvrie en acroléine à l'étape a),
d) on soumet la phase riche en acroléine à une réaction d'oxydation catalytique pour
25 obtenir un flux contenant de l'acide acrylique,
e) on soumet le flux issu de l'étape d) à un ou plusieurs traitements de purification, et l'on récupère l'acide acrylique purifié,
caractérisé en ce que l'on met en œuvre une étape d'oxydation en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène sur ladite phase aqueuse appauvrie en acroléine
30 avant d'être recyclée à l'étape a).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape d'oxydation sur la phase aqueuse appauvrie en acroléine est réalisée selon une oxydation thermique en phase gaz à une température supérieure à 700°C.
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape d'oxydation sur la phase aqueuse appauvrie en acroléine est réalisée selon une oxydation catalytique en phase gaz à une température allant de 200°C à 500°C en présence d'un catalyseur d'oxydation.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape d'oxydation sur la phase aqueuse appauvrie en acroléine est réalisée selon une oxydation en voie humide ou supercritique à une température supérieure à 150°C et une pression supérieure à 5 bars..
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape d'oxydation sur la phase aqueuse appauvrie en acroléine est réalisée selon une oxydation en phase liquide utilisant de peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone, ou la combinaison de ces deux réactifs, éventuellement activés par l'utilisation de rayonnement UV ou de catalyseurs tels les sels de fer II.
- 20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'énergie contenue dans le flux de sortie de l'étape d'oxydation de la phase aqueuse appauvrie en acroléine est utilisée pour préchauffer le flux d'entrée de cette étape.
- 25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la phase aqueuse recyclée à l'étape de déshydratation a) sous forme de flux gazeux (3) est utilisée pour vaporiser le flux de glycérol dans une étape de mélange (A) avant d'envoyer le flux gazeux réactif dans le réacteur de déshydratation (B).
- 30 10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le flux de glycérol est injecté dans la chambre de mélange (A) via des buses de pulvérisation ou d'atomisation comprenant éventuellement, dans le cas des buses d'atomisation, l'injection d'un flux

gazeux contenant majoritairement du CO₂ issu de l'étape d'oxydation de la phase aqueuse appauvrie en acroléine.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée en phase gaz et on utilise une pompe à chaleur permettant de condenser le flux réactionnel gazeux à l'issue de l'étape a) et de vaporiser la phase aqueuse appauvrie en acroléine séparée de la phase enrichie en acroléine lors de l'étape b).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 8 à 11 caractérisé en ce que l'étape a) et l'étape d'oxydation sur la phase aqueuse appauvrie en acroléine sont réalisées en phase gaz, et on utilise une pompe à chaleur permettant de condenser la phase appauvrie en acroléine lors de l'étape b) et de vaporiser ladite phase aqueuse appauvrie en acroléine à la sortie de l'étape b).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 8 à 11 caractérisé en ce que l'étape a) et l'étape d'oxydation sur la phase aqueuse appauvrie en acroléine sont réalisées en phase gaz, et la vaporisation de la phase aqueuse appauvrie en acroléine issue de l'étape b) est assurée au moins en partie par un échangeur (ou des échangeurs) de chaleur assurant un refroidissement en sortie de l'étape a) et sur l'étape b).

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le refroidissement des flux en sortie de l'étape a) et sur l'étape b) est opéré à une pression supérieure d'au moins 0,5 bar et de préférence au moins 1,5 bar par rapport à la vaporisation de la phase aqueuse appauvrie en acroléine issue de l'étape b).

2953830

1/4

Figure 1

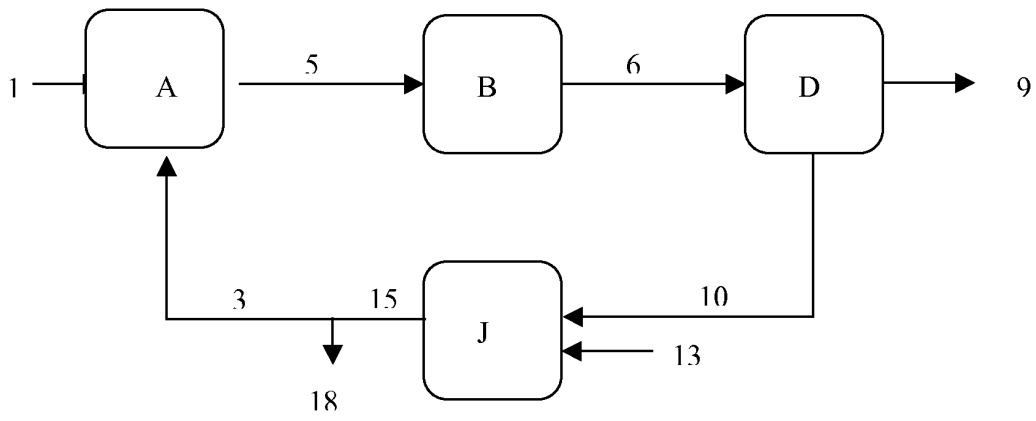


Figure 2

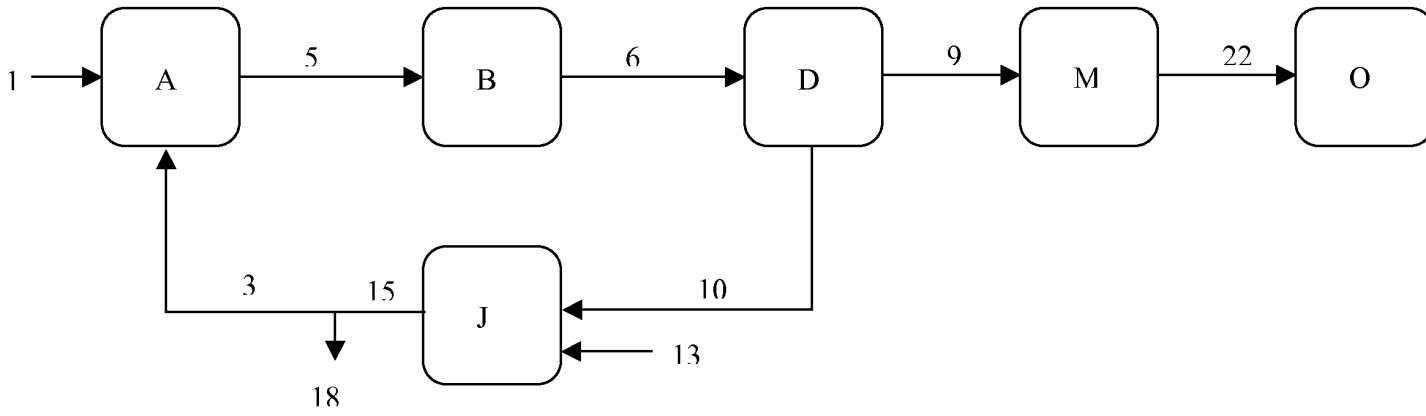


Figure 3

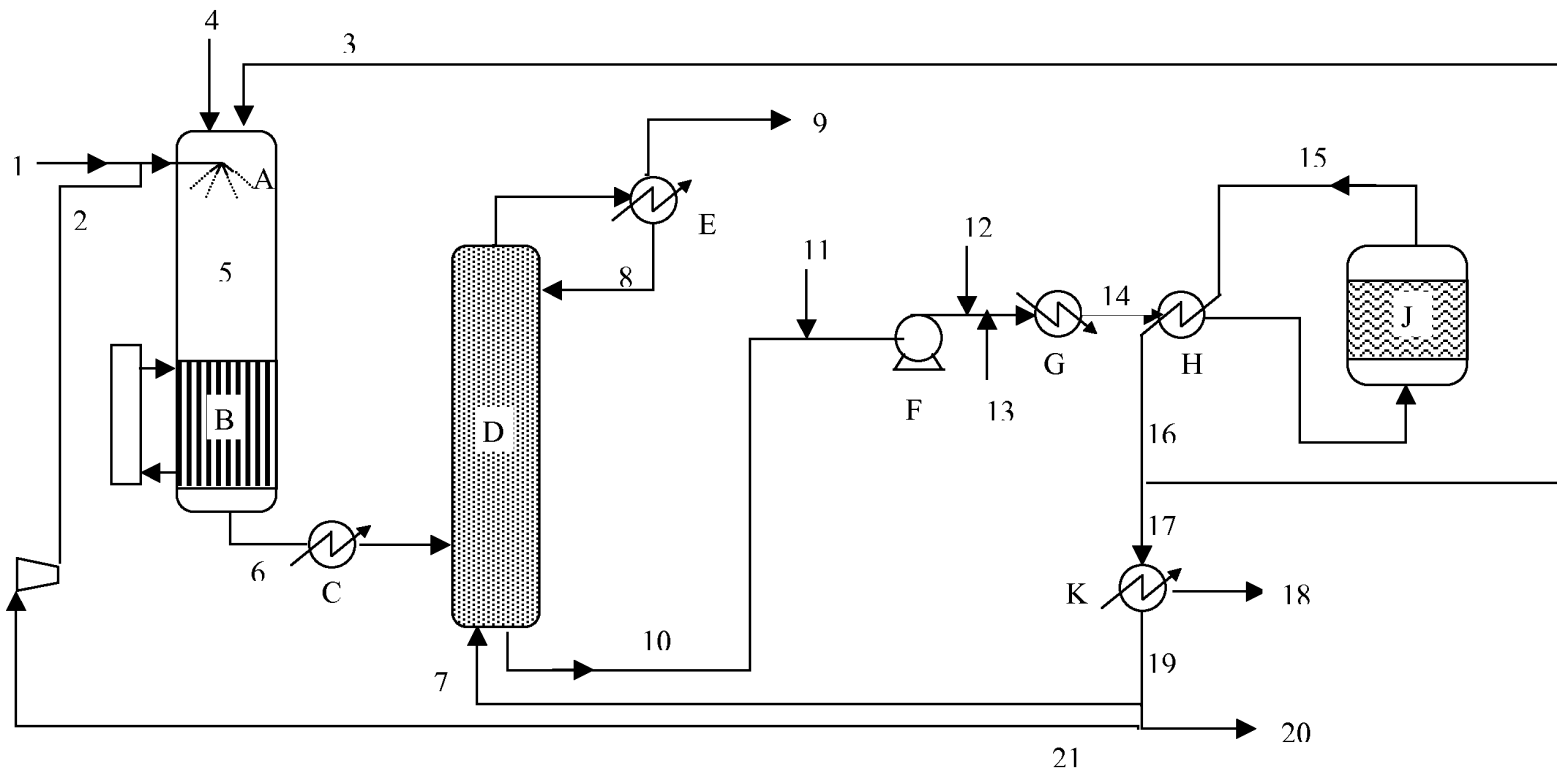
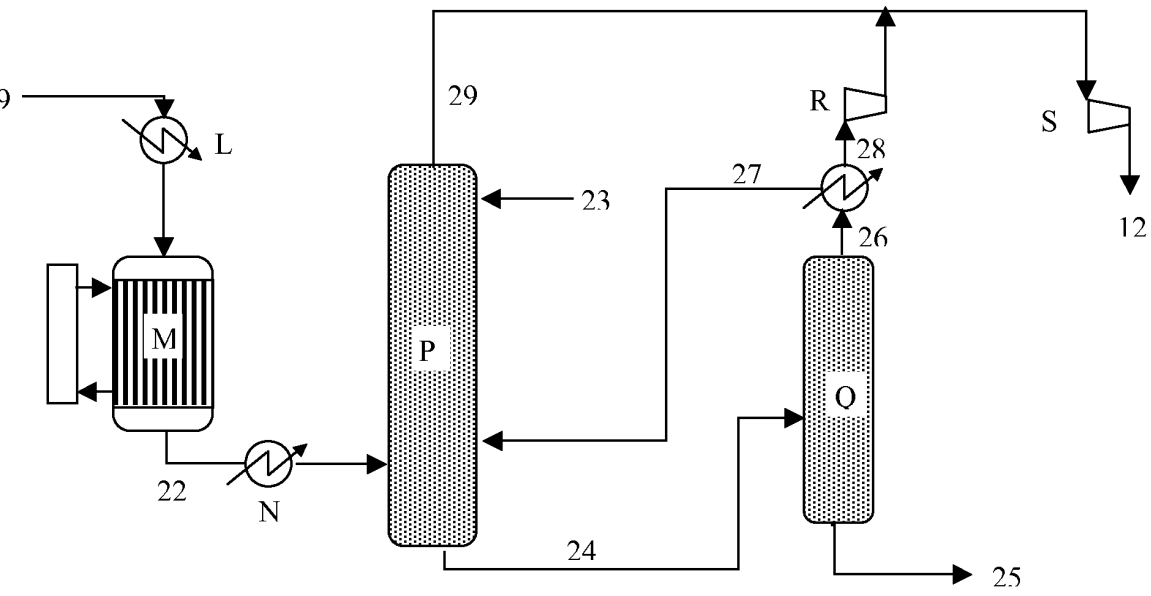
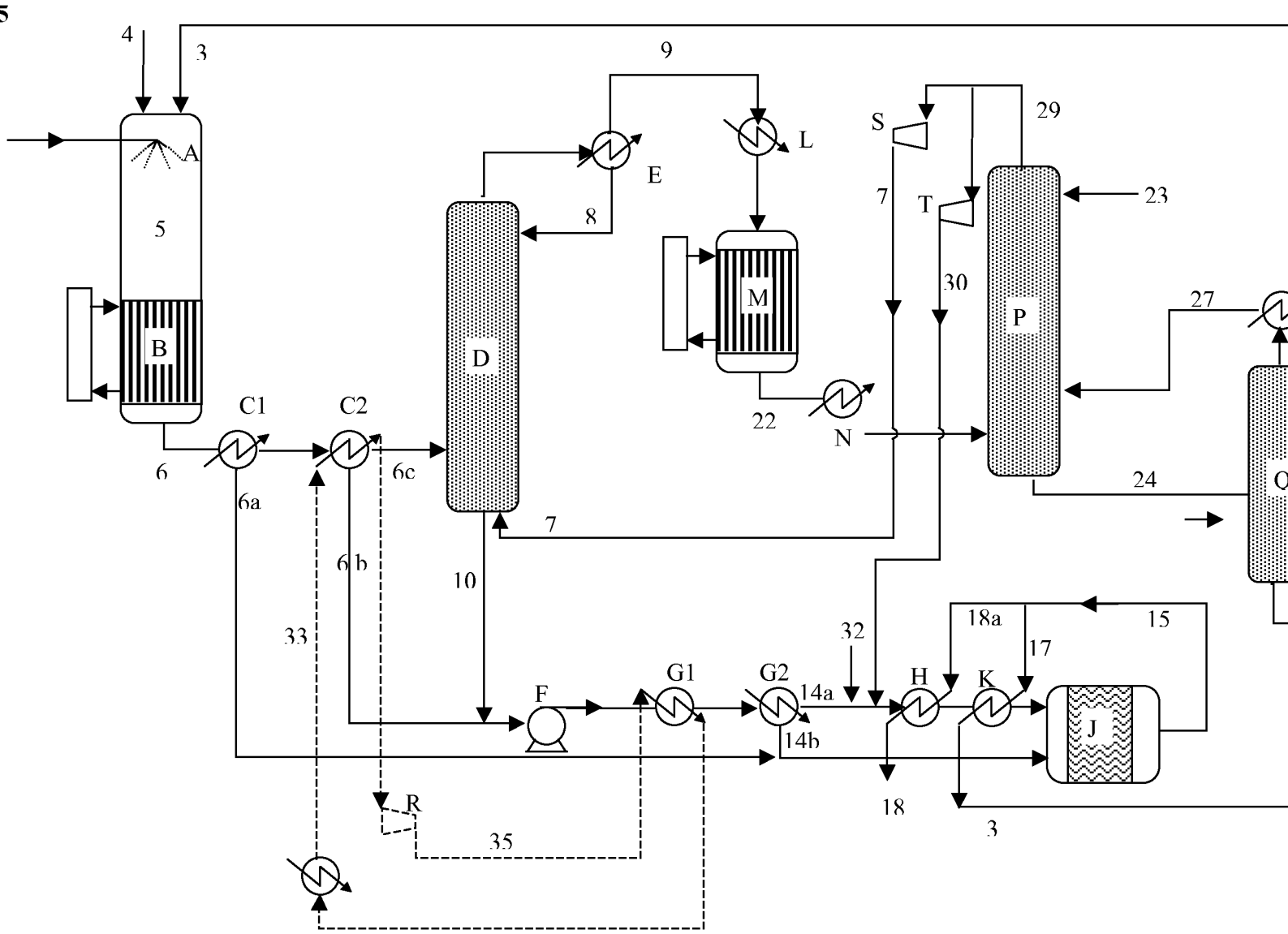


Figure 4







**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 731924
FR 0958937

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	FR 2 909 999 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 20 juin 2008 (2008-06-20)	1-3	C07C51/25 C07C45/52
Y	* le document en entier *	4-14	
Y	US 6 348 638 B1 (SCHLIEPHAKE VOLKER [DE] ET AL) 19 février 2002 (2002-02-19) * colonnes 1-2,4,9- - colonne 10; revendications 1,19-21 *	4-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juillet 2010		Seelmann, Marielle	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0958937 FA 731924**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-07-2010**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2909999	A1	20-06-2008	AR 064473 A1	01-04-2009
			CN 101563311 A	21-10-2009
			EP 2097365 A2	09-09-2009
			WO 2008087315 A2	24-07-2008
			JP 2010513422 T	30-04-2010
			KR 20090101184 A	24-09-2009
			US 2010168471 A1	01-07-2010

US 6348638	B1	19-02-2002	BR 9709866 A	10-08-1999
			CA 2259162 A1	24-12-1997
			CN 1225619 A	11-08-1999
			CZ 9804221 A3	14-04-1999
			DE 19624674 A1	02-01-1998
			WO 9748669 A1	24-12-1997
			EP 0925272 A1	30-06-1999
			ID 18728 A	07-05-1998
			JP 4142104 B2	27-08-2008
			JP 2000514419 T	31-10-2000
			KR 20000022047 A	25-04-2000
