

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 952 053

21 N° d'enregistrement national : **09 57731**

51 Int Cl⁸ : **C 07 C 5/32 (2006.01)**

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 02.11.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.05.11 Bulletin 11/18.

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) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCES-DES GEORGES CLAUDE Société anonyme — FR et ARKEMA FRANCE Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : CLAEYS CHRISTOPHE, GARCIA ALBERTO, GERARD SYLVAIN, DUPONT NICOLAS, DUBOIS JEAN LUC, TRETJAK SERGE et TLILI NABIL.

73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCES-DES GEORGES CLAUDE Société anonyme, ARKEMA FRANCE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

54 PROCÉDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION DE DERIVES D'ALCENES.

57 Procédé de production d'un flux comprenant au moins un dérivé d'alcène comprenant les étapes suivantes:

- une étape a) de réaction d'un flux comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes, le ratio desdits alcanes sur lesdits alcènes étant au moins égal à 1 en volume, avec un flux comprenant majoritairement de l'oxygène pour obtenir au moins un flux converti comprenant au moins ledit dérivé d'alcène;

- une étape b) de séparation du flux converti issu de l'étape a) en au moins ledit flux comprenant au moins ledit dérivé d'alcène et un flux résiduel comprenant majoritairement un ou des hydrocarbures et un ou des composés inertes; et

- une étape c) de séparation par perméation de tout ou partie dudit flux résiduel en au moins un premier flux comprenant majoritairement un ou plusieurs composés inertes et un second flux comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures.

FR 2 952 053 - A1



L'invention concerne un procédé et un dispositif de production de dérivés d'alcènes.

Les procédés de production de dérivés d'alcènes sont en général alimentés par des charges d'alcènes de très bonne pureté, souvent supérieure à 95 % en poids, afin de minimiser les opérations de séparation des produits en aval du procédé de transformation. Cette pureté est le plus souvent obtenue par purification de mélanges d'alcanes et d'alcènes de pureté plus basse, en général par distillation ou extraction liquide-liquide. Les unités de purification correspondantes représentent des coûts d'investissement et d'opération importants, notamment en raison de la faible différence dans les propriétés physiques (par exemple la volatilité dans le cas d'une séparation par distillation) des hydrocarbures à séparer.

Le document US-B-6667409 décrit l'intégration du procédé de production des alcènes à partir d'alcanes au procédé de production des dérivés d'alcènes. Il divulgue une séparation alcanes/alcènes pour obtenir une charge enrichie en alcènes qui est envoyée à l'unité de production de dérivés d'alcène. Cette séparation préalable est coûteuse en énergie.

Les documents US-4532365 et FR-A-2525212 décrivent la déshydrogénation d'un alcane pour former un mélange contenant l'alcène correspondant, de l'hydrogène, des oxydes de carbone et l'alcane n'ayant pas réagi. Ce mélange, additionné d'oxygène, est envoyé sur un catalyseur d'oxydation pour produire un dérivé d'alcène, par exemple l'acroléine. Après récupération de ce dérivé par absorption, le courant gazeux sortant de l'absorbeur est recyclé vers l'étape de déshydrogénation. Or celle-ci nécessite d'enlever l'oxygène de ce flux, ce qui est obtenu en faisant réagir l'oxygène et l'hydrogène sur un catalyseur. Les oxydes de carbone sont absorbés par une solution de lavage (e.g. amines ou carbonates). La séparation des oxydes de carbone par lavage physico-chimique est très consommatrice d'énergie lors de la phase de régénération et produit des déchets (amines dégradées, carbonates) à traiter et éliminer.

Le document US-B-6423875 divulgue un procédé de production d'un dérivé d'acroléine ou d'acide acrylique à partir d'une charge comprenant du propane, et d'air, grâce à une oxy-déshydrogénation du propane à l'air pour former un mélange contenant du propylène. Ce mélange est ensuite dirigé vers un procédé d'oxydation en phase gaz pour former un flux comprenant le produit. Celui-ci est séparé en un flux de produit, et un autre flux comprenant le propane non converti et des inerts. Ce flux est recyclé vers l'étape d'oxy-déshydrogénation. Il est préalablement débarrassé par distillation cryogénique de l'azote et de tous les constituants ayant un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition

du propylène. La distillation mise en oeuvre est coûteuse et soulève des questions de sécurité, car le mélange à distiller contient des hydrocarbures et de l'oxygène. De plus, l'utilisation de l'air comme oxydant limite la productivité du procédé global.

5 Le document US-5646304 décrit une oxydation d'alcènes par l'oxygène pur, avec recirculation des composés non convertis, i.e. des hydrocarbures, après séparation par un procédé d'adsorption de type PSA, TSA ou une combinaison des deux. Ces procédés sont semi-discontinus, ce qui est source de complexité dans leur contrôle. Ils requièrent de nombreuses vannes et des équipements d'usure réclamant une maintenance coûteuse. La
10 régénération des adsorbants nécessite un gaz externe et crée des effluents qui doivent être traités. La purge du procédé PSA/TSA possédant un PCI (pouvoir calorifique inférieur) bas, on la brûle en ajoutant un combustible à fort PCI comme le gaz naturel. Il existe aussi des risques de surconcentration en oxygène en présence d'hydrocarbures dans les adsorbants, lors des phases de recompression notamment. Si les produits adsorbants sont des charbons
15 actifs, les risques deviennent rédhibitoires en termes de sécurité et d'inflammabilité. En outre, l'argon tend à s'accumuler dans le procédé global.

Un but de la présente invention est de pallier tout ou partie des inconvénients mentionnés ci-dessus, c'est à dire en particulier de fournir un procédé et un dispositif de
20 production de dérivés d'alcènes qui puisse être alimenté par une charge d'alcènes de basse pureté de manière efficace en terme de consommation énergétique et de productivité, sans investissements importants et dans de bonnes conditions de sécurité.

A cette fin, l'invention concerne un procédé de production d'un flux comprenant au
25 moins un dérivé d'alcène comprenant les étapes suivantes :

- une étape a) de réaction d'un flux comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes, le ratio desdits alcanes sur lesdits alcènes étant au moins égal à 1 en volume, avec un flux comprenant majoritairement de l'oxygène pour obtenir au moins un flux converti comprenant au moins ledit dérivé d'alcène ;
- 30 - une étape b) de séparation du flux converti issu de l'étape a) en au moins ledit flux comprenant au moins ledit dérivé d'alcène et un flux résiduel comprenant majoritairement un ou des hydrocarbures et un ou des composés inertes ; et
- une étape c) de séparation par perméation de tout ou partie dudit flux résiduel en au moins un premier flux comprenant majoritairement un ou plusieurs composés
35 inertes et un second flux comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures.

Par « majoritairement », il faut entendre, ici comme dans tout le présent document, au moins 50% en volume. Par flux, on entend une certaine quantité d'un fluide par unité de temps, le fluide pouvant être liquide, gazeux ou diphasique. La présente invention concerne surtout des flux en phase gazeuse. Par hydrocarbures, on entend alcane, alcène ou un
5 mélange comprenant au moins un alcane et au moins un alcène.

A l'étape a), un des flux qui réagit comprend un ou plusieurs alcènes et au moins autant d'alcanes en volume, c'est à dire que le ratio volumique des alcanes sur les alcènes est au moins égal à 1. Les alcènes en question peuvent être notamment l'éthylène, le
10 propylène, l'isobutène. Les alcanes sont des composés non réactifs, ou moins réactifs, dans les réactions chimiques mises en jeu lors de la conversion, et peuvent être le méthane, l'éthane, le propane, ou l'isobutane par exemple. Les autres composants de ce flux d'alcènes peuvent être des composés inertes dans ces mêmes réactions, tels que l'azote ou l'argon. Les autres composés peuvent encore comprendre de l'eau, du CO ou du CO₂. La
15 réaction se fait non avec de l'air, mais avec un flux comprenant majoritairement de l'oxygène. De préférence, ce flux est gazeux et comprend au moins 90% d'oxygène en volume. Par conséquent, beaucoup moins d'azote est introduit dans l'unité de conversion que si on utilisait de l'air.

L'important ballast gazeux constitué par lesdits alcanes présente plusieurs avantages par rapport à un ballast d'azote. D'abord, il crée un meilleur ballast thermique, car sa capacité calorifique spécifique (Cp) augmente fortement avec la température, ce qui n'est pas le cas de l'azote. En outre, il possède une certaine inertie chimique dans les conditions de la réaction opérée à l'étape a) ; de plus, s'il réagit à l'étape a), les produits de réaction
25 sont d'une nature très proche de ceux qu'on obtiendrait à partir d'une charge d'alcènes sans alcanes. Enfin, il permet de satisfaire plus facilement aux contraintes de composition du mélange liées à la question de l'inflammabilité en déplaçant le mélange réactionnel au dessus de la limite supérieure d'inflammabilité. Grâce aux nouvelles propriétés de ce ballast comparées à celles d'un ballast contenant majoritairement de l'azote, la charge alimentant
30 l'étape a) peut contenir plus d'alcènes en fraction volumique, ce qui augmente la productivité de la conversion. En effet, une part plus importante de la chaleur de réaction pourra être captée par le ballast gazeux pour une même température au sein du réacteur. Enfin, les propriétés thermiques de ce ballast permettent de mieux contrôler les points chauds au sein du lit de catalyseurs et ainsi favoriser la sélectivité de la réaction.

35

La conversion produit au moins un flux converti comprenant au moins ledit dérivé d'alcène qu'on veut produire. Les dérivés d'alcènes peuvent être notamment l'oxyde d'éthylène, l'acroléine, l'acide acrylique, la méthacroléine, l'acide méthacrylique. Les

applications peuvent couvrir de manière générale toutes les oxydations en phase gaz des alcènes contenant de 2 à 4 carbones. Les autres composants du flux converti comprennent en général d'autres composés, tels que le CO, CO₂, l'eau, l'azote et/ou l'argon, et des hydrocarbures n'ayant pas, ou pas complètement, réagi dans l'unité de conversion. Le
5 mélange des alcanes et des autres composés du flux convertis constitue un ballast gazeux thermique présentant les avantages précités.

L'étape a) peut être mise en œuvre dans un réacteur à lit fixe multitubulaire ou à lit fluidisé, ou lit fluidisé circulant, ou réacteurs à plaques.

10

A l'étape b), on sépare le flux de conversion en au moins un flux comprenant le ou les dérivés d'alcènes qu'on souhaite produire et un flux résiduel comprenant ledit ballast gazeux et les composés inertes. Cette séparation peut se faire par absorption des dérivés d'alcènes dans un ou plusieurs solvants, par exemple l'eau. Pour cette étape, on peut utiliser
15 par exemple une colonne d'absorption dans laquelle le flux issu de l'étape a) rencontre à contre-courant un solvant introduit en tête de colonne ou obtenu par condensation partielle des composés légers (par exemple l'eau) présents dans la phase gazeuse.

A l'étape c), ce flux résiduel, en partie ou en totalité, est séparé dans une unité de perméation sélective en au moins un premier flux comprenant majoritairement les composés inertes précités et un second flux comprenant majoritairement des hydrocarbures. Ce dernier est en général recyclé pour être mis en œuvre à l'étape a) et/ou est utilisé dans une autre unité (déshydrogénation d'alcanes, craqueur d'hydrocarbures...) et/ou est simplement utilisé comme combustible (four de chaudière). L'unité de perméation met en œuvre une ou
20 plusieurs membranes semi-perméables ayant la faculté de retenir certains composés et au contraire d'en laisser passer d'autres. En fonction des puretés souhaitées, il peut s'avérer nécessaire d'utiliser plusieurs étages de purification. La séparation par perméation se fait en général à une pression de l'ordre de 10 bar (1 bar = 0.1 MPa) et à une température d'environ 50°C. Ce type de séparation membranaire peut être fait grâce à des produits à base de fibres creuses composées d'un polymère choisi parmi : les polyimides, les polymères de type dérivés cellulosiques, les polysulfones, les polyamides, les polyesters, les polyéthers, les polyéthers cétones, les polyétherimides, les polyéthylènes, les polyacétylènes, les polyéthersulfones, les polysiloxanes, les polyvinilidènes fluorides, les polybenzimidazoles, les polybenzoxazoles, les polyacrylonitriles, les polyazoaromatiques et les copolymères de
25 ces polymères.
30
35

Un avantage du procédé selon l'invention est qu'il peut être alimenté par une charge où le ratio volumique des alcanes sur les alcènes est au moins égal à 1. Les composés qui ne

sont pas des alcènes forment un ballast gazeux constitué principalement d'alcanes. En général, le ballast gazeux comprend au moins 30 % en volume d'alcanes, de préférence au moins 50 % en volume d'alcanes. Cette alimentation provient en général d'une colonne de fractionnement d'alcanes/alcènes, d'un vapocraqueur ou craqueur catalytique (suivi éventuellement d'une hydrogénation des dioléfinés), d'une unité de déshydrogénation d'alcanes ou du recyclage du ballast gazeux. La charge d'alcènes/alcanes est envoyée directement à l'unité de conversion en dérivés d'alcènes. La séparation des alcanes et des inertes (e.g. CO₂) par perméation après l'unité de production de dérivés d'alcènes présente l'avantage d'être plus efficace énergétiquement que la séparation classique des alcènes et des alcanes en amont de l'unité de conversion visant à obtenir une charge en alcènes de haute pureté et un flux d'alcanes. Dit autrement, le procédé selon l'invention, utilisant une charge d'alcènes de basse pureté et une unité de perméation, permet de produire des dérivés d'alcènes et un flux riche en alcanes à moindre coût énergétique qu'un procédé classique utilisant une charge d'alcènes de haute pureté et ne mettant pas en œuvre une étape de perméation.

La séparation par perméation de la présente invention permet de séparer sélectivement les inertes des hydrocarbures à un coût opératoire moindre qu'une distillation cryogénique telle que celle décrite dans le document US-B-6423875. En effet, la pression et la température nécessaires à la séparation par perméation sont typiquement de 10 bar (1 bar = 0.1 MPa) et 50°C, alors que la distillation cryogénique telle que décrite dans US-B-6423875 requiert une pression supérieure à 50 bar et des températures cryogéniques par définition. D'autre part, la séparation par perméation présente l'avantage d'être continue, de ne pas nécessiter d'étape de régénération (consommation de gaz externe et production d'effluents à traiter), de ne pas présenter les risques liés à une surconcentration en oxygène des procédés par adsorption et enfin de permettre de purger l'argon qui est considéré comme un poison thermique du fait de sa faible chaleur spécifique et qui, s'il s'accumulait dans le procédé, dégraderait les propriétés thermiques du ballast gazeux.

En outre, ceci permet de réduire la taille et donc le coût du procédé de séparation alcènes/alcanes situé en amont (par exemple une colonne de fractionnement), voire de le supprimer si le procédé de production de dérivés d'alcènes est le seul procédé utilisant cette charge. Les coûts opératoires (énergie pour séparer les alcanes des alcènes) de la colonne de fractionnement sont également considérablement réduits. Un autre avantage réside dans le fait de conduire une réaction d'oxydation dans un flux gazeux riche en alcanes qui constitue un ballast thermique. Cette oxydation sera faite idéalement grâce à un flux comprenant majoritairement de l'oxygène (au moins 50% en volume), de préférence au

moins 90% afin de minimiser la présence d'azote (ou autres inertes) et de bénéficier des avantages d'un ballast thermique précédemment mentionnés.

5 Selon des modes de réalisations particuliers, l'invention peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 10 - une proportion non nulle dudit second flux comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures est mise en oeuvre à l'étape a). Ceci permet d'augmenter la fraction volumique de ballast dans la charge d'alcènes convertie à l'étape a). En effet, cette charge provient en général d'une colonne de fractionnement d'alcanes/alcènes, d'un vapocraqueur ou craqueur catalytique (suivi éventuellement d'une hydrogénation des dioléfines) ou d'une unité de déshydrogénation d'alcanes. Le ratio volumique des alcanes sur les alcènes est alors en général compris entre 1/20 et 20. Le recyclage dudit second flux
15 comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures dans cette charge permet d'ajuster à la hausse le ratio volumique des alcanes sur les alcènes. A l'étape a), avant conversion, le ratio volumique alcanes sur alcènes doit être au moins égal à 1.
- 20 - ledit flux comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes mis en oeuvre à l'étape a) comprend de 2% à 20% d'alcènes en volume. De préférence ledit flux comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes mis en oeuvre à l'étape a) comprend au moins 20% d'alcanes.
- 25 - le procédé comprend en outre une étape d) préalable à l'étape a) de réaction d'un flux comprenant majoritairement un ou plusieurs alcanes avec un flux comprenant majoritairement de l'oxygène pour obtenir au moins ledit flux comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes mis en oeuvre à l'étape a).
- 30 - une proportion non nulle du second flux, obtenu à l'étape c), comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures, est mise à réagir à l'étape d).
- 35 - le procédé comprend en outre une étape f), adjacente et antérieure à l'étape c), d'oxydation catalytique du monoxyde de carbone, éventuellement présent dans ledit flux résiduel comprenant majoritairement un ou des hydrocarbures et un ou des composés inertes, en dioxyde de carbone. L'étape f) peut porter sur tout ou partie dudit flux résiduel.

- 5 - le procédé comprend en outre une étape g), adjacente et postérieure à l'étape c), d'oxydation catalytique du monoxyde de carbone, éventuellement présent dans ledit second flux comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures, en dioxyde de carbone. L'étape g) peut porter sur tout ou partie dudit second flux comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures.
- 10 - lesdits alcènes comprennent majoritairement, et de préférence sont, du propylène, lesdits alcanes comprennent majoritairement, et de préférence sont, du propane et ledit dérivé d'alcène est l'acroléine et/ou l'acide acrylique.

15 Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, une fraction non nulle du second flux issu de la séparation par membranes, comprenant majoritairement des hydrocarbures, typiquement des alcanes, peut être mise en œuvre à l'étape a). Par « fraction non nulle », on entend toute fraction supérieure à 0% et pouvant aller jusqu'à 100%. Par « mise en œuvre », on veut dire que la fraction de flux en question participe à la réaction soit comme réactif, soit comme composé passif, avec un rôle éventuel de ballast thermique ou chimique.

20 Les alcènes de basse pureté à convertir peuvent provenir d'un procédé d'oxydéshydrogénation, ou déshydrogénation oxydante, ou de déshydrogénation de l'alcane correspondant. Ceci permet une conversion partielle de l'alcane en l'alcène correspondant et permet de fournir au procédé de conversion des alcènes une charge riche en alcane. Les hydrocarbures non convertis issus de la séparation par perméation peuvent être mis en œuvre dans l'unité de déshydrogénation, oxydante ou non, des alcanes. Toutefois, le second flux comprenant majoritairement des hydrocarbures, riche en alcanes, sera plutôt envoyé directement vers la réaction de conversion des alcènes à l'étape a), ou vers d'autres procédés (craquage, four, etc.) afin de s'affranchir de toute purification ultérieure après la séparation par perméation visant à éviter toute contamination ou réactions parasites dans le

30 procédé de déshydrogénation oxydante ou non des alcanes.

L'oxydation du CO objet des étapes f) et g) peut aussi s'effectuer en parallèle de la séparation membranaire. La séparation se faisant au tour suivant. Cela permet, dans ce cas, de minimiser la taille du convertisseur CO.

35

L'invention concerne également une installation de production d'un flux comprenant au moins un dérivé d'alcène, ladite installation comprenant :

- une unité de conversion d'alcènes en dérivés d'alcènes ;

- une source de flux comprenant de 2% à 20% en volume d'un ou plusieurs alcènes connectée fluidiquement à ladite unité de conversion ;
- une source de flux comprenant majoritairement de l'oxygène connectée fluidiquement à ladite unité de conversion ;
- 5 - un séparateur connecté fluidiquement à une sortie de ladite unité de conversion ;
et
- une unité de séparation par perméation connectée fluidiquement à une sortie dudit séparateur.

10 Par « connexion fluide » ou « connecté fluidiquement », on veut dire qu'il y a connexion par un système de canalisations aptes à transporter un flux de matière. Ce système de connexion peut comprendre des vannes, des stockages intermédiaires, des dérivations, des échangeurs de chaleur, des compresseurs, mais pas de réacteurs chimiques.

15 Selon des modes de réalisations particuliers, l'invention peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- elle comprend une connexion fluide entre une sortie de ladite unité de
20 séparation par perméation et ladite unité de conversion ou ladite source de flux
comprenant majoritairement un ou plusieurs alcènes.
- elle comprend une connexion fluide entre une sortie dudit séparateur et une
sortie de ladite unité de séparation par perméation.
- 25 - ladite source de flux comprenant de 2% à 20% en volume d'un ou plusieurs
alcènes comprend un réacteur :
 - d'oxy-déshydrogénation connecté fluidiquement à une source d'un flux
comprenant majoritairement un ou plusieurs alcanes et à une source de
flux comprenant majoritairement de l'oxygène ; ou
 - 30 - de déshydrogénation connecté fluidiquement à une source d'un flux
comprenant majoritairement un ou plusieurs alcanes.
- l'installation comprend des moyens de recyclage placés entre une sortie de ladite
35 unité de séparation par perméation et ledit réacteur de d'oxy-déshydrogénation ou
de déshydrogénation, ou ladite source d'un flux comprenant majoritairement un
ou plusieurs alcanes.

- l'installation comprend une unité de conversion catalytique du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone connectée fluidiquement audit séparateur et à ladite unité de séparation par perméation.
- 5 - l'installation comprend une unité de conversion catalytique du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone connectée fluidiquement à une sortie de ladite unité de séparation par perméation.

Le recyclage éventuel en amont du réacteur d'oxy-déshydrogénation ou de
10 déshydrogénation peut se faire dans la source d'alcanes ou dans le flux qui en sort (entre la source et le réacteur de déshydrogénation oxydante) ou bien encore directement dans le réacteur de déshydrogénation oxydante.

D'autres particularités et avantages apparaîtront à la lecture de la description ci-
15 après, faite en référence à la figure 1, qui représente une vue schématique et partielle illustrant un exemple de dispositif selon l'invention.

Sur la figure 1, on voit un réacteur 15 produisant des alcènes de basse pureté (2 à 98%), par exemple du propylène et un ballast de propane. Il fournit une charge 23 qui,
20 mélangée avec un flux 10 recyclé, forme un flux 1 injecté dans une unité 2 de production d'acide acrylique par oxydation du propylène par de l'oxygène pur à 99% en volume. Il en sort un flux 3 comprenant de l'acide acrylique. Ce flux 3 est séparé dans un séparateur 4 en un flux 5 d'acide acrylique et un flux comprenant principalement du propane et du CO₂. Ce flux est dirigé partiellement (flux 6 vers une unité de séparation 7 et flux 24 qui by-passe
25 l'unité de séparation) ou totalement (flux 6) vers une unité de séparation 7 par perméation. Au préalable, une condensation peut permettre de séparer l'eau (principalement) des autres constituants (flux 27). L'unité de séparation 7 comprend des membranes à base de fibres creuses en polyétherimide, en nombre suffisant pour purger dans le flux 8 la quantité de CO₂ produite dans l'unité 2 et les unités 21 et 22. Le flux 6 alimente à haute pression (par
30 exemple 10 bars) l'unité 7 contenant les membranes semi-perméables. Les composés présents dans le flux 6 vont se solubiliser et diffuser à travers les fibres polymère de l'unité 7 à des vitesses différentes de sorte que préférentiellement les composés rapides vont traverser la fibre et se retrouver dans le côté basse pression de la membrane, appelé flux de perméat et constituant la purge. Les composés lents vont quant à eux rester du côté haute
35 pression et constituer le flux 9. Le flux 8 comprend du CO₂ (le principal composé inerte devant être purgé du flux 6) et le flux 9 comprend du propane. Une fraction non nulle 10 est mélangée au flux 23 pour former le flux 1 envoyé vers l'unité de conversion 2. Une fraction

non nulle 11 du flux 9 est envoyée vers une ou des unités utilisatrices et/ou est simplement utilisée comme combustible.

Le réacteur 15 réalise une oxy-déshydrogénation d'un flux 14 comprenant du propane en provenance d'une source 16. Cette oxy-déshydrogénation nécessite un flux 17 comprenant majoritairement de l'oxygène à partir d'une source 20. Une fraction non nulle 18 du flux 9 est injectée dans le flux 14 ou bien directement dans le réacteur 15 d'oxy-déshydrogénation. Le flux 23 comprend du propylène et du propane. L'ensemble 15, 16, 20 fait partie d'une source 12 fournissant le flux 1.

10

Le flux 6, préalablement à son entrée dans l'unité de séparation 7 par perméation est traité dans une unité 21 de conversion catalytique du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Une alternative à ce procédé considère la conversion catalytique du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone dans le flux 9 par l'unité 22 et non dans le flux 6 par l'unité 21. Il n'est pas forcément nécessaire de réaliser cette conversion catalytique (unités 21 et 22) sur la totalité des flux 6 et 9. Un by-pass est donc possible, schématisé par les flux 25 et 26. On peut aussi avoir un by-pass sous la forme d'un flux en parallèle du flux 24 et équipé d'un convertisseur CO.

Exemple 1 : Convertisseur du monoxyde de carbone (21) placé en amont de l'unité de séparation (7)

Dans le tableau 1 sont indiquées les compositions molaires des principaux flux générés dans les conditions de débit molaire, pression et température mentionnées.

25

Tableau 1

		23	1	13	5	6	8	9
Acétaldéhyde	mol %	0,00%	0,09%	0,00%	0,00%	0,11%	0,00%	0,14%
Acroléine	mol %	0,00%	0,14%	0,00%	0,00%	0,24%	0,00%	0,06%
H ₂ O	mol %	0,00%	14,18%	0,00%	62,71%	2,43%	3,01%	8,57%
O ₂	mol %	0,00%	5,27%	99,50%	0,00%	10,26%	1,95%	0,79%
Argon	mol %	0,00%	1,38%	0,50%	0,00%	1,99%	2,58%	1,85%
CO	mol %	0,00%	2,05%	0,00%	0,00%	3,95%	0,38%	0,40%
CO ₂	mol %	0,00%	16,02%	0,00%	0,00%	23,90%	82,65%	19,64%
Propane	mol %	5,50%	41,62%	0,00%	0,00%	53,87%	8,29%	66,62%
Propylène	mol %	94,50%	17,95%	0,00%	0,00%	1,67%	0,08%	0,19%
Acide acétique	mol %	0,00%	0,02%	0,00%	1,63%	0,00%	0,00%	0,00%
Acide acrylique	mol %	0,00%	0,07%	0,00%	34,54%	0,01%	0,00%	0,02%
Autres	mol %	0,00%	1,21%	0,00%	1,11%	1,56%	1,05%	1,72%
Débit	mol/h	32,67	182,7	56,24	78,12	49,14	10,22	38,47
Pression	bar	7,5	2,25	3,6	1	3	2	11,5
Température	°C	60	153	20	80	40	50	50

Exemple 2 : Convertisseur du monoxyde de carbone (21) placé en aval de l'unité de séparation (7)

Dans le tableau 2 sont indiquées les compositions molaires des principaux flux générés dans les conditions de débit molaire, pression et température mentionnées.

Tableau 2

		23	1	13	5	6	8	9
Acétaldéhyde	mol %	0,00%	0,09%	0,00%	0,00%	0,10%	0,00%	0,12%
Acroléine	mol %	0,00%	0,24%	0,00%	0,00%	0,25%	0,00%	0,31%
H ₂ O	mol %	0,00%	16,03%	0,00%	63,03%	2,43%	1,31%	2,68%
O ₂	mol %	0,00%	3,99%	99,50%	0,00%	5,80%	12,22%	4,39%
Argon	mol %	0,00%	1,79%	0,50%	0,00%	2,12%	2,92%	1,95%
CO	mol %	0,00%	3,79%	0,00%	0,00%	5,31%	5,33%	5,31%
CO ₂	mol %	0,00%	18,46%	0,00%	0,00%	23,09%	67,69%	13,34%
Propane	mol %	5,50%	52,91%	0,00%	0,00%	57,97%	8,73%	68,73%
Propylène	mol %	94,50%	1,50%	0,00%	0,00%	1,74%	0,88%	1,93%
Acide acétique	mol %	0,00%	0,02%	0,00%	1,57%	0,00%	0,00%	0,00%
Acide acrylique	mol %	0,00%	0,08%	0,00%	34,30%	0,01%	0,00%	0,01%
Autres	mol %	0,00%	1,10%	0,00%	1,10%	1,18%	0,92%	1,24%
Débit	mol/h	32,08	174,81	53,574	78,66	47,32	8,49	36,57
Pression	bar	7,5	2,25	3,6	1	3	2	11,5
Température	°C	60	153	20	80	40	50	50

10

Dans les tableaux, les pressions sont en bars absolus.

Revendications

- 5 1. Procédé de production d'un flux (5) comprenant au moins un dérivé d'alcène comprenant les étapes suivantes :
- une étape a) de réaction (2) d'un flux (1) comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes, le ratio desdits alcanes sur lesdits alcènes étant au moins égal à 1 en volume, avec un flux (13) comprenant majoritairement de l'oxygène pour obtenir au moins un flux converti (3) comprenant au moins ledit
 - 10 dérivé d'alcène ;
 - une étape b) de séparation (4) du flux converti (3) issu de l'étape a) en au moins ledit flux (5) comprenant au moins ledit dérivé d'alcène et un flux résiduel (6) comprenant majoritairement un ou des hydrocarbures et un ou des composés inertes ; et
 - 15 - une étape c) de séparation par perméation (7) de tout ou partie dudit flux résiduel (6) en au moins un premier flux (8) comprenant majoritairement un ou plusieurs composés inertes et un second flux (9) comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une proportion non nulle (10) dudit second flux (9) comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures est mise en oeuvre à l'étape a).
- 25 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit flux (1) comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes mis en oeuvre à l'étape a) comprend de 2% à 20% d'alcènes en volume.
- 30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en qu'il comprend en outre une étape d) préalable à l'étape a) de réaction d'un flux (14) comprenant majoritairement un ou plusieurs alcanes avec un flux (17) comprenant majoritairement de l'oxygène pour obtenir au moins ledit flux (1) comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes mis en oeuvre à l'étape a).
- 35 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'une proportion non nulle (18) du second flux (9), obtenu à l'étape c), comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures, est mise à réagir à l'étape d).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre :
- une étape f), adjacente et antérieure à l'étape c), d'oxydation catalytique (21) du monoxyde de carbone, éventuellement présent dans ledit flux résiduel (6) comprenant majoritairement un ou des hydrocarbures et un ou des composés inertes, en dioxyde de carbone ; et/ou
 - une étape g), adjacente et postérieure à l'étape c), d'oxydation catalytique (22) du monoxyde de carbone, éventuellement présent dans ledit second flux (9) comprenant majoritairement un ou plusieurs hydrocarbures, en dioxyde de carbone.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits alcènes comprennent majoritairement, et de préférence sont, du propylène, lesdits alcanes comprennent majoritairement, et de préférence sont, du propane et ledit dérivé d'alcène est l'acroléine et/ou l'acide acrylique.
8. Installation de production d'un flux (5) comprenant au moins un dérivé d'alcène, ladite installation comprenant :
- une unité de conversion (2) d'alcènes en dérivés d'alcènes ;
 - une source (12) de flux comprenant de 2% à 20% en volume d'un ou plusieurs alcènes connectée fluidiquement (1) à ladite unité de conversion (2) ;
 - une source (19) de flux comprenant majoritairement de l'oxygène connectée fluidiquement (13) à ladite unité de conversion (2) ;
 - un séparateur (4) connecté fluidiquement à une sortie (3) de ladite unité de conversion (2) ; et
 - une unité de séparation par perméation (7) connectée fluidiquement à une sortie (6) dudit séparateur (4).
9. Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend une connexion fluidique (10) entre une sortie (9) de ladite unité de séparation par perméation (7) et ladite unité de conversion (2) ou ladite source (12) de flux comprenant majoritairement un ou plusieurs alcènes.
10. Installation selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce qu'elle comprend une connexion fluidique (24) entre une sortie dudit séparateur (4) et une sortie (9) de ladite unité de séparation par perméation (7).

11. Installation selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que ladite source (12) de flux comprenant de 2% à 20% en volume d'un ou plusieurs alcènes comprend un réacteur (15) :
- d'oxy-déshydrogénation connecté fluidiquement (14) à une source (16) d'un flux comprenant majoritairement un ou plusieurs alcanes et à (17) une source (20) de flux comprenant majoritairement de l'oxygène ; ou
 - de déshydrogénation connecté fluidiquement (14) à une source (16) d'un flux comprenant majoritairement un ou plusieurs alcanes.
12. Installation selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens de recyclage (18) placés entre une sortie (9) de ladite unité de séparation par perméation (7) et ledit réacteur (15) d'oxy-déshydrogénation ou de déshydrogénation, ou ladite source (16) d'un flux comprenant majoritairement un ou plusieurs alcanes.
13. Installation selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- une unité (21) de conversion catalytique du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone connectée fluidiquement audit séparateur (4) et à ladite unité de séparation par perméation (7) ; et/ou
 - une unité (22) de conversion catalytique du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone connectée fluidiquement à une sortie (9) de ladite unité de séparation par perméation (7).

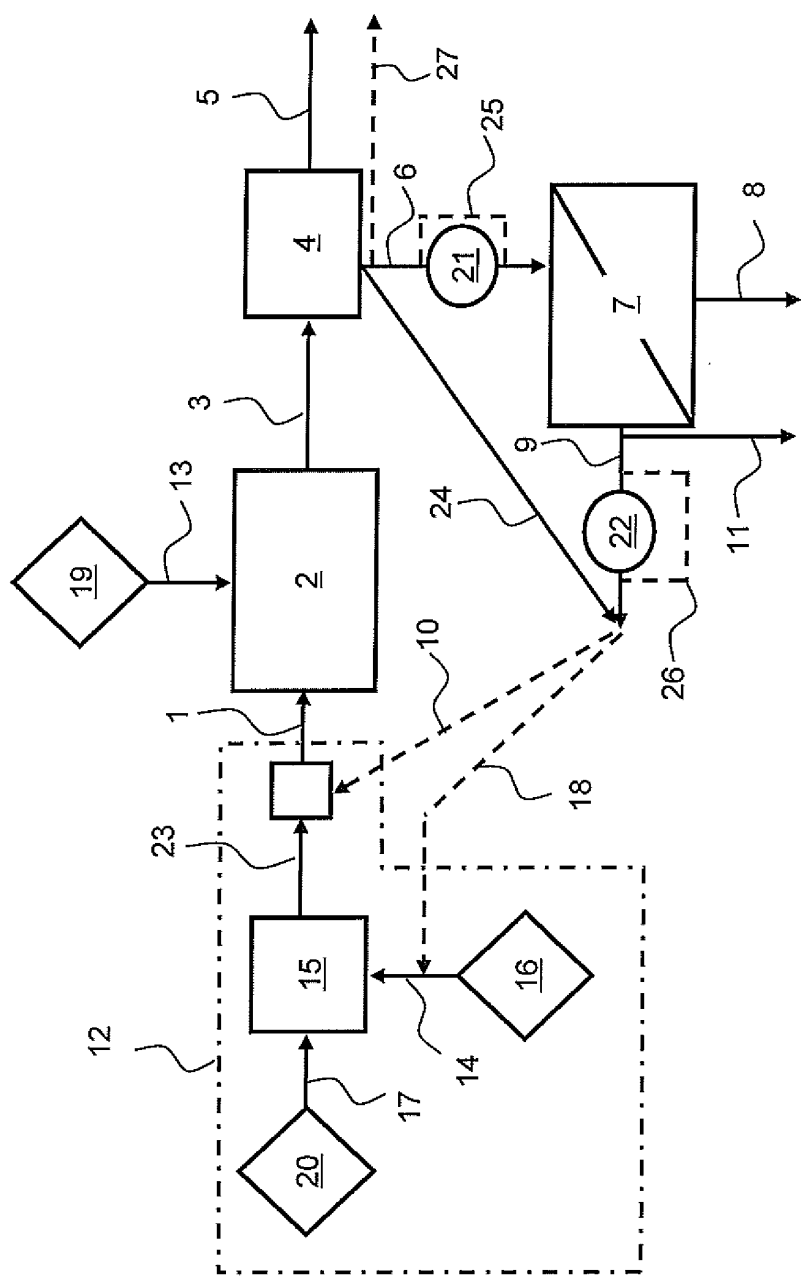


FIG. 1



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 727626
FR 0957731

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		
Y,D	US 4 532 365 A (KHOOBIAR SARGIS [US]) 30 juillet 1985 (1985-07-30) * abrégé * * figure 1 * * colonne 4, ligne 60 - colonne 5, ligne 3 * * * exemples 3,4 * * colonne 8, ligne 63 - ligne 66 * * revendication 1 *	1-13	C07C5/32
Y	US 2006/004226 A1 (MACHHAMMER OTTO [DE] ET AL MACHHAMMER OTTO [DE] ET AL) 5 janvier 2006 (2006-01-05) * abrégé * * alinéa [0002] - alinéa [0005] * * alinéa [0010] * * alinéa [0216] - alinéa [0217] * * revendication 1 *	1-13	
Y	auteur inconnu: "Gastrennung" Wikipedia, freie Enzyklopädie 1 juillet 2009 (2009-07-01), XP002588774 Extrait de l'Internet: URL:http://de.wikipedia.org/wiki/Gastrennung [extrait le 2010-06-24] *Membranverfahren*	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07B C07C B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 juillet 2010		Panday, Narendra	
<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 0957731 FA 727626**

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 **01-07-2010**

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
US 4532365	A	30-07-1985	AUCUN	

US 2006004226	A1	05-01-2006	AUCUN	
