

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 140 083**

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

②① N° d'enregistrement national : **22 09737**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 57/04** (2022.01), C 07 C 51/44, B 01 D 3/14,
C 07 C 51/487

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION D'ACIDE (METH)ACRYLIQUE.

②② Date de dépôt : 26.09.22.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 29.03.24 Bulletin 24/13.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 09.08.24 Bulletin 24/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : *CHOUFFEUR Serge, TRETJAK*
Serge et DANTON Fanny.

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA France Société anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *Arkema France.*

FR 3 140 083 - B1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDE DE FABRICATION D'ACIDE (METH)ACRYLIQUE

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne la production d'acide (méth)acrylique dans un procédé basé sur la mise en œuvre de deux colonnes de distillation (une colonne de déshydratation et une colonne de finition) en l'absence de solvant organique externe. Elle a plus particulièrement pour objet la mise en œuvre d'un craquage thermique précédé d'une évaporation, d'une hydrolyse du pied de la colonne de finition suivi d'un recyclage de la phase gazeuse du craqueur en pied de la colonne de déshydratation et d'une valorisation du résidu de ce craquage par gazéification hydrothermale. Le procédé selon l'invention permet d'améliorer le bilan énergétique du procédé tout en améliorant le bilan matière.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE ET PROBLEME TECHNIQUE

[0002] Le procédé de synthèse d'acide acrylique, exploité à grande échelle industrielle, met en œuvre une réaction d'oxydation catalytique du propylène en présence d'oxygène.

[0003] Cette réaction est conduite généralement en phase gazeuse et le plus souvent en deux étapes : la première étape réalise l'oxydation sensiblement quantitative du propylène en un mélange riche en acroléine, puis, la deuxième étape réalise l'oxydation sélective de l'acroléine en acide acrylique.

[0004] Le mélange gazeux issu de la deuxième étape est constitué, en dehors de l'acide acrylique, de composés non transformés issus des réactifs mis en jeu ou d'impuretés générées lors de l'une au moins des étapes de réaction, à savoir :

[0005] - de composés légers incondensables dans les conditions de température et de pression habituellement mises en œuvre, soit essentiellement : propylène, propane, azote, oxygène non converti, monoxyde et dioxyde de carbone formés en faible quantité par oxydation ultime;

[0006] - de composés légers condensables, soit essentiellement : eau, acroléine non converti, des aldéhydes légers comme formaldéhyde, glyoxal et acétaldéhyde, acide formique, acide acétique ou acide propionique ;

[0007] - de composés ayant une température d'ébullition un peu supérieure à celle de l'acide acrylique : furfuraldéhyde, benzaldéhyde, acide et anhydride maléique, acide benzoïque, acide 2-buténoïque, phénol, protoanémone ;

[0008] - enfin, de composés lourds dérivés d'addition de composés à propriété nucléophile sur la double liaison des monomères carbonyles insaturés, par réaction de Michael.

[0009] La complexité du mélange gazeux obtenu dans ce procédé nécessite de procéder à un

ensemble d'opérations pour récupérer l'acide acrylique contenu dans cet effluent gazeux et le transformer en un grade d'acide acrylique compatible avec son utilisation finale, par exemple la synthèse d'esters acryliques ou la production de polymères d'acide acrylique et/ou d'esters acryliques.

- [0010] Le document EP 2 066 613, basé sur une technologie dite « sans solvant », décrit un procédé de récupération d'acide acrylique (AA) sans utiliser d'eau extérieure, ni de solvant azéotropique. Ce procédé ne met en œuvre que deux colonnes de distillation pour purifier le mélange réactionnel gazeux refroidi : une colonne de déshydratation, et une colonne de finition (ou colonne de purification) alimentée par une partie du flux de pied de la colonne de déshydratation.
- [0011] Selon ce procédé, le flux réactionnel gazeux refroidi est soumis à une déshydratation dans une première colonne. Le flux gazeux distillé en tête de colonne est envoyé dans un condenseur dans lequel les composés légers sont en partie condensés et renvoyés à la colonne de déshydratation sous forme de reflux liquide pour absorber l'acide acrylique, l'effluent gazeux non condensé étant renvoyé au moins en partie vers la réaction et le reste étant éliminé.
- [0012] Le flux de pied de la colonne de déshydratation est envoyé sur une seconde colonne dite colonne de finition. Lors de l'étape de purification/finition, on élimine en pied un flux riche en composés lourds et en tête on récupère un distillat comprenant de l'eau et des sous-produits légers qui est condensé puis recyclé en pied de la première colonne de déshydratation, formant ainsi une boucle de recirculation.
- [0013] On récupère un flux d'acide acrylique purifié sous forme de liquide ou de vapeur, par soutirage latéral de la colonne de finition. L'acide acrylique obtenu est généralement de pureté supérieure à 98,5% massique et contient moins de 0,5% massique d'eau et moins de 0,4% massique d'acide acétique.
- [0014] Les conditions de fonctionnement en température et en pression pour la colonne de finition ne sont pas critiques dans ce procédé, et peuvent être déterminées conformément aux méthodes de distillation connues de l'état de l'art. Cependant, de préférence, la colonne de purification est opérée à une pression inférieure à la pression atmosphérique, évitant ainsi la polymérisation des produits insaturés présents, en minimisant la formation de sous-produits lourds. Ces composés sont des produits lourds qui réduisent le rendement de récupération en consommant l'acide acrylique monomère. Dans le cas d'une unité de production d'AA, il s'agit essentiellement :
- [0015] - de dérivés d'addition d'acide acrylique sur la double-liaison d'une autre molécule d'acide acrylique : acide 3-acryloxypropionique encore appelé "acide acrylique dimère" ou "dimère AA" ;
- [0016] - de dérivés d'addition d'acide acrylique sur la double-liaison sur une molécule de dimère AA, pour former le "trimère AA" et autres oligomères formés par additions

- successives d'acide acrylique sur les doubles liaisons des oligomères AA précédents,
- [0017] - de dérivés d'addition d'acide carboxyliques formés en sous-produits de l'acide acrylique ou d'eau sur la double liaison de l'AA ou des oligomères cités précédemment.
- [0018] Comme la polymérisation radicalaire, cette réaction covalente de formation de dérivés de Michael est fortement favorisée par la température. Par conséquent, la mise en place de colonnes à nombre élevé de plateaux de rectification pour satisfaire aux exigences de qualité de l'acide acrylique conduit à des inconvénients en termes de perte de produit, qui ne peuvent être compensés que par un traitement additionnel de craquage à haute température des dérivés de Michael pour régénérer le monomère acide acrylique ou à un recyclage de ce flux du pied de colonne de finition éventuellement dans une unité d'ester.
- [0019] La récupération de monomères valorisables à partir de composés lourds dérivés de Michael est difficile dans le cas de lourds provenant d'une unité de production d'AA. En effet, au cours du processus de craquage thermique qui régénère de l'acide acrylique, lequel est distillé et valorisé, il reste un résidu dont la viscosité augmente fortement lorsqu'on recherche des hauts rendements de craquage, jusqu'à ne plus pouvoir être extrait du réacteur de craquage.
- [0020] Le principal facteur limitant de l'efficacité de la régénération des composés dérivés de la réaction de Michael contenus dans les flux lourds des ateliers d'AA est l'augmentation de la viscosité du résidu lourd obtenu en pied de craqueur, lorsque la fraction riche en monomères acryliques a été vaporisée, comme décrit dans le document FR2727964. La vaporisation de composés légers pendant le craquage entraîne une concentration des produits lourds dans le flux résidu et une augmentation de la viscosité de ce flux. Cependant, le résidu doit rester suffisamment fluide après refroidissement pour être transporté, puis traité, en vue de sa destruction. La viscosité du résidu obtenue à l'issue du craquage augmente avec le temps de séjour à haute température du mélange à traiter et avec la quantité de monomères légers récupérés par distillation. Pour obtenir une viscosité du résidu compatible avec les conditions de transfert normales et réduire les phénomènes d'encrassement, on est contraint de limiter ces deux paramètres, ce qui a pour effet de réduire le rendement de craquage.
- [0021] La demande FR 2206330 satisfait à cette amélioration du rendement de régénération dans un procédé continu, sans accroissement significatif de la viscosité dynamique proche de 1 Pa.s, en mettant en œuvre une hydrolyse des sous-produits lourds avec un ratio massique eau : lourds acide acrylique allant de 0,1 à 1,3 avant la mise en œuvre d'un craquage thermique.
- [0022] Dans le cas où il existe une production d'esters légers (acrylate de méthyle (AM) ou acrylate d'éthyle (EA)) à proximité de l'unité de production d'AA, un co-craquage des lourds respectifs peut améliorer la situation, en rendant le résidu de craquage plus

fluide. La solution proposée permet de récupérer le maximum d'AA par opération de craquage tout en gérant la viscosité du résidu formé. Ainsi, dans le document EP 717 031 il a été montré qu'il est possible d'améliorer l'efficacité de la récupération de ces produits nobles valorisables, si le craquage est réalisé à partir d'un mélange de lourds provenant d'une unité de production d'AA et d'une unité de production d'ester acrylique (EA), par rapport au craquage individuel des flux lourds de ces unités. L'effet de l'addition de lourds provenant des unités d'esters (LEA) aux lourds provenant d'une unité AA (LAA) est de diminuer la viscosité du résidu final. La réaction de craquage est réalisée à partir de mélanges à ratio de lourds AA / lourds ester de 9/1 à 1/9, à température de 180 à 220°C, sous pression atmosphérique, durant un temps de séjour de 0,5 à 3 heures.

- [0023] Le document FR3110571 propose d'associer au réacteur de craquage, une condensation partielle, ce qui permet d'augmenter le rendement de craquage sans effet notable quant à la viscosité du résidu.
- [0024] Dans le cas d'un traitement des lourds d'acide acrylique (LAA) seuls, il a été également envisagé d'ajouter un solvant au résidu.
- [0025] Le document EP 3255030 enseigne l'addition d'alcools supérieurs pendant le clivage du résidu, l'anhydride maléique présent dans le résidu étant converti en esters d'acide maléique qui sont moins sensibles à la polymérisation.
- [0026] Le document US 6414183 enseigne la dilution du résidu rejeté avec des solvants tels que l'acide acétique, l'eau et le méthanol. Cette dissolution est réalisée sur un pied de colonne à distiller ou d'évaporateur dans une proportion de 0,1 à 5 fois rapporté au produit de pied avant traitement par combustion.
- [0027] La demande WO 2021/224044 décrit un procédé de décomposition de produits d'addition de Michael de l'acide acrylique, par dilution dans un solvant ayant un point d'ébullition à 1013 hPa d'au moins 170°C et une solubilité dans l'eau à 25°C d'au moins 20 g pour 100 g d'eau, ledit solvant étant choisi parmi les alcools tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et le 2-éthoxyéthanol, les carboxamides tels que le N,N-diméthylacétamide, le N-méthylacétamide et le N,N-diméthylformamide, les sulfoxydes tels que le diméthylsulfoxyde, et des sulfones telles que le sulfolane.
- [0028] Cependant, ces solutions présentent plusieurs désavantages, comme la génération de déchets à brûler, la fourniture d'un équipement supplémentaire pour la réalisation du mélange ou la consommation énergétique si on suppose que l'on ait choisi l'eau comme solvant qu'il faut vaporiser. De plus, la plupart de ces solvants génèrent des dérivés azotés ou soufrés lors du brûlage.
- [0029] L'oxydation des matières organiques (incinération) en gaz carbonique et eau est souvent utilisée pour traiter des résidus organiques et produire de la vapeur de

chauffage. Dans le procédé classique, on utilise une oxydation rapide des combustibles organiques pour produire de la chaleur qu'on transfère ensuite dans un échangeur de chaleur à un fluide tel que l'eau. Une perte de chaleur de 10-15% est attendue par suite des pertes se produisant nécessairement dans la colonne d'échappement des chaudières classiques. Outre le bouchage possible dû aux solides alimentant la chaudière, des points chauds dus à des dépôts de sels sur les tubes de chaudières, ou des dépôts de cendres sur les faces des tubes exposées à la flamme ou aux gaz chauds, réduisent la bonne transmission de chaleur et par conséquent le rendement de transfert de chaleur, voire entraînent des pertes de temps très coûteuses par suite de rupture des parois des tubes.

[0030] D'une part, il subsiste un besoin de disposer d'un train de purification sans solvant des lourds issus du pied de la colonne de finition, qui soit indépendant du fonctionnement des unités d'ester (méth)acrylique. D'autre part, il est souhaitable de pouvoir valoriser le résidu ultime issu de la fabrication d'acide (méth)acrylique en gaz méthane exportable, au lieu de le transformer en CO₂ par combustion.

Résumé de l'invention

[0031] La présente invention permet de répondre aux besoins susmentionnés. Plus particulièrement, l'invention fournit un procédé amélioré de production d'acide (méth)acrylique qui permet de mieux valoriser les produits ultimes envoyés habituellement à l'incinération, en régénérant par craquage les matières premières et en transformant le résidu en gaz combustible. Le procédé selon l'invention permet d'améliorer le bilan énergétique du procédé tout en améliorant le bilan matière.

[0032] Ce résultat est obtenu par la mise en œuvre d'un craquage thermique précédé d'une évaporation, d'une hydrolyse du pied d'une colonne de finition suivi d'un recyclage de la phase gazeuse du craqueur en pied de la colonne de déshydratation et d'une valorisation du résidu de ce craquage par gazéification hydrothermale.

[0033] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'acide (méth)acrylique technique, en l'absence de solvant organique, à partir d'un mélange réactionnel gazeux comprenant de l'acide (méth)acrylique obtenu par oxydation en phase gazeuse d'un précurseur de l'acide (méth)acrylique, comprenant les étapes suivantes :

- a. une étape de déshydratation dudit mélange réactionnel gazeux dans une première colonne de distillation dite colonne de déshydratation, conduisant à un flux de tête dont une partie au moins est condensée et renvoyée à la colonne de déshydratation sous forme de reflux, et à un flux de pied dont une partie au moins est renvoyée dans la partie inférieure de la colonne de déshydratation pour former une boucle de recirculation ;
- b. une étape de distillation d'au moins une partie dudit flux de pied de la colonne

de déshydratation dans une seconde colonne de distillation dite colonne de finition, permettant de séparer un flux de pied contenant des composés lourds, un flux de tête contenant des composés légers, dont une partie au moins est renvoyée dans la colonne de déshydratation et un flux de soutirage latéral d'acide (méth)acrylique technique ;

- c. une étape de concentration dudit flux de pied de la colonne de finition dans un évaporateur conduisant à un flux de pied concentrant les adduits de Michael, et un flux de tête comprenant de l'acide (méth)acrylique qui est renvoyé dans la colonne de finition ;
- d. une étape d'hydrolyse dudit flux de pied de l'évaporateur, en présence de l'eau, dans un hydrolyseur, conduisant à l'obtention d'un flux de produits hydrolysés ;
- e. une étape de craquage thermique dudit flux de produits hydrolysés, dans un craqueur, conduisant à l'obtention d'un flux de tête que l'on recycle à la colonne de déshydratation et d'un résidu de pied ; et
- f. une étape de traitement hydrothermal dudit résidu, en présence de l'eau, réalisée dans un équipement de gazéification hydrothermale conduisant à l'obtention en tête de gaz de type méthane, hydrogène et CO₂, et en pied des résidus solides et de l'eau.

[0034] La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de l'art. Elle fournit plus particulièrement un procédé permettant d'obtenir un acide (méth)acrylique technique de haute pureté ayant comme spécification une pureté en acide (méth)acrylique supérieure à 98,5%, intégrant un procédé de valorisation des adduits en Michael en réactifs recyclés dans le procédé, augmentant ainsi la productivité du procédé et améliorant le bilan énergétique par la valorisation du résidu à éliminer.

[0035] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit, en référence à la [Fig.1] annexée.

[0036] [Fig.1] : schéma global du procédé de purification de l'acide acrylique avec l'association d'un évaporateur en pied de la colonne de finition, d'un craqueur thermique précédé d'un hydrolyseur avec les équipements de gazéification hydrothermale.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0037] L'invention fournit un procédé amélioré permettant d'obtenir un acide (méth)acrylique technique de haute pureté.

[0038] Selon diverses réalisations, ledit procédé comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés.

[0039] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est un procédé de fa-

brication d'acide acrylique technique de haute pureté.

[0040] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est un procédé de fabrication d'acide méthacrylique technique de haute pureté.

[0041] L'invention est décrite ci-après en prenant l'exemple du procédé de fabrication de l'acide acrylique. Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre d'autres étapes préliminaires, intermédiaires ou subséquentes pour autant qu'elles n'affectent pas négativement l'obtention de l'acide acrylique purifié.

[0042] Selon un mode réalisation de l'invention, le précurseur de l'acide acrylique est l'acroléine.

[0043] Selon un mode réalisation de l'invention, l'acroléine est obtenue par oxydation de propylène ou par oxydéshydrogénation de propane.

[0044] Selon un mode réalisation de l'invention, le mélange réactionnel gazeux comprenant de l'acide acrylique obtenu par oxydation en phase gazeuse d'un précurseur de l'acide acrylique comprend du carbone d'origine renouvelable.

[0045] Selon un mode réalisation de l'invention, le précurseur de l'acide acrylique est dérivé du glycérol, de l'acide 3-hydroxypropionique ou de l'acide 2-hydroxypropionique (acide lactique).

[0046] Selon un mode réalisation préféré de l'invention, le mélange réactionnel gazeux comprend de l'acide acrylique dérivé de propylène obtenu selon un procédé d'oxydation en deux étapes.

[0047] Selon un mode de réalisation, la colonne de finition est une colonne de distillation classique.

[0048] Selon un mode de réalisation, la colonne de finition est une colonne à paroi séparatrice.

[0049] Selon un mode de réalisation la colonne de finition opère sous une pression réduite de 5 à 60 kPa.

[0050] Selon un mode de réalisation, un agent chimique de réduction des aldéhydes peut être injecté dans l'alimentation de la colonne de finition.

[0051] Selon un mode de réalisation, l'évaporateur placé en pied de la colonne de finition est un évaporateur à film travaillant sous pression réduite de 0,5 à 100 kPa.

[0052] Selon un mode de réalisation, le produit de tête de l'évaporateur est recyclé dans la ligne de soutirage latéral de la colonne de finition.

[0053] Selon un mode de réalisation, le produit de tête de l'évaporateur est recyclé en pied de la colonne de finition, en dessous de la ligne de soutirage latéral.

[0054] Selon un mode de réalisation, la pression dans l'hydrolyseur varie entre 0,1 et 2 MPa, de préférence entre 0,5 et 1,5 MPa.

[0055] Selon un mode de réalisation, le ratio massique eau/adduits dans l'hydrolyseur varie de 0,1 à 1,3 bornes comprises.

- [0056] Selon un mode de réalisation, la température dans l'hydrolyseur varie entre 80 et 200°C, de préférence entre 150 et 200°C.
- [0057] Selon un mode de réalisation, la réaction de craquage thermique a lieu en l'absence de catalyseur.
- [0058] Selon un mode de réalisation, la température de craquage est comprise entre 140 et 260°C, de préférence entre 160 et 210°C.
- [0059] Selon un mode de réalisation, le craquage thermique est effectué sur des adduits d'acide acrylique.
- [0060] Selon un mode de réalisation, le craquage thermique est effectué sur un mélange d'adduits d'acide acrylique et d'esters.
- [0061] Selon un mode de réalisation, le temps de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur de craquage est compris entre 0,5h et 10h, de préférence entre 4h et 10h.
- [0062] Selon un mode de réalisation, la réaction de craquage thermique a lieu à pression atmosphérique ou sous légère pression (maximum 0,2 MPa).
- [0063] Selon un mode de réalisation, le produit en tête du craqueur est recyclé au bouilleur de la colonne de déshydratation.
- [0064] Selon un mode de réalisation, le produit de tête du craqueur est mélangé au produit de tête de la colonne de finition.
- [0065] Selon un mode de réalisation, le flux de pied du réacteur (résidu) obtenu à l'issue de l'opération de craquage thermique présente une viscosité dynamique inférieure à 1 Pa.s, de préférence inférieure à 10 Pa.s, mesurée à température de 100°C, par exemple à l'aide d'un viscosimètre Brookfield "CAP 1000+" de type cône – plan.
- [0066] Selon un mode de réalisation, des inhibiteurs de polymérisation sont utilisés dans au moins l'une des étapes du procédé de fabrication selon l'invention. L'ajout des inhibiteurs de polymérisation peut se faire à différents endroits, avec l'introduction des réactifs ou en tête de colonne de distillation, échangeurs et condenseurs.
- [0067] Comme inhibiteurs de polymérisation utilisables, on peut citer par exemple la phénothiazine (PTZ), l'hydroquinone (HQ), l'éther mono méthylique d'hydroquinone (EMHQ), le di-tert-butyl para-crésol (BHT), la paraphénylène diamine, le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy), le di-tert-butylcatéchol, ou les dérivés du TEMPO, tel que le OH-TEMPO, l'acétate de manganèse seuls ou leurs mélanges en toutes proportions, à des teneurs dans le milieu de réaction pouvant être comprises entre 50 ppm et 5000 ppm, éventuellement en présence d'air appauvri, mais généralement à des teneurs comprises entre 150 ppm et 1000 ppm.
- [0068] Pour rendre les inhibiteurs plus efficaces, il convient d'injecter en pied de colonne de l'oxygène, de l'air ou de l'air dit appauvri à 7% O₂. De façon préférée, la quantité d'oxygène injectée correspond à une teneur de 0,2% à 0,5% rapportée à la quantité de vapeur organique dans la colonne.

- [0069] Selon un mode de réalisation, ledit équipement de gazéification hydrothermale comprend un premier réacteur, un deuxième réacteur et un séparateur gaz liquide.
- [0070] Selon un mode de réalisation, le résidu est injecté tel quel dans la gazéification et l'eau nécessaire au traitement hydrothermal est injectée par ailleurs.
- [0071] Selon un mode de réalisation, le résidu est mélangé avec l'eau nécessaire au traitement hydrothermal avant l'introduction dans la gazéification.
- [0072] Selon le mode de réalisation, la gazéification hydrothermale est réalisée à une température de 350-450°C et une pression de 25 MPa.
- [0073] Selon le mode de réalisation la gazéification hydrothermale comprend un gazéifieur permettant de séparer en pied le sel, et en tête un mélange gaz et liquide.
- [0074] Selon un mode de réalisation, la gazéification hydrothermale comprend un séparateur permettant de séparer le sel dans des conditions critiques, un gazéifieur et un séparateur gaz liquide.
- [0075] Selon un mode de réalisation, la gazéification hydrothermale comprend un séparateur de sel, un gazéifieur comprenant un catalyseur, et un séparateur gaz liquide.
- [0076] Selon un mode de réalisation, la concentration en résidu / eau + résidu dans le séparateur de sel est comprise entre 10g/l et 400 g/l.
- [0077] Selon un mode de réalisation, l'eau utilisée pour réaliser la gazéification hydrothermale peut être de l'eau déminéralisée, de l'eau issu de forage, ou de l'eau faiblement minéralisée.
- [0078] Selon un mode de réalisation, l'eau en sortie du gazéificateur, exempte de composés organiques, peut être avantageusement recyclée à l'alimentation du séparateur ou à l'alimentation de l'hydrolyseur.
- [0079] Selon un mode de réalisation, les sels obtenus et séparés peuvent être valorisés comme fertilisants.
- [0080] Selon un mode de réalisation, une proportion de 94% à 99 % du carbone introduit dans la gazéification est valorisée sous forme de gaz.
- [0081] Selon un mode de réalisation, le gaz issu de la gazéification est composé de 40-70% de méthane, 5-20% d'hydrogène et 20-40% de dioxyde de carbone.
- [0082] Selon un mode de réalisation, les gaz peuvent être encore fractionnés pour isoler le méthane des autres composés.
- [0083] Selon le procédé représenté à la [Fig.1], un mélange réactionnel gazeux 1 comprenant de l'acide acrylique obtenu par oxydation en phase gazeuse d'un précurseur de l'acide acrylique alimente une première colonne de distillation 10. Le mélange réactionnel gazeux comportant un rapport massique eau/acide acrylique généralement compris entre 0,3 et 2, de préférence entre 0,3 et 1,2, peut être préalablement refroidi avant d'être soumis à une déshydratation dans la colonne de déshydratation 10.
- [0084] Le mélange réactionnel comprend en plus de l'eau et l'acide acrylique, des produits

légers incondensables tels que l'azote, l'oxygène, le monoxyde et le dioxyde de carbone, ainsi que différents sous-produits légers ou lourds de différente nature chimique, pouvant être des aldéhydes légers comme l'acroléine, le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde, des aldéhydes lourds tels que le furfuraldéhyde ou le benzaldéhyde, des acides légers tels que l'acide formique, l'acide acétique ou l'acide propionique, des acides lourds tels que l'acide maléique, l'acide benzoïque ou l'acide 2-buténoïque, et de la protoanémone composé lourd de type lactone.

[0085] La colonne de déshydratation conduit à un flux de tête 2 dont au moins une partie est condensée dans un condenseur 13 et renvoyée à la colonne de déshydratation sous forme de reflux 7 pour absorber l'acide acrylique, l'autre partie (flux 14) comprenant les composés légers incondensables étant généralement envoyée partiellement ou totalement à un dispositif d'épuration ou recyclée en partie vers d'autres étapes du procédé de production d'acide acrylique, de préférence dans une étape située en amont du réacteur de production du mélange réactionnel 1.

[0086] L'étape de déshydratation a pour but d'éliminer dans un flux de tête l'essentiel de l'eau présente dans le mélange réactionnel, mais aussi les composés légers incondensables et les composés légers condensables. Elle génère un flux de tête 2 comprenant l'essentiel de l'eau et des composés légers, avec de l'acide acrylique et des composés lourds en quantité très faible, et un flux de pied 15 appauvri en composés légers comprenant l'essentiel de l'acide acrylique avec des sous-produits lourds, et une teneur massique en eau généralement inférieure à 10%, de préférence inférieure à 7%.

[0087] Une composition massique typique du flux de pied 15 de la colonne de déshydratation comprend essentiellement de l'acide acrylique (70-90%), de l'acide acétique (2-20%), de l'eau (2-15%), et des sous-produits lourds.

[0088] La colonne de déshydratation comprend généralement de 5 à 50 plateaux théoriques, de préférence de 20 à 30 plateaux théoriques.

[0089] Avantageusement, la colonne de déshydratation fonctionne à la pression atmosphérique ou légèrement supérieure, jusqu'à une pression absolue de $1,5 \times 10^5$ Pa.

[0090] Avantageusement, la température dans la partie supérieure de la colonne de déshydratation est d'au moins 40°C, de préférence est comprise entre 40°C et 80°C. La température du flux de pied de la colonne de déshydratation ne dépasse pas de préférence 120°C.

[0091] Le flux de pied 15 de la colonne de déshydratation est envoyé au moins en partie (flux 3), en tête d'une seconde colonne de distillation 16, dite colonne de purification ou colonne de finition, dans laquelle sont séparés un flux de tête 8 et un flux de pied 9.

[0092] Une partie 20 du flux liquide 15 de pied de la colonne de déshydratation est envoyée dans un échangeur de chaleur 12 qui peut être un réchauffeur ou un refroidisseur et réinjectée dans la colonne de déshydratation, de façon à constituer une boucle de recir-

- culation en pied. De préférence, la partie 11 de la boucle de pied est réinjectée entre l'alimentation du mélange gazeux réactionnel et la tête de colonne de déshydratation.
- [0093] Le reste (flux 3) du flux liquide 15 est envoyé en alimentation de la colonne de finition 16.
- [0094] La colonne de finition 16 est généralement une colonne de distillation classique comprenant de 5 à 30 plateaux théoriques, de préférence de 8 à 20 plateaux théoriques. Cette colonne de distillation est associée en pied à au moins un rebouilleur 17 et en tête à un condenseur 19.
- [0095] La température et la pression dans la colonne 16 ne sont pas critiques, et peuvent être déterminées conformément aux méthodes de distillation connues de l'état de l'art. Cependant, de préférence, la colonne de finition 16 fonctionne à une pression inférieure à la pression atmosphérique, permettant de fonctionner à des températures relativement faibles, évitant ainsi la polymérisation des produits insaturés présents, et minimisant la formation de sous-produits lourds.
- [0096] Avantageusement, la colonne de finition fonctionne sous une pression absolue allant de 5 kPa à environ 60 kPa, la température du flux de tête étant avantageusement comprise entre 40°C et environ 90°C, et la température du flux de pied étant comprise entre 60°C et 120°C.
- [0097] Le flux gazeux de tête 8 de la colonne de finition est envoyé dans le condenseur 19, et le flux liquide sortant 4 est renvoyé vers la colonne de déshydratation, mélangé au flux de la boucle de pied de la colonne de déshydratation. Le flux de tête 8 comprend de l'eau et les sous-produits légers condensables.
- [0098] Le flux 5 de soutirage latéral situé dans le premier tiers du bas de la colonne de finition de préférence au-dessus du plateau théorique 3 à compter du fond de colonne comprend de l'acide acrylique technique de pureté >98,5%.
- [0099] Le flux 9 séparé en pied de la colonne de finition comprend l'essentiel des sous-produits lourds, notamment des produits d'addition de Michael tels que l'acide 3-acryloxypropionique, de l'anhydride/acide maléique, de l'acide benzoïque, ainsi que des inhibiteurs de polymérisation. Une composition massique typique du flux de pied 9 comprend essentiellement de l'acide acrylique (70-90%), des inhibiteurs de polymérisation (0,5-2%) et des sous-produits lourds (5-30%).
- [0100] Ce flux 9 peut être en partie recyclé dans le bas de la colonne de finition, ou envoyé vers un évaporateur à film tombant via la ligne 6.
- [0101] L'évaporateur 21 fonctionne sous une pression réduite de 0,5kPa à 60 kPa et dans une gamme de température de 50°C à 150°C. Après condensation et ajout de stabilisant le flux gazeux 22 comprenant essentiellement de l'acide acrylique est renvoyé dans la colonne un étage théorique en dessous du soutirage latéral.
- [0102] De façon préférentielle, le résidu 25 comprend encore une teneur en acide acrylique

> 10% et <40% afin de limiter la viscosité de ce dernier. Ce flux 25 ainsi que de l'eau 34 sont introduites sous pression dans un réacteur permettant d'hydrolyser durant un temps compris entre 1h et 5h sous une pression autogène de la pression atmosphérique à 2MPa dans une gamme de température allant de 100°C à 170°C. Ce réacteur peut être un réacteur parfaitement agité, un réacteur équipé d'une boucle de recirculation externe et d'un échangeur ou un réacteur piston. Le flux 27 alimente alors un craqueur thermique.

- [0103] Ce craqueur 28 comprend un séparateur gaz liquide, une boucle de recirculation externe alimentée par un échangeur tubulaire chauffé par de la vapeur ayant une pression comprise entre 1,5 et 3 MPa. La durée du craquage est comprise entre 1h à 10h sous une pression proche de la pression atmosphérique. Après condensation totale et ajout d'inhibiteur le flux de tête 32 est mélangé au flux 4 qui retourne à la colonne de déshydratation.
- [0104] Le résidu 30 et de l'eau 37 sont injectés par deux circuits via des pompes haute pression dans un équipement de gazéification hydrothermale 33 dans une gamme de température comprise entre 350°C et 450°C et une pression de 25 MPa. Cet équipement comprend :
- [0105] - un premier réacteur permettant de séparer le sel en pied de celui-ci, de la solution eau et organique,
- [0106] - un second réacteur de gazéification comprenant un catalyseur, qui permet de terminer la conversion des produits organiques en gaz, et
- [0107] - un séparateur gaz liquide qui permet de récupérer en pied, une phase aqueuse 35 que l'on pourra recycler à l'entrée du séparateur ou à l'entrée de l'hydrolyseur, et une phase gazeuse 36 riche en méthane que l'on pourra valoriser pour produire du courant, qui pourra amener l'énergie nécessaire au fonctionnement de la gazéification mais également à celles de la réaction et du train de purification de ce procédé ou être exportée par ailleurs.
- [0108] Cette gazéification hydrothermale peut être réalisée en batch, ou de préférence en mode continu.
- [0109] Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

PARTIE EXPERIMENTALE

- [0110] Dans les exemples, les pourcentages sont indiqués en poids sauf indication contraire et les abréviations suivantes ont été utilisées :
- [0111] PTZ : Phénothiazine
- [0112] AA : Acide acrylique
- [0113] MA : Acide Maléique
- [0114] H2O : Eau

- [0115] DiAA : Dimère de l'acide acrylique
- [0116] AA3 : Trimère de l'acide acrylique
- [0117] Lourds : Oligomères de Masse supérieure à AA3
- [0118] HQ : Hydroquinone
- [0119] ACOH : Acide Acétique
- [0120] LAA : lourds d'acide acrylique

Exemples

Essai au Pilote de purification sans solvant

- [0121] Les caractéristiques du procédé sans solvant sont les suivantes :
- [0122] Colonne de Déshydratation : diamètre 300mm
- [0123] Nombre d'étages théoriques : 22
- [0124] Colonne de Finition : diamètre 300mm
- [0125] Nombre d'étages théoriques : 17
- [0126] Soutirage latéral : 14
- [0127] Les compositions obtenues aux différents points du procédé sont indiquées dans le Tableau 1 :
- [0128] [Tableaux1]

	Pied Colonne de Déshydratation	Pied de la colonne de finition	Soutirage latéral	Tête de la colonne de finition
AA(%)	71,65	86,54	98,95	64,8
ACOH (%)	11,9	0,0022	0,0084	15
DiAA(%)	0,84	10,94	0,77	1,42
H2O(%)	14	0,047	0,094	17,22
MA(ppm)	980	6300	124	20
HQ (ppm)	845	11130	400	44
PTZ(ppm)	110	5000	750	50

- [0129] Le pied de colonne contient environ 11% de DiAA que l'on va concentrer sur un évaporateur à film.
- [0130] Concentration du pied de colonne sur un évaporateur à film
- [0131] La concentration du pied de colonne a été simulée sur Aspen.
- [0132] Les conditions opératoires et les compositions figurent dans le tableau 2 ci –après :

[0133] [Tableaux2]

	Unités	Alimentation	PIED	TETE
Température	°C	50	130	130
Pression	MPa	0,1	0,04	0,04
Débit Massique	kg/hr	100,0	19,7	80,3
Fraction Massique				
AA		0,87	0,40	0,98
DIAA		0,11	0,49	0,02
HQ		0,011	0,054	0,0005
PTZ		0,005	0,025	1,63E-05
MA		0,006	0,031	0,0001

[0134] La concentration du produit de pied par évaporation est efficace. En effet on assiste à une diminution de la teneur en AA dans le pied. Par contre cette évaporation qui génère en tête un acide acrylique ayant une pureté de 98% n'est pas assez efficace pour que ce produit puisse être mélangé à l'acide acrylique technique obtenu au soutirage latéral et devra par conséquent être recyclé dans la colonne.

[0135] Craquage thermique avec ou sans hydrolyse préalable

[0136] Cet exemple correspond aux exemples 1 et 2 de la demande FR 2206330 et présente l'intérêt de traiter le pied de l'évaporateur par craquage précédé d'une hydrolyse sur l'efficacité de ce traitement. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

[0137] A noter également que le produit de tête sera donc composé d'environ 70% d'AA et 30% d'eau, ce qui est très proche de la composition de la tête de la colonne de finition et rend le mélange de ces deux fluides très aisés.

[0138] [Tableaux3]

	Avec hydrolyse	Sans hydrolyse
N° essai	1	2
Hydrolyse - température	150°C	-
Temps de séjour hydrolyse	1h	-
Ratio eau/LAA	0,5	-
Température craquage	173°C	183°C
Temps de séjour craquage	10h	10h
Taux de Récupération Utile	68,95%	29,2%
Taux de Craquage global	94,85%	45,1%
Viscosité du résidu en Pa.s @ 100°C	0,785	1,034

Gazéification hydrothermale

[0139] La gazéification hydrothermale va être illustrée par un cas très similaire d'adduits de Michael à savoir ceux de lourds d'acrylate de butyle.

[0140] Le mélange de lourds ABU est composé de

[0141] - Butanol < 0,1%

[0142] - Acrylate de butyle (5-10%)

[0143] - Hydroxypropionate de butyle (HPB) : 1-3%

[0144] - Butoxypropionate de butyle (BPB) 70-80%

[0145] - Acryloxypropionate de butyle (AA/ABU) 4-6%

[0146] - Dibutylmaléate : 2-5%

[0147] - Phénothiazine : 1-3%.

[0148] On introduit à raison de 33g/h de lourds ABU ainsi que 970 g/h d'eau par deux tubulures différentes dans un séparateur et un réacteur catalytique fonctionnant tous deux à 400°C et 25 MPa. Au bout de 6h d'essai dans des conditions stabilisées, les lourds ABU sont transformés en un mélange gazeux ayant comme composition volumique : 51% de CH₄ ; 34% CO₂ et 19% H₂. La quantité d'énergie de ce gaz correspond à 7096 kWh/Tonne ABU. La quantité de COT (carbone organique total) est < 1mg/l.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de fabrication d'acide (méth)acrylique technique, en l'absence de solvant organique, à partir d'un mélange réactionnel gazeux comprenant de l'acide (méth)acrylique obtenu par oxydation en phase gazeuse d'un précurseur de l'acide (méth)acrylique, comprenant les étapes suivantes :

- a. une étape de déshydratation dudit mélange réactionnel gazeux dans une première colonne de distillation dite colonne de déshydratation, conduisant à un flux de tête dont une partie au moins est condensée et renvoyée à la colonne de déshydratation sous forme de reflux, et à un flux de pied dont une partie au moins est renvoyée dans la partie inférieure de la colonne de déshydratation pour former une boucle de circulation ;
- b. une étape de distillation d'au moins une partie dudit flux de pied de la colonne de déshydratation dans une seconde colonne de distillation dite colonne de finition, permettant de séparer un flux de pied contenant des composés lourds, un flux de tête contenant des composés légers, dont une partie au moins est renvoyée dans la colonne de déshydratation et un flux de soutirage latéral d'acide (méth)acrylique technique ;
- c. une étape de concentration dudit flux de pied de la colonne de finition dans un évaporateur conduisant à un flux de pied concentrant les adduits de Michael, et un flux de tête comprenant de l'acide (méth)acrylique qui est renvoyé dans la colonne de finition ;
- d. une étape d'hydrolyse dudit flux de pied de l'évaporateur, en présence de l'eau, dans un hydrolyseur, conduisant à l'obtention d'un flux de produits hydrolysés ;
- e. une étape de craquage thermique dudit flux de produits hydrolysés, dans un craqueur, conduisant à l'obtention d'un flux de tête que l'on recycle à la colonne de déshydratation et d'un résidu de pied ; et
- f. une étape de traitement hydrothermal dudit résidu, en présence de l'eau, réalisée dans un équipement de gazéification hydrothermale conduisant à l'obtention en tête de gaz de type méthane, hydrogène et CO₂, et en pied des résidus solides et

de l'eau.

- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'évaporateur placé en pied de la colonne de finition est un évaporateur à film travaillant sous pression réduite de 0,5 à 100 kPa.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le produit de tête de l'évaporateur est recyclé en pied de la colonne de finition en dessous de la ligne de soutirage latéral.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la température de l'hydrolyseur varie entre 80 et 200°C.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le ratio massique eau/adduits dans l'hydrolyseur varie de 0,1 à 1,3 bornes comprises.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le craquage thermique est effectué sur des adduits d'acide acrylique.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le craquage thermique est effectué sur un mélange d'adduits d'acide acrylique et d'esters acryliques.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le produit de tête du craqueur est mélangé au produit de tête de la colonne de finition.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la gazéification hydrothermale comprend un séparateur permettant de séparer le sel dans des conditions critiques, un gazéifieur et un séparateur gaz liquide.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel la concentration en résidu / eau + résidu dans ledit séparateur est comprise entre 10g/l et 400 g/l.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la gazéification génère un gaz composé de 40 à 70% de méthane, 5-20% d'hydrogène et 20-40% de dioxyde de carbone.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel l'eau en sortie du gazéificateur, exempte de composés organiques, est recyclée à l'alimentation du séparateur ou à l'alimentation de l'hydrolyseur.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

EP 2 066 613 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES
INC [US]) 10 juin 2009 (2009-06-10)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT