(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
3 juin 2010 (03.06.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/061152 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10H 11/00 (2006.01) *C07C 11/08* (2006.01)
C10H 21/00 (2006.01) *C07C 21/06* (2006.01)
C01B 31/32 (2006.01) *C08F 14/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/052333

(22) Date de dépôt international :
30 novembre 2009 (30.11.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0858091 28 novembre 2008 (28.11.2008) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **DUBOIS, Jean-Luc** [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Millery (FR).

(74) Mandataire : **CASALONGA, Axel**; Bureau D.A. Casalonga-Josse, 8, avenue Percier, F-75008 Paris (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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

WO 2010/061152 A1

(54) **Title** : MANUFACTURE OF VINYL CHLORIDE MONOMER FROM RENEWABLE MATERIALS, VINYL CHLORIDE MONOMER THUS-OBTAINED, AND USE

(54) **Titre** : FABRICATION DE CHLORURE DE VINYLE MONOMERE A PARTIR DE MATIERES RENOUVELABLES, CHLORURE DE VINYLE MONOMERE OBTENU ET UTILISATION.

(57) **Abstract** : The invention relates to a method for manufacturing vinyl chloride monomer, including the preparation of acetylene from one or more renewable first materials, followed by the reaction of the acetylene with hydrogen chloride so as to form vinyl chloride monomer. The invention also relates to the vinyl chloride monomer thus-obtained, and to the use thereof.

(57) **Abrégé** : L 'invention concerne un procédé de fabrication de chlorure de vinyle monomère comprenant la préparation d'acétylène à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables, puis la réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène pour former du chlorure de vinyle monomère. L 'invention concerne encore le chlorure de vinyle monomère obtenu et son utilisation.

Fabrication de chlorure de vinyle monomère à partir de matières renouvelables, chlorure de vinyle monomère obtenu et utilisation

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de chlorure de vinyle monomère à partir de matières premières renouvelables, ainsi qu'à un chlorure de vinyle monomère obtenu au moins en partie à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables ou susceptible d'être obtenu par le procédé.

Le chlorure de vinyle monomère est bien connu pour son utilisation comme monomère dans des (co)polymères. Par exemple, le chlorure de vinyle peut être utilisé pour la synthèse du polychlorure de vinyle.

Un des problèmes posés par les procédés de synthèse du chlorure de vinyle monomère de l'art antérieur est qu'il est réalisé à partir de matières premières d'origine fossile (pétrole) non renouvelables, notamment de l'éthylène. Or les ressources en ces matières premières sont limitées, l'extraction du pétrole requiert d'aller creuser de plus en plus profond et dans des conditions techniques toujours plus difficiles nécessitant des équipements sophistiqués et la mise en œuvre de procédés toujours plus coûteux en énergie. Ces contraintes ont une conséquence directe sur le coût de fabrication de l'éthylène et donc sur le coût de fabrication du chlorure de vinyle monomère.

De manière avantageuse et surprenante, les inventeurs de la présente demande ont mis en œuvre un procédé de fabrication industriel du chlorure de vinyle monomère à partir de matières premières renouvelables.

Le procédé selon l'invention permet de s'affranchir au moins en partie des matières premières d'origine fossile et de les remplacer par des matières premières renouvelables.

Le chlorure de vinyle monomère obtenu suivant le procédé selon l'invention est de qualité telle qu'il peut être utilisé dans toutes

les applications dans lesquelles il est connu d'utiliser du chlorure de vinyle monomère.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de fabrication de chlorure de vinyle monomère comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'acétylène à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables, puis

b) réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène pour former du chlorure de vinyle monomère.

L'invention a également pour objet le chlorure de vinyle monomère dans lequel au moins une partie des atomes de carbone est d'origine renouvelable, ainsi que le chlorure de vinyle monomère susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention.

L'invention a encore pour objet une composition comprenant ledit chlorure de vinyle, ainsi que l'utilisation dudit chlorure de vinyle monomère.

D'autres objets, aspects, caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante.

Une matière première renouvelable est une ressource naturelle, par exemple animale ou végétale, dont le stock peut se reconstituer sur une période courte à l'échelle humaine. Il faut en particulier que ce stock puisse se renouveler aussi vite qu'il est consommé. Par exemple, les matières végétales présentent l'avantage de pouvoir être cultivées sans que leur consommation aboutisse à une diminution apparente des ressources naturelles.

A la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matières premières renouvelables contiennent du ^{14}C. Tous les échantillons de carbone tirés d'organismes vivants (animaux ou végétaux) sont en fait un mélange de 3 isotopes : ^{12}C (représentant environ 98,892 %), ^{13}C (environ 1,108 %) et ^{14}C (traces: $1,2.10^{-10}$ %). Le rapport $^{14}C/^{12}C$ des tissus vivants est identique à celui de l'atmosphère. Dans l'environnement, le ^{14}C existe sous deux formes prépondérantes : sous forme de gaz carbonique (CO_2), et sous forme organique, c'est-à-dire de carbone intégré dans des molécules organiques.

Dans un organisme vivant, le rapport $^{14}C/^{12}C$ est maintenu constant par le métabolisme car le carbone est continuellement échangé avec l'environnement extérieur. La proportion de ^{14}C étant constante dans l'atmosphère, il en est de même dans l'organisme, tant qu'il est vivant, puisqu'il absorbe ce ^{14}C au même titre que le ^{12}C ambiant. Le rapport moyen de $^{14}C/^{12}C$ est égal à $1,2x10^{-12}$.

Le ^{12}C est stable, c'est-à-dire que le nombre d'atomes de ^{12}C dans un échantillon donné est constant au cours du temps. Le ^{14}C est radioactif, le nombre d'atomes de ^{14}C dans un échantillon décroît au cours du temps (t), sa demi-vie étant égale à 5730 ans.

La teneur en ^{14}C est sensiblement constante depuis l'extraction des matières premières renouvelables, jusqu'à la fabrication des esters de vinyle selon l'invention et même jusqu'à la fin de l'utilisation de l'objet comprenant l'ester de vinyle.

Par conséquent, la présence de ^{14}C dans un matériau, et ce, quelle qu'en soit la quantité, donne une indication sur l'origine des molécules le constituant, à savoir qu'elles proviennent de matières premières renouvelables et non de matériaux fossiles.

La quantité de ^{14}C dans un matériau peut être déterminée par l'une des méthodes décrites dans la norme ASTM D6866-06 (Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis).

Cette norme comporte trois méthodes de mesure du carbone organique issu de matières premières renouvelables, dénommé en langue anglaise « biobased carbon ». Les proportions indiquées pour le chlorure de vinyle de l'invention sont de préférence mesurées selon la méthode par spectrométrie de masse ou la méthode par spectrométrie à scintillation liquide décrite dans cette norme, et tout préférentiellement par spectrométrie de masse.

Ces méthodes de mesure évaluent le rapport des isotopes $^{14}C/^{12}C$ dans l'échantillon et le comparent à un rapport des isotopes $^{14}C/^{12}C$ dans un matériau d'origine biologique donnant le 100%

standard, afin de mesurer le pourcentage de carbone organique de l'échantillon.

De préférence, le chlorure de vinyle monomère selon l'invention comprend une quantité de carbone issu de matières premières renouvelables supérieure à 20%, de préférence supérieure à 50% en masse par rapport à la masse totale de carbone du chlorure de vinyle monomère.

En d'autres termes, le chlorure de vinyle peut comporter au moins $0{,}25.10^{-10}$ % en masse de ^{14}C, et de préférence au moins $0{,}5.10^{-10}$ % en masse ^{14}C.

Avantageusement la quantité de carbone issu de matières premières renouvelables est supérieure à 75%, de préférence égale à 100% en masse par rapport à la masse totale de carbone du chlorure de vinyle monomère.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'acétylène est préparé selon les étapes suivantes :

a) réduction d'oxyde de calcium par du carbone issu d'une ou plusieurs matières premières renouvelables, pour former du carbure de calcium, puis

b) hydrolyse du carbure de calcium pour former de l'acétylène.

La réaction chimique mise en jeu au cours de l'étape a) est la suivante :

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

La ou les matières premières renouvelables utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être choisies parmi le charbon de bois, les goudrons de bois, notamment de pin, ou de paille, les résidus lourds de pyrolyse de biomasse, notamment de paille, la cellulose, la paille, le bois et la lignine.

Le charbon de bois peut être obtenu par toute méthode traditionnelle bien connue.

Ainsi, le charbon de bois peut être obtenu par carbonisation, selon la méthode suivante.

On dispose sur le sol des rondins de bois en étoile, autour d'un piquet planté dans le sol. On pose sur les rondins une cuve cylindrique

ne présentant ni base, ni couvercle, le piquet correspondant à l'axe de la cuve. On construit un plancher sur les rondins pour éviter que le bois ne se retrouve au contact du sol et empêche les mouvements d'air et de fumée de circuler correctement. Autour du piquet, on érige une cheminée centrale avec de petites branches sèches, et au fur et à mesure que la cheminée centrale monte, on charge en bois l'espace situé entre la cheminée centrale et la cuve, en essayant de faire le moins de vide possible. Au fur et à mesure que la cuve se remplit, on charge avec du bois plus gros. Une fois la cuve remplie, on enlève le piquet qui a servi de guide. On dispose au fond de la cheminée centrale, sur une faible hauteur, des brindilles sèches qui vont servir au démarrage du feu. Au pied de la cuve, entre les rondins disposés en étoile, on met en place d'une part des tubes qui vont permettre l'arrivée d'air, et d'autre part des tubes coudés qui vont servir de sortie de fumée et font office de cheminées latérales. On met alors le feu au fond de la cheminée centrale, par exemple au moyen d'un chiffon allumé au bout d'un bâton. Lorsque la fumée devient épaisse et tourbillonne, on remplit la cuve au maximum, puis on pose un couvercle sur la cuve, le couvercle présentant une ouverture centrale faisant office de cheminée. On jette de la terre autour de la cuve et sur la cuve pour rendre le tout le plus hermétique possible. On peut alors tenter de fermer l'ouverture du couvercle. Après 10 à 20h de combustion, on obtient du charbon de bois dans la cuve.

La réduction d'oxyde de calcium par du carbone pour former du carbure de calcium s'effectue généralement dans un four fermé équipé de trois électrodes

Le four fermé est généralement revêtu intérieurement de briques réfractaires.

La température dans le four est généralement comprise entre 2200 et 2300°C. La réaction est effectuée à pression atmosphérique.

Les électrodes peuvent être fabriquées in situ avec les fines de la ou des matières premières renouvelables. Le plus souvent, les électrodes sont fabriquées à partir de coke. Les électrodes sont généralement introduites progressivement dans le mélange chaux-

matière(s) première(s) renouvelable(s) dont elles provoquent la fusion partielle et la réaction mutuelle. Les électrodes sont généralement continues, mais peuvent comporter une zone creuse permettant l'injection de fines de matières premières provenant de l'alimentation ou du dépoussiérage, ce qui permet d'introduire en continu des matières premières directement dans le réacteur. Les électrodes sont généralement alimentées en courant alternatif triphasé, sous une tension de 100 à 250 V, avec une densité de courant inférieure à $10A/cm^2$ de surface d'électrode. La consommation d'électricité peut s'élever jusqu'à 3,30 kWh/kg de carbure.

Le carbure de calcium est obtenu à l'état fondu et est généralement coulé par des orifices pratiqués à la base du four. Il peut être recueilli dans des lingotières, où il se refroidit pendant 1 à 2 h avant d'être démoulé pour être ultérieurement concassé et criblé.

La production de carbure de calcium s'accompagne du dégagement d'une quantité importante d'oxyde de carbone, en général 400 Nm^3/t. Ce gaz renferme en moyenne 70% en volume d'oxyde de carbone, ainsi que des poussières. Il peut être utilisé comme combustible dans des installations annexes.

Après l'étape de réduction d'oxyde de calcium par du carbone issu d'une ou plusieurs matières renouvelables pour former du carbure de calcium, le procédé selon l'invention comprend une étape d'hydrolyse du carbure de calcium pour former de l'acétylène.

La réaction chimique mise en jeu est la suivante :

$$C_2Ca + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Cette réaction d'hydrolyse est très exothermique et réclame un contrôle sévère de la température pour éviter la décomposition de l'acétylène.

L'étape d'hydrolyse peut être effectuée au moyen d'un générateur humide ou d'un générateur sec, selon que l'on extrait la chaux résiduelle sous la forme d'un lait à environ 10% en poids de chaux ou sous la forme de chaux hydratée sans excès d'eau.

Les générateurs humides sont surtout utilisés dans la production d'acétylène dissous. On distingue parmi ceux-ci les dispositifs à chute de carbure dans l'eau, à chute d'eau et à contact.

Les générateurs secs sont surtout utilisés dans les installations de grande capacité. Dans ces générateurs sec, le rapport pondéral eau/carbure de calcium est généralement d'environ 1,1.

L'hydrolyse du carbure de calcium pour former l'acétylène comprend généralement les étapes décrites ci-après.

Le carbure de calcium est introduit dans un cylindre perforé, par exemple au moyen d'un convoyeur à vis. Le cylindre est généralement contenu dans une enveloppe concentrique. Le carbure est en général sous la forme de granules. Le réacteur est maintenu agité pour éviter que des grains de carbure de calcium ne reste flottant en surface où ils pourraient surchauffer et enflammer l'acétylène.

L'eau est alors pulvérisée dans ledit cylindre, généralement à l'intérieur de la calandre interne.

L'acétylène formé est alors dirigé du convoyeur vers une tour de lavage, et y est soumis à une nouvelle pulvérisation d'eau. Cette nouvelle pulvérisation d'eau entraîne la plus grande partie des solides véhiculés par le gaz. La chaux résiduelle éventuelle et les impuretés éventuelles du carbure sont généralement entraînées par une vis convoyeuse vers un bac.

Puis l'acétylène est refroidi à une température inférieure à 0°C, de préférence comprise entre -5°C et -15°C, mieux de l'ordre de -10°C, pour condenser la plus grande partie de l'eau.

L'acétylène est ensuite purifié par contact avec de l'acide sulfurique, de préférence dilué, généralement dans un absorbeur liquide-liquide. Puis l'acétylène est de nouveau purifié avec de l'hypochlorite de sodium, généralement préparé par action du chlore sur la soude, afin d'éliminer les impuretés.

Généralement, ce premier mode de réalisation de l'invention permet de limiter la formation d'impuretés. Un acétylène de haute pureté peut-être obtenu en utilisant comme matière première renouvelable la cellulose, la paille, le bois ou la lignine.

Pour limiter les impuretés, on peut également les extraire directement sur la biomasse fraîche, plutôt que par exemple sur du charbon de bois qui a déjà beaucoup évolué vers un stade thermodynamiquement plus stable.

L'acétylène est alors refroidi, de préférence à 0°C, pour effectuer une nouvelle séparation de l'eau. L'acétylène renferme alors généralement encore une faible quantité d'eau, inférieure à 0,5% en poids, généralement environ 0,4% en poids. Une déshydratation plus poussée peut être obtenue par passage sur silicagel.

La chaux résiduelle peut être recyclée dans le procédé.

La production d'acétylène à partir de charbon est décrite dans l'ouvrage Procédés de pétrochimie, Caractéristiques techniques et économiques, 1985, 2ème édition, Tome 1, Editions Technip.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, l'acétylène est produit à partir d'un ou plusieurs hydrocarbures issus d'une ou plusieurs matières premières renouvelables par un procédé comprenant une étape de transfert d'énergie au(x)dit(s) hydrocarbure(s), puis une étape de trempe.

La production d'acétylène à partir d'un ou plusieurs hydrocarbures repose sur les propriétés thermodynamiques de l'acétylène. Les paraffines et les oléfines usuelles sont plus stables que l'acétylène aux températures normales. Lorsque la température augmente, l'énergie libre des paraffines et des oléfines devient positive, pendant que celle de l'acétylène diminue. A 1400 K, l'acétylène est le plus stable des hydrocarbures usuels. Cependant, bien qu'il ait la plus faible énergie libre des hydrocarbures à cette température, l'acétylène est instable vis-à-vis de ses éléments C et H_2. L'énergie d'activation de la réaction de formation d'acétylène étant supérieure à celle de sa réaction de décomposition, on produit d'autant plus d'acétylène que le milieu réactionnel est porté plus rapidement à une température élevée. Pour la même raison, il est nécessaire que la trempe soit extrêmement rapide pour éviter la décomposition de l'acétylène.

Le transfert d'énergie peut se faire par transfert direct de chaleur au moyen d'un arc électrique ou d'un plasma, ou bien par transfert indirect de chaleur au moyen de masses de contact ou de vapeur d'eau, ou bien par procédé autothermique.

Parmi les procédés à l'arc électrique, on peut citer le procédé Hüls.

Le transfert direct de chaleur peut se faire également au moyen d'un plasma, généralement un plasma thermique, utilisant un dispositif à l'arc ou à haute fréquence. Dans les plasmas d'arc, l'ionisation d'un gaz, tel que l'argon ou l'hydrogène, est obtenue par passage dans un arc électrique amorcé et entretenu entre une cathode et une anode. Dans les plasmas à haute fréquence, l'ionisation du gaz est réalisée par passage dans un tube, généralement en silice, par exemple placé dans un solénoïde parcouru par un courant à haute fréquence, comprise généralement entre 5 et 60 MHz.

Parmi les procédés à plasmas, on peut citer les procédés Hoechst et Hüls, qui utilisent l'hydrogène dans un dispositif alimenté par un ou plusieurs hydrocarbures.

Parmi les procédés à transfert indirect de chaleur, on peut citer le procédé Wulff et le procédé Kureha.

Dans le procédé Wulff, la marche du four est cyclique : dans un premier temps, le four est chauffé par combustion à l'air d'un fuel (charge ou autre combustible) ; dans un second temps, les hydrocarbures à craquer sont décomposés en absorbant la chaleur emmagasinée au cours de la période précédente. En pratique, le cycle comprend quatre périodes :

- une phase de chauffage : l'air pénètre dans le four par l'une des extrémités (droite par exemple), s'échauffe au travers de briques réfractaires jusqu'à une température généralement comprise entre 980 et 1100°C, et atteint la chambre d'injection des combustibles. La combustion porte la température généralement à 1200-1370°C. Les gaz évacués par la partie gauche sortent à une température

généralement de l'ordre de 315°C après avoir réchauffé l'empilement réfractaire ;

- une phase de craquage : la charge vaporisée pénètre par la gauche et s'écoule vers la droite jusqu'au centre où les vapeurs sont portées à une température généralement comprise entre 1200 et 1370°C. Les gaz craqués sortent par la droite à une température généralement de l'ordre de 315°C ;
- une phase de chauffage, identique à la première, l'écoulement des fluides étant inversé ;
- une phase de craquage, identique à la seconde, l'écoulement des fluides étant inversé.

Le cycle dure généralement une minute.

Dans le procédé Kureha, les hydrocarbures sont préchauffés à une température généralement de l'ordre de 300°C, par échange thermique avec des fumées de combustion, puis introduit dans un réacteur au sommet duquel est injecté un courant de vapeur surchauffé à 2000°C.

Dans un procédé autothermique, la combustion d'une partie de la charge apporte les calories nécessaires à la réaction de craquage du reste de celle-ci.

Les procédés Hüls, Hoechst, Wulff, Kureha et les procédés autothermiques sont décrits dans l'ouvrage Procédés de pétrochimie – Caractéristiques techniques et économiques, Tome 1, Editions Technip.

Lorsque l'acétylène est produit à partir d'un ou plusieurs hydrocarbures issus d'une ou plusieurs matières premières renouvelables par un procédé comprenant une étape de transfert d'énergie au(x)dit(s) hydrocarbure(s), puis une étape de trempe, la ou les matières premières renouvelables sont choisies parmi les goudrons de pyrolyse de biomasse et les biogaz.

La production de méthane à partir de biomasse est connue. Ainsi, le méthane peut être obtenu à partir de biogaz. Le biogaz est le

gaz produit par la fermentation de matières organiques animales et/ou végétales en l'absence d'oxygène.

Cette fermentation, appelée aussi méthanisation, se produit naturellement ou spontanément dans les décharges contenant des déchets organiques, mais peut être effectuée dans des digesteurs, pour traiter par exemples des boues d'épuration, des déchets organiques industriels ou agricoles, des lisiers de porc, des ordures ménagères. De préférence, on utilise la biomasse contenant des déjections animales qui servent d'intrant azoté nécessaire à la croissance des microorganismes assurant la fermentation de la biomasse en méthane.

Le biogaz est composé essentiellement de méthane et de gaz carbonique. Le gaz carbonique peut être éliminé par lavage du biogaz à l'aide d'une solution aqueuse basique de soude, potasse ou amine, ou encore par de l'eau sous pression ou par absorption dans un solvant tel que le méthanol. Il est possible d'obtenir selon cette voie du méthane pur de qualité constante.

Les procédés de méthanisation sont bien connus de l'homme du métier. On peut se référer en particulier à l'article Review of Current Status of Anaerobic Digestion Technology for Treatment of Municipal Solid Waste, November 1998, RISE-AT. On peut encore citer les différents procédés biologiques existants pour le traitement des eaux résiduaires, bien connus de l'homme du métier, tel que le procédé Laran de Linde.

Comme expliqué précédemment, après l'obtention de l'acétylène, le procédé selon l'invention comprend une étape de réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène pour former du chlorure de vinyle monomère.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène s'effectue en présence d'un catalyseur à base de chlorure de mercure sur support.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène s'effectue en présence d'un système catalytique liquide comprenant au moins un composé de métal du groupe VIII, un chlorhydrate d'amine grasse dont le point de

fusion est supérieur à 25°C et un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques et leurs mélanges.

Cette étape d'obtention du chlorure de vinyle monomère à partir de l'acétylène est décrite dans le brevet EP 0 525 843.

Par amine grasse, on entend toute amine ou mélanges d'amines contenant un nombre élevé d'atomes de carbone, par exemple plus de 8 atomes de carbone, présentant une structure moléculaire peu ou pas ramifiée. Les amines préférées sont celles qui renferment de 10 à 20 atomes de carbone. On peut citer par exemple la décylamine, l'undécylamine, la dodécylamine, la 3-méthyldodécylamine.

On utilise de préférence un système catalytique comprenant le chlorhydrate de dodécylamine.

Les composés de métaux du groupe VIII mis en œuvre dans les systèmes catalytiques de la présente invention sont généralement choisis parmi les composés de fer, de cobalt, de nickel, de ruthénium, de rhodium, de palladium, d'osmium, d'iridium, de platine ou de leurs mélanges. Les chlorures de ces métaux du groupe VIII sont préférés, mais tout autre composé pouvant se transformer en chlorure en présence de chlorure d'hydrogène lors de la préparation du système catalytique peut aussi être utilisé.

De préférence, le composé de métal du groupe VIII mis en œuvre dans la présente invention est choisi parmi les composés de platine et les composés de palladium, tels que le chlorure de platine (II) ou le chlorure de palladium (II), un platinochlorure ou un palladochlorure des métaux alcalins ou des métaux alcalinoterreux, l'acide hexachloroplatinique ou ses sels et les composés de palladium dans lesquels le palladium a une valence élevée.

Les composés de métaux du groupe VIII particulièrement préférés sont le chlorure de platine (II) et le chlorure de palladium (II). Le composé de métal du groupe VIII le plus particulièrement préféré est le chlorure de palladium (II).

Le choix de la nature du solvant organique mis en œuvre dans l'étape de réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène pour former du chlorure de vinyle monomère est conditionné notamment par la nécessité qu'il soit inerte vis-à-vis des réactifs dans les conditions de réaction, qu'il soit miscible avec le chlorhydrate d'amine grasse à la température de réaction et qu'il soit capable de solubiliser celui-ci à une température inférieure à son point de fusion. Par ailleurs, pour des raisons de sécurité et de facilité d'emploi, on donne la préférence aux solvants organiques peu volatils. Le choix du solvant organique est aussi influencé par sa capacité d'absorption de l'acétylène. Les solvants satisfaisant aux différents critères exposés ci-dessus sont choisis parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et leurs mélanges, par exemple les paraffines en C7 à C15 et les alkylbenzènes, notamment les xylènes, les propylbenzènes, les butylbenzènes et les méthylbenzènes.

Le rapport pondéral entre le solvant organique et le chlorhydrate d'amine grasse est généralement supérieur à 0,1. De préférence, ce rapport est supérieur ou égal à 0,5. Dans les conditions particulièrement préférées, il est supérieur ou égal à 0,8. Généralement, ce rapport est inférieur ou égal à 20. De préférence, il est inférieur ou égal à 10. Dans les conditions particulièrement préférées, il est inférieur ou égal à 8.

La teneur en composé de métal du groupe VIII dans le système catalytique, exprimée en millimoles par litre de solution de système catalytique est généralement supérieure ou égale à environ 1 mmol/l, de préférence supérieure ou égale à environ 10 mmol/l. La teneur en composé de métal du groupe VIII dans le système catalytique est généralement inférieure ou égale à environ 200 mmol/l, de préférence inférieure ou égale à environ 100 mmol/l.

L'étape de réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène pour former du chlorure de vinyle monomère est réalisable de la température ambiante jusqu'à 200°C. A plus haute température, le système catalytique a tendance à se dégrader rapidement. Généralement, la température de réaction est telle que tout

le chlorhydrate d'amine grasse est en solution. La température de réaction préférée, c'est-à-dire celle offrant le meilleur compromis entre productivité, rendement et stabilité du milieu catalytique est supérieure ou égale à 80°C. Les meilleurs résultats sont obtenus à des températures supérieures ou égales à 120°C. De préférence, la température de réaction ne dépasse pas 180°C. Une température de réaction inférieure ou égale à 170°C est particulièrement préférée. Le procédé selon l'invention est généralement effectué à la pression atmosphérique ou à une pression légèrement supérieure compatible avec les règles de sécurité de manipulation de l'acétylène, c'est-à-dire ne dépassant pas environ 1,5 bar.

L'étape de fabrication de chlorure de vinyle par hydrochloration de l'acétylène dans le procédé selon l'invention est réalisée par mise en contact dans tout réacteur approprié, des réactifs gazeux – acétylène et chlorure d'hydrogène – avec le système catalytique liquide. Le procédé selon l'invention peut être réalisé classiquement dans tout appareillage favorisant l'échange gaz-liquide, tel qu'une colonne à plateaux ou une colonne noyée à empilages. Un autre mode de mise en œuvre du procédé permettant de bons échanges de matière entre les phases liquide et gazeuse consiste en l'emploi d'un réacteur à contre-courant, éventuellement du type empilages à lit arrosé, le système catalytique liquide ruisselant sur les empilages, à contre-courant du flux gazeux des réactifs.

Dans l'étape de réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène pour former du chlorure de vinyle monomère du procédé selon l'invention, le rapport molaire entre le chlorure d'hydrogène et l'acétylène introduits dans le réacteur est en général supérieur ou égal à 0,5. De préférence, ce rapport est supérieur ou égal à 0,8. En général, ce rapport molaire est inférieur ou égal à 3. De bons résultats ont été obtenus avec un rapport molaire entre le chlorure d'hydrogène et l'acétylène introduit dans le réacteur inférieur ou égal à environ 1,5. L'acétylène et le chlorure d'hydrogène peuvent être mis en contact dans le réacteur ou, de préférence, mélangés préalablement à leur introduction dans le réacteur.

De façon avantageuse, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de préparation de chlorure de vinyle monomère à partir d'éthylène obtenu à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables.

Dans ce cas, la préparation de chlorure de vinyle monomère est généralement effectuée par transformation de l'éthylène en dichloroéthane par chloration directe, puis craquage du dichloroéthane pour former du chlorure de vinyle monomère.

La présence de cette étape de préparation de chlorure de vinyle monomère à partir d'éthylène obtenu à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables permet de fournir du chlorure d'hydrogène qui peut ensuite être utilisé dans la réaction d'hydrochloration de l'acétylène.

Ainsi, les réactions sont les suivantes :

- hydrochloration de l'acétylène :

$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$

- chloration de l'éthylène :

$CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl\text{-}CH_2Cl$

- craquage du dichloroéthane :

$CH_2Cl\text{-}CH_2Cl \rightarrow HCl + CH_2=CHCl$

Soit globalement:

$C_2H_2 + CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ CH_2=CHCl$

Lorsque le procédé selon l'invention comprend une étape de préparation de chlorure de vinyle monomère à partir d'éthylène obtenu à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables, l'éthylène peut être obtenu au moyen d'un procédé comprenant une première étape de fermentation d'au moins une matière végétale pour produire de l'éthanol, puis une seconde étape de déshydratation de l'éthanol en éthylène.

La première étape du procédé d'obtention de l'éthylène obtenu à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables comprend la fermentation d'au moins une matière végétale pour produire de l'éthanol. Cette matière végétale peut notamment être choisie parmi les sucres, l'amidon et les extraits de plantes en contenant, parmi

lesquelles on peut citer la betterave, la canne à sucre, les céréales telles que le blé, l'orge, le sorgho ou le maïs, ainsi que la pomme de terre, sans que cette liste ne soit limitative. Il peut alternativement s'agir de biomasse (mélange de cellulose, hémicellulose et lignine). On obtient alors par fermentation, par exemple à l'aide de Saccharomyces cerevisiae, de l'éthanol. La matière végétale mise en oeuvre se trouve généralement sous forme hydrolysée avant l'étape de fermentation. Cette étape préliminaire d'hydrolyse permet ainsi, par exemple, la saccharification de l'amidon pour le transformer en glucose, ou la transformation du sucrose en glucose.

Ces procédés de fermentation sont bien connus de l'homme du métier. Ils comprennent par exemple la fermentation des matières végétales en présence d'une ou plusieurs levures, suivie d'une distillation permettant de récupérer l'éthanol sous forme de solution aqueuse plus concentrée qui est ensuite traitée en vue d'augmenter encore sa concentration molaire en éthanol.

Dans la seconde étape du procédé d'obtention de l'éthylène obtenu à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables, l'éthanol obtenu par fermentation est déshydraté dans un premier réacteur en un mélange d'éthylène et d'eau. On préfère que l'alcool soit injecté en tête du premier réacteur. Cette étape de déshydratation est généralement conduite en présence d'un catalyseur, qui peut notamment être à base de γ–alumine. Un exemple de catalyseur adapté à la déshydratation de l'éthanol est notamment commercialisé par la société EUROSUPPORT sous la dénomination commerciale ESM 110®. Il s'agit d'une alumine trilobique non dopée contenant peu de Na_2O résiduel (habituellement 0,04%). L'homme du métier saura choisir les conditions opératoires optimales pour cette étape de déshydratation. A titre d'exemple, il a été démontré qu'un ratio du débit volumique d'éthanol liquide au volume de catalyseur de 1h-1 et une température moyenne du lit catalytique de 400°C conduisaient à une conversion quasi-totale de l'éthanol avec une sélectivité en éthylène de l'ordre de 98%.

La déshydratation peut aussi être effectuée en présence de vapeur d'eau, qui sert alors aussi de fluide caloporteur compensant la consommation de chaleur de la réaction de déshydratation qui est endothermique.

La présente invention concerne également une composition comprenant le chlorure de vinyle monomère dans lequel au moins une partie des atomes de carbone est d'origine renouvelable, tel que défini précédemment, ou le chlorure de vinyle monomère susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini précédemment.

La présente invention concerne également l'utilisation du chlorure de vinyle monomère selon l'invention pour la fabrication de polymères, en particulier de polychlorure de vinyle.

Le chlorure de vinyle monomère selon l'invention peut être transformé en PVC par un procédé en suspension. Du polychlorure de vinyle fabriqué en émulsion ou en masse peut aussi être obtenu à partir du chlorure de vinyle monomère selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de chlorure de vinyle monomère comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'acétylène à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables, puis

b) réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène pour former du chlorure de vinyle monomère.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'acétylène est préparé selon les étapes suivantes :

a) réduction d'oxyde de calcium par du carbone issu d'une ou plusieurs matières premières renouvelables, pour former du carbure de calcium, puis

b) hydrolyse du carbure de calcium pour former de l'acétylène.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que la ou la ou les matières premières renouvelables sont choisies parmi le charbon de bois, les goudrons de bois, notamment de pin, ou de paille, les résidus lourds de pyrolyse de biomasse, notamment de paille, la cellulose, la paille, le bois et la lignine.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la réduction de l'oxyde de calcium par du carbone pour former du carbure de calcium s'effectue dans un four fermé équipé de trois électrodes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que l'hydrolyse du carbure de calcium pour former l'acétylène comprend les étapes suivantes :

- le carbure de calcium est introduit dans un cylindre perforé, puis
- de l'eau est pulvérisée dans ledit cylindre, puis
- l'acétylène formé est soumis à une nouvelle pulvérisation d'eau dans une tour de lavage, puis
- l'acétylène est refroidi à une température inférieure à 0°C, de préférence comprise entre -5°C et -15°C, mieux de l'ordre de -10°C, pour condenser la plus grande partie de l'eau, puis

- l'acétylène est purifié par contact avec de l'acide sulfurique, puis avec de l'hypochlorite de sodium, puis

- l'acétylène est refroidi, de préférence à 0°C, pour effectuer une nouvelle séparation de l'eau.

6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'acétylène est produit à partir d'un ou plusieurs hydrocarbures issus d'une ou plusieurs matières premières renouvelables par un procédé comprenant une étape de transfert d'énergie au(x)dit(s) hydrocarbure(s), puis une étape de trempe.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le transfert d'énergie se fait par transfert direct de chaleur au moyen d'un arc électrique ou d'un plasma, ou bien par transfert indirect de chaleur au moyen de masses de contact ou de vapeur d'eau, ou bien par procédé autothermique.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce que la ou les matières premières renouvelables sont choisies parmi les goudrons de pyrolyse de biomasse et les biogazs.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène s'effectue en présence d'un catalyseur à base de chlorure de mercure sur support.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la réaction de l'acétylène avec du chlorure d'hydrogène s'effectue en présence d'un système catalytique liquide comprenant au moins un composé de métal du groupe VIII, un chlorhydrate d'amine grasse dont le point de fusion est supérieur à 25°C et un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques et leurs mélanges.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le chlorhydrate d'amine grasse contient de 10 à 20 atomes de carbone.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce que le composé de métal du groupe VIII est choisi parmi les composés du palladium et les composés du platine.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 caractérisé en ce que le rapport volumique entre le solvant et le chlorhydrate d'amine grasse varie de 0,1 à 20.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13 caractérisé en ce que la teneur en composé de métal du groupe VIII exprimée en millimoles par litre du système catalytique est supérieure ou égale à 1 mmol/L et inférieure ou égale à 200 mmol/L.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction de l'acétylène avec le chlorure d'hydrogène est effectuée à une température comprise entre 80°C et 180°C.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le chlorure d'hydrogène et l'acétylène sont mis en œuvre dans un rapport molaire d'environ 0,5 à 3.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend une étape de préparation de chlorure de vinyle monomère à partir d'éthylène obtenu à partir d'une ou plusieurs matières premières renouvelables.

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que la préparation de chlorure de vinyle monomère est effectuée par transformation de l'éthylène en dichloroéthane par chloration directe, puis craquage du dichloroéthane pour former du chlorure de vinyle monomère.

19. Chlorure de vinyle monomère dans lequel au moins une partie des atomes de carbone est d'origine renouvelable.

20. Chlorure de vinyle monomère susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 18.

21. Chlorure de vinyle monomère selon la revendication 19 ou 20 caractérisé en ce qu'il comprend une quantité de carbone issu de matières renouvelables supérieures à 20%, de préférence supérieure à 50%, mieux supérieure à 70%, en masse par rapport à la masse totale de carbone du chlorure de vinyle monomère.

22. Composition comprenant le chlorure de vinyle monomère selon l'une quelconque des revendications 19 à 21.

23. Utilisation du chlorure de vinyle monomère selon l'une quelconque des revendications 19 à 21 pour la fabrication de polymères, en particulier de polychlorure de vinyle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10H11/00 C10H21/00 C01B31/32 C07C11/08 C07C21/06
C08F14/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10H C01B C07C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 525 843 A (SOLVAY [BE]) 3 February 1993 (1993-02-03) cited in the application the whole document	4-5,9-23
X	US 4 137 295 A (TAMERS MURRY A) 30 January 1979 (1979-01-30)	1-3,6-8
Y	column 1, lines 33-57; claims 1,3-5; figure 2; example 1 column 2, lines 13-26 column 3, lines 25-29 column 4, lines 33-39 column 6, lines 7-13	4-5,9-23
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 February 2010	15/02/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seelmann, Marielle

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052333

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 954 791 A (BELGE PRODUITS CHIMIQUES SA) 8 April 1964 (1964-04-08) page 1, left-hand column, lines 23-31 page 1, right-hand column, line 69 - page 2, left-hand column, line 40 page 4, left-hand column, lines 29-38	9
Y	WO 91/06509 A (UNIV UTAH [US]) 16 May 1991 (1991-05-16) the whole document	4-5,9-23
Y	JP 07 002704 A (KITAKANTOU MIURA KK) 6 January 1995 (1995-01-06) abstract	5
Y	DATABASE WPI Week 200863 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-K47442 XP002542742 CHANG Q. ET AL.: "Generation of acetylene gas via spraying water on calcium carbide powder" & CN 101 100 617 A (SHOUGUANG XINLANG ELECTRIZATION GROUP POLYVINYL CHLORIDE PVC) 1 September 2008 (2008-09-01) abstract	5
X	DATABASE CAPLUS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1 January 2004 (2004-01-01), XP002542741 retrieved from 2004:1120757 abstract & WALKER C.B. ET AL.: "A biological method for synthesizing 14C-vinyl chloride" JOURNAL OF LABELLED COMPOUNDS & RADIOPHARMACEUTICALS, vol. 47, no. 13, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 903-910,	19-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2009/052333

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0525843	A	03-02-1993	AT	152005 T	15-05-1997
			BE	1004984 A3	09-03-1993
			BG	61156 B1	31-01-1997
			BG	96502 A	30-06-1994
			BR	9202333 A	19-01-1993
			CZ	9201900 A3	13-01-1993
			DE	69219234 D1	28-05-1997
			DE	69219234 T2	20-11-1997
			ES	2103881 T3	01-10-1997
			HU	61961 A2	29-03-1993
			JP	5245389 A	24-09-1993
			PL	294940 A1	28-12-1992
			RO	109839 B1	30-06-1995
			SK	190092 A3	08-03-1995
			RU	2045336 C1	10-10-1995
			TR	26184 A	15-02-1995
			US	5254777 A	19-10-1993
US 4137295	A	30-01-1979	NONE		
GB 954791	A	08-04-1964	BE	598251 A	
			CH	397643 A	31-08-1965
			DE	1173085 B	02-07-1964
			ES	263318 A1	01-03-1961
			NL	122475 C	
			NL	259173 A	
WO 9106509	A	16-05-1991	AT	110697 T	15-09-1994
			AU	645043 B2	06-01-1994
			CA	2067815 A1	01-05-1991
			DE	69012140 D1	06-10-1994
			DK	0498844 T3	03-10-1994
			EP	0498844 A1	19-08-1992
			ES	2058940 T3	01-11-1994
			JP	6045556 B	15-06-1994
			JP	5500941 T	25-02-1993
			RU	2048505 C1	20-11-1995
JP 7002704	A	06-01-1995	JP	7119179 B	20-12-1995
CN 101100617	A	09-01-2008	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/052333

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C10H11/00 C10H21/00 C01B31/32 C07C11/08 C07C21/06
C08F14/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C10H C01B C07C C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 525 843 A (SOLVAY [BE]) 3 février 1993 (1993-02-03) cité dans la demande le document en entier	4-5,9-23
X	US 4 137 295 A (TAMERS MURRY A) 30 janvier 1979 (1979-01-30)	1-3,6-8
Y	colonne 1, ligne 33-57; revendications 1,3-5; figure 2; exemple 1 colonne 2, ligne 13-26 colonne 3, ligne 25-29 colonne 4, ligne 33-39 colonne 6, ligne 7-13	4-5,9-23

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 février 2010	15/02/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seelmann, Marielle

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/052333

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	GB 954 791 A (BELGE PRODUITS CHIMIQUES SA) 8 avril 1964 (1964-04-08) page 1, colonne de gauche, ligne 23-31 page 1, colonne de droite, ligne 69 - page 2, colonne de gauche, ligne 40 page 4, colonne de gauche, ligne 29-38 ----	9
Y	WO 91/06509 A (UNIV UTAH [US]) 16 mai 1991 (1991-05-16) le document en entier ----	4-5,9-23
Y	JP 07 002704 A (KITAKANTOU MIURA KK) 6 janvier 1995 (1995-01-06) abrégé ----	5
Y	DATABASE WPI Week 200863 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-K47442 XP002542742 CHANG Q. ET AL.: "Generation of acetylene gas via spraying water on calcium carbide powder" & CN 101 100 617 A (SHOUGUANG XINLANG ELECTRIZATION GROUP POLYVINYL CHLORIDE PVC) 1 septembre 2008 (2008-09-01) abrégé ----	5
X	DATABASE CAPLUS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1 janvier 2004 (2004-01-01), XP002542741 extrait de 2004:1120757 abrégé & WALKER C.B. ET AL.: "A biological method for synthesizing 14C-vinyl chloride" JOURNAL OF LABELLED COMPOUNDS & RADIOPHARMACEUTICALS, vol. 47, no. 13, 1 janvier 2004 (2004-01-01), pages 903-910, ----	19-23

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2009/052333

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0525843	A	03-02-1993	AT	152005 T	15-05-1997
			BE	1004984 A3	09-03-1993
			BG	61156 B1	31-01-1997
			BG	96502 A	30-06-1994
			BR	9202333 A	19-01-1993
			CZ	9201900 A3	13-01-1993
			DE	69219234 D1	28-05-1997
			DE	69219234 T2	20-11-1997
			ES	2103881 T3	01-10-1997
			HU	61961 A2	29-03-1993
			JP	5245389 A	24-09-1993
			PL	294940 A1	28-12-1992
			RO	109839 B1	30-06-1995
			SK	190092 A3	08-03-1995
			RU	2045336 C1	10-10-1995
			TR	26184 A	15-02-1995
			US	5254777 A	19-10-1993
US 4137295	A	30-01-1979	AUCUN		
GB 954791	A	08-04-1964	BE	598251 A	
			CH	397643 A	31-08-1965
			DE	1173085 B	02-07-1964
			ES	263318 A1	01-03-1961
			NL	122475 C	
			NL	259173 A	
WO 9106509	A	16-05-1991	AT	110697 T	15-09-1994
			AU	645043 B2	06-01-1994
			CA	2067815 A1	01-05-1991
			DE	69012140 D1	06-10-1994
			DK	0498844 T3	03-10-1994
			EP	0498844 A1	19-08-1992
			ES	2058940 T3	01-11-1994
			JP	6045556 B	15-06-1994
			JP	5500941 T	25-02-1993
			RU	2048505 C1	20-11-1995
JP 7002704	A	06-01-1995	JP	7119179 B	20-12-1995
CN 101100617	A	09-01-2008	AUCUN		