

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 mai 2011 (05.05.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2011/051621 A2

- (51) Classification internationale des brevets :  
C07B 41/00 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)  
C07C 45/33 (2006.01) B01J 12/00 (2006.01)  
C07C 51/215 (2006.01) C07C 5/32 (2006.01)  
C07C 47/22 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2010/052302
- (22) Date de dépôt international :  
27 octobre 2010 (27.10.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0957731 2 novembre 2009 (02.11.2009) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR  
L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES  
GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay,  
F-75007 Paris (FR). ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420,  
rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CLAEYS,  
Christophe [FR/FR]; 17, rue Féguil, F-91470 Limours  
(FR). GARCIA, Alberto [ES/ES]; Calle Joaquin Velasco  
Martin n°4, 3°D, E-47014 Valladolid (ES). GERARD,  
Sylvain [FR/FR]; 4, rue du calvaire, Parc de Béarn Bât.1,  
F-92210 Saint-Cloud (FR). DUPONT, Nicolas [FR/FR];  
16 Place Saint Simplicie, F-57000 Metz (FR). DUBOIS,  
Jean-Luc [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Millery  
(FR). TRETJAK, Serge [FR/FR]; 80 Avenue de la Paix,  
F-57520 Roulhing (FR). TLILLI, Nabil [FR/FR]; 11, rue  
Saint-Gengoulf, F-57000 Metz (FR).
- (74) Mandataires : NIEMANN, Frédéric et al.; Cabinet  
Plasseraud, 52, rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex  
09 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING ALKENE DERIVATIVES

(54) Titre : PROCÉDÉ ET DISPOSITIF DE PRODUCTION DE DÉRIVÉS D'ALCÈNES

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing a flow containing at least one alkene derivative, including the following steps: a step a) of reacting a flow containing one or more alkenes and one or more alkanes - the ratio of said alkenes to said alkanes being at least 1 by volume - with a flow containing mainly oxygen, in order to obtain at least one converted flow containing at least said alkene derivative; a step b) of separating the converted flow produced in step a) into at least said flow containing at least said alkene derivative and a residual flow containing mainly one or more hydrocarbons and one or more inert compounds; and a step c) of separating all or a portion of said residual flow by means of permeation into at least one first flow containing mainly one or more inert compounds and a second flow containing mainly one or more hydrocarbons.

(57) Abrégé : 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.



WO 2011/051621 A2

### Procédé et dispositif de production de dérivés d'alcènes

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  
5 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  
10 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  
15 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  
20 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  
25 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. En outre, le procédé de séparation mis en œuvre dans le document US 4 532 635 ne permet pas de récupérer les composés incondensables  
30 tels que l'oxygène. Celui-ci ne peut plus être recyclé et est par conséquent perdu, ce qui a un impact sur le coût global du procédé.

Le document US 2006/004226 A1 divulgue un procédé de production d'acroléine ou d'acide acrylique à partir de propane. Le propane est déshydrogéné par catalyse hétérogène,  
35 les composants secondaires sont séparés et le mélange gazeux, comprenant du propane et du propène sont oxygénés partiellement par catalyse hétérogène 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 l'oxygène en excès. Ce flux est recyclé vers l'étape de déshydrogénation sans séparation supplémentaire.

5 Le document US-B-6423875 divulgue également 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 inertes. Ce flux est  
10 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.

15

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  
20 nombreuses vannes et des équipements d'usure réclamant une maintenance coûteuse. La 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  
25 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  
30 mentionnés ci-dessus, c'est à dire en particulier de fournir un procédé et un dispositif de 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.

35 A cette fin, l'invention concerne un 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.

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 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 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 CO<sub>2</sub>. La 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.

La partie non réactionnelle du flux est désignée par le terme « ballast gazeux ». Les constituants du ballast gazeux ne participent pas aux réactions chimiques. Leur intérêt réside par contre dans leur capacité calorifique (Cp), i.e. leur capacité à capturer la chaleur libérée par la réaction chimique tout en limitant l'augmentation de la température.

De préférence, le ballast gazeux comprend moins de 10 %, voire moins de 5%, en volume d'un gaz choisi parmi l'azote, l'argon et leur mélange. 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 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 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.

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, CO<sub>2</sub>, l'eau, l'azote et/ou l'argon, et des hydrocarbures n'ayant pas, ou pas complètement, réagi dans l'unité de conversion. Le 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.

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 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'alcane, craqueur d'hydrocarbures...) et/ou est simplement utilisé comme combustible (four de chaudière). L'unité de perméation met en œuvre une ou 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 polyetherimides, les polyéthylènes, les polyacétylènes, les polyéthersulfones, les polysiloxanes, les polyvinilidènes fluorides, les polybenzimidazoles, les polybenzoxazoles, les polyacrylonitriles, les polyazoaromatiques et les copolymères de ces polymères.

15

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'alcane. En général, le ballast gazeux comprend au moins 30 % en volume d'alcane, de préférence au moins 50 % en volume d'alcane. Cette alimentation provient en général d'une colonne de fractionnement d'alcane/alcène, d'un vapocraqueur ou craqueur catalytique (suivi éventuellement d'une hydrogénation des dioléfines), d'une unité de déshydrogénation d'alcane ou du recyclage du ballast gazeux. La charge d'alcane/alcène est envoyée directement à l'unité de conversion en dérivés d'alcène. La séparation des alcanes et des inertes (e.g. CO<sub>2</sub>) par perméation après l'unité de production de dérivés d'alcène 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'alcane. Dit autrement, le procédé selon l'invention, utilisant une charge d'alcène de basse pureté et une unité de perméation, permet de produire des dérivés d'alcène et un flux riche en alcanes à moindre coût énergétique qu'un procédé classique utilisant une charge d'alcène de haute pureté et ne mettant pas en œuvre une étape de perméation.

20

25

30

A la différence du procédé tel que décrit dans le document US 4 532 635, le procédé selon l'invention, qui comprend une étape de séparation par perméation, permet la récupération de la majeure partie de l'oxygène et l'élimination des oxydes de carbone et de l'argon, tout en évitant le recours à une opération unitaire supplémentaire consommatrice d'énergie.

35

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.

25

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

- 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 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.

- 5 - ledit flux comprenant un ou plusieurs alcènes et un ou plusieurs alcanes mis en œuvre 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 œuvre à l'étape a) comprend au moins 20% d'alcanes.
- 10 - 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 œuvre à l'étape a).
- 15 - 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).
- 20 - 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.
- 25 - 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.
- 30 - 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.

35 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.

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 procédé de déshydrogénation oxydante ou non des alcanes.

15

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.

20

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 ;
- 25 - une source de flux comprenant majoritairement de l'oxygène connectée fluidiquement à ladite unité de conversion ;
- 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.
- 30

Par « connexion fluidique » 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.

35

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 séparation par perméation et ladite unité de conversion ou ladite source de flux comprenant majoritairement un ou plusieurs alcènes.  
5
  - elle comprend une connexion fluide entre une sortie dudit séparateur et une sortie de ladite unité de séparation par perméation.
  - ladite source de flux comprenant de 2% à 20% en volume d'un ou plusieurs alcènes comprend un réacteur :  
10
    - 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
    - de déshydrogénation connecté fluidiquement à une source d'un flux  
15 comprenant majoritairement un ou plusieurs alcanes.
  - l'installation comprend des moyens de recyclage placés entre une sortie de ladite unité de séparation par perméation et ledit réacteur de d'oxy-déshydrogénation ou de déshydrogénation, ou ladite source d'un flux comprenant majoritairement un  
20 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.  
25
  - 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.
- 30 Le recyclage éventuel en amont du réacteur d'oxy-déshydrogénation ou de 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.
- 35 D'autres particularités et avantages apparaîtront à la lecture de la description ci-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, 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 CO<sub>2</sub>. Ce flux est dirigé partiellement (flux 6 vers une unité de séparation 7 et flux 24 qui by-passe 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 CO<sub>2</sub> produite dans l'unité 2 et les unités 21 et 22. Le flux 6 alimente à haute pression (par 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 pression et constituer le flux 9. Le flux 8 comprend du CO<sub>2</sub> (le principal composé inerte devant être purgé du flux 6) et le flux 9 comprend du propane. Une fraction non nulle 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.

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  
5 générés dans les conditions de débit molaire, pression et température mentionnées.

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 <sub>2</sub> O	mol %	0,00%	14,18%	0,00%	62,71%	2,43%	3,01%	8,57%
O <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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

10

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  
15 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 <sub>2</sub> O	mol %	0,00%	16,03%	0,00%	63,03%	2,43%	1,31%	2,68%
O <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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

Dans les tableaux, les pressions sont en bars absolus.

### Revendications

1. Procédé de production d'un flux (5) comprenant au moins un dérivé d'alcène  
5 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).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit  
25 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.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en qu'il  
30 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).
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'une proportion non nulle (18)  
35 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).

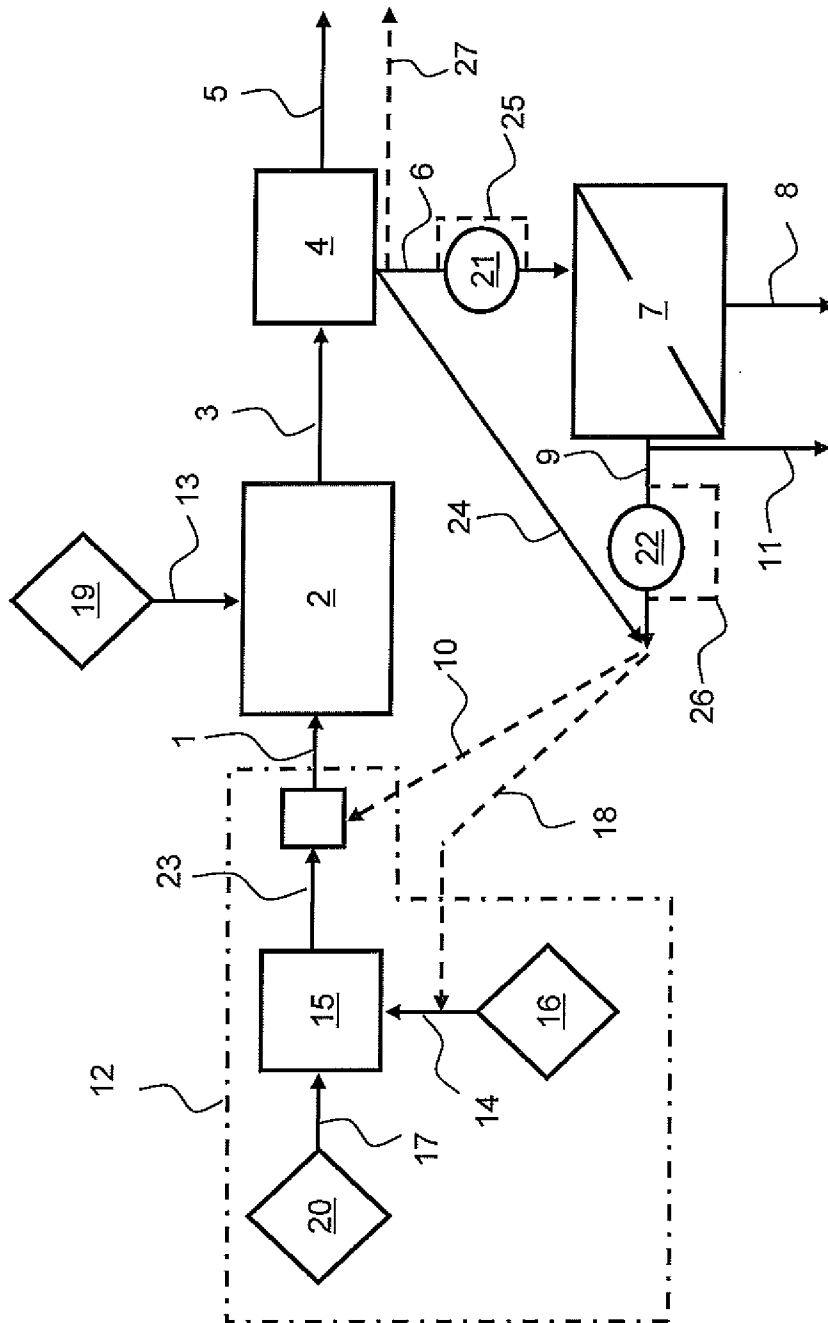


FIG. 1