

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

①1 N° de publication : **3 123 068**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 05274**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 B 41/02** (2020.12), C 07 C 319/20, C 07 C 391/
00, C 07 D 233/76

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDE DE FABRICATION DE LA METHIONINE.

②2 Date de dépôt : 20.05.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 25.11.22 Bulletin 22/47.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 10.05.24 Bulletin 24/19.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ADISSEO FRANCE S.A.S. Société
par actions simplifiée (SAS) — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : PINHEIRO ANA, MORVAN DIDIER et
CAPELLE NICOLAS.

⑦3 Titulaire(s) : *ADISSEO FRANCE S.A.S. Société par
actions simplifiée (SAS).*

⑦4 Mandataire(s) : CABINET GERMAIN ET MAUREAU.

FR 3 123 068 - B1



Description

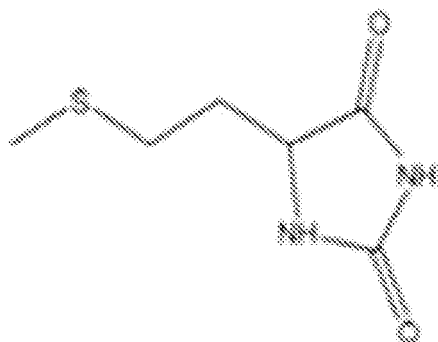
Titre de l'invention : PROCÉDE DE FABRICATION DE LA MÉTHIONINE

[0001] L'invention porte sur une amélioration d'un procédé de fabrication de la méthionine, sous forme de sel ou libre, ou de son analogue sélénié (séléno-méthionine) sous forme de sel ou libre, à partir des précurseurs 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne pour la méthionine et 5-(2-méthylsélénioéthyl)hydantoïne pour la séléno-méthionine.

[0002] La dimension du marché de la méthionine n'est plus à présenter, notamment en nutrition animale, et ses procédés de fabrication sont toujours le champ de nombreux développements, en vue de procédés encore plus rentables, mais aussi moins polluants et moins énergivores. Les dérivés séléniés de la méthionine sont eux aussi des constituants d'intérêts majeurs en nutrition animale.

[0003] La préparation de la méthionine peut être opérée par différents procédés mettant en jeu divers intermédiaires de synthèse, et en particulier la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne. Ce composé répond à la formule (1) suivante :

[0004] [Chem.1]



(1)

[0005] et sa synthèse est largement documentée (voir par exemple US5990349A).

[0006] La 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne peut être hydrolysée en milieu alcalin pour obtenir un sel de méthionine qui est ensuite neutralisé en méthionine, le cas échéant.

[0007] Ainsi, on connaît selon WO2013/030068A2, un procédé de fabrication en continu d'un sel de méthionine, ce procédé comprenant l'hydrolyse alcaline de la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne en sel de méthionine, conduite dans une colonne de rectification réactionnelle à plateaux, de préférence des plateaux perforés. Cette dernière doit satisfaire des caractéristiques de nombres de plateaux, de hauteur de déversoir, d'espace entre les plateaux, de diamètre de la colonne par rapport à la longueur du déversoir et de rapport de la section transversale de la colonne par rapport à la surface d'écoulement des gaz, qui ont été déterminées très précisément, présentant

l'avantage de réduire au maximum la formation de sous-produits tels que le dipeptide de méthionine.

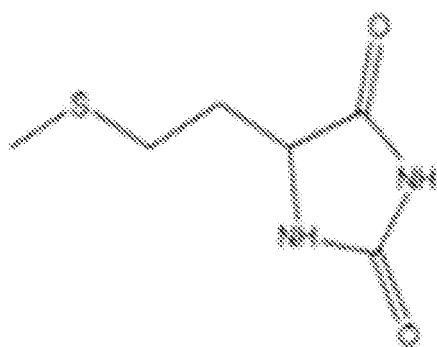
[0008] Une solution aqueuse d'hydantoïne est introduite au niveau du plateau supérieur de la colonne et une solution alcaline à base de carbonate de métal alcalin est alimentée au niveau d'un plateau sous le plateau supérieur de la colonne. La chaleur nécessaire à la réaction est apportée par un flux de vapeur d'eau alimenté au bas de la colonne.

[0009] L'hydrolyse alcaline de l'hydantoïne de méthionine engendre la formation de gaz ammoniac et dioxyde de carbone. C'est un processus très rapide et un des problèmes rencontrés par la technologie de rectification réactive réside dans une production gazeuse intempestive qu'il convient à tout prix de maîtriser. D'une part, il faut contrôler la vitesse de la réaction d'hydrolyse et d'autre part, il faut prévoir une évacuation des gaz formés et en particulier du dioxyde de carbone, au fur et à mesure de leur dégagement ; en effet, le dioxyde de carbone dans le milieu réactionnel va produire de l'acide carbonique entraînant une diminution du pH du milieu et une baisse de la sélectivité en méthionine.

[0010] La présente invention fournit un procédé d'hydrolyse alcaline de l'hydantoïne de méthionine mettant en œuvre la technologie de stripping réactif permettant de surmonter ces obstacles. A cette fin, la réaction est opérée, complètement ou partiellement, dans une colonne de stripping réactif à garnissage.

[0011] L'invention concerne un procédé d'hydrolyse alcaline de la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne de formule (1)

[0012] [Chem.1]



(1)

[0013] ou de son équivalent sélénié, la 5-(2-méthylsélénioéthyl)hydantoïne,

[0014] en un sel de méthionine ou un sel de sélénométhionine, respectivement,

[0015] ledit procédé étant conduit en milieu aqueux basique, dans une colonne de stripping réactif à garnissage.

[0016] Selon une variante de l'invention le procédé d'hydrolyse alcaline précité est conduit en milieu aqueux basique, d'abord dans une colonne de stripping réactif à garnissage,

puis dans au moins un réacteur, identique ou différent de ladite colonne de strippage réactif à garnissage.

- [0017] Avant d'exposer l'invention plus en détails, la définition de certains termes employés dans le présent texte est ci-après donnée.
- [0018] La 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne, ou l'hydantoïne de méthionine, répondant à la formule (1) précitée peut se présenter sous la forme d'un sel. Elle peut être à l'état pur ou en mélange. Un mélange peut comprendre un ou plusieurs précurseurs de la fabrication de la méthionine, ce qui sera généralement le cas lorsque l'invention s'inscrit dans le cadre d'un procédé de fabrication de la méthionine à l'échelle industrielle ; de la méthionine ou un sel de méthionine, notamment lorsque l'hydrolyse de l'hydantoïne de méthionine a déjà débuté ; des produits secondaires ; ainsi que des impuretés. Bien entendu, cette définition s'applique à l'identique à la 5-(2-méthylsélénéthyl)hydantoïne, ainsi que toute la description du présent texte.
- [0019] Par strippage réactif, ou stripping réactif, ou distillation réactive, ou rectification réactive, on comprend dans le cadre de l'invention, le déroulement de la réaction à savoir l'hydrolyse alcaline de l'hydantoïne en sel de méthionine (ou sel de sélénométhionine) en phase liquide et la séparation depuis cette phase d'au moins une partie des gaz produits, au sein d'une même colonne, dite colonne de strippage réactif, ou de stripping réactif, ou de distillation réactive, ou de rectification réactive qui est une technologie bien documentée appartenant aux connaissances générales de l'homme du métier.
- [0020] Les expressions « d'abord dans une colonne de strippage réactif à garnissage » et « puis dans au moins un réacteur » mentionnés dans une variante d'un procédé de l'invention, font référence à une notion d'ordre dans le procédé, l'hydantoïne étant selon l'invention d'abord traitée dans la colonne de strippage réactif à garnissage, puis le flux résultant étant ensuite traité dans un réacteur ou plusieurs réacteurs successifs. Ils ne confèrent cependant aucune limitation dans l'agencement de la colonne à garnissage et le réacteur ou les réacteurs. Ainsi ladite colonne à garnissage et le réacteur peuvent être en série, optionnellement séparés par une enceinte par exemple. Selon cette variante de l'invention, par colonne de strippage réactif, ou de stripping réactif, ou de distillation réaction, ou de rectification réactive, on comprend une colonne qui peut comporter différents remplissages, tels que des garnissages, des plateaux, et tout autre remplissage, susceptibles de constituer chacun un réacteur. Ce sera ainsi le cas, lorsqu'un ou des réacteurs sont des colonnes de strippage disposées dans le prolongement de la colonne à garnissage, ce qui se résumera à une colonne de strippage réactif, équipée d'un garnissage dans sa partie supérieure et d'au au moins un autre remplissage dans sa partie inférieure.
- [0021] Comme dit précédemment, l'hydrolyse alcaline de l'hydantoïne de méthionine est

une réaction bien connue de l'homme du métier et, on entend par milieu basique ou alcalin, un milieu dont le pH permet d'hydrolyser l'hydantoïne en sel de méthionine; il est de préférence d'au moins 8, de préférence d'au moins 9 ; il peut atteindre 13 ; même s'il peut varier avec l'évolution de la réaction, il est idéalement maintenu à cette valeur de 8 au moins.

- [0022] La présente invention est ci-après décrite plus en détails, ainsi que des variantes préférentielles pour la mettre en œuvre et des modes particuliers illustrés dans les figures suivantes :
- [0023] [Fig.1] représente une mise en œuvre du procédé de l'invention dans une colonne de strippage réactif à garnissage puis dans un réacteur consistant en une colonne de strippage réactif à plateaux.
- [0024] [Fig.2] représente une mise en œuvre du procédé de l'invention dans une seule et même colonne, comportant d'abord une première section de colonne de strippage réactif à garnissage puis une seconde section de colonne de strippage réactif à plateaux.
- [0025] [Fig.3] représente une mise en œuvre du procédé de l'invention d'abord dans une colonne de strippage réactif à garnissage puis dans un réacteur CSTR.
- [0026] Selon le procédé de l'invention, l'hydrolyse alcaline de l'hydantoïne est effectuée dans une colonne de strippage réactif à garnissage.
- [0027] Tout type de colonne de strippage réactif à garnissage peut être utilisé. Ainsi, le garnissage peut être ordonné, appelé aussi structuré, ou bien en vrac.
- [0028] Le garnissage est constitué d'éléments en un ou plusieurs matériaux aptes à supporter les conditions de la réaction. Avantagusement, ils sont choisis parmi les métaux et les alliages métalliques inoxydables et résistants à la corrosion comme le zirconium, le tantale, le titane, les aciers inoxydables, les alliages Hastelloy® ; les plastiques tels que les ; fluoropolymères comme les polytétrafluoroéthylènes (PTFE), les perfluoroalkoxy (PFA) ; les céramiques.
- [0029] Le garnissage de la colonne peut être constitué d'une succession d'au moins deux garnissages différents. Ils peuvent être différents par leur arrangement, structuré et/ou en vrac, et/ou par la nature de leurs éléments.
- [0030] La colonne de strippage réactif à garnissage est classiquement équipée d'une entrée au bas de la colonne d'un gaz chaud de type vapeur d'eau qui se déplace dans le sens ascendant. Alternativement, elle peut être munie, dans sa partie inférieure, d'un moyen de chauffage et d'au moins une entrée d'un gaz inerte, tel que l'azote, qui est porté la température requise par ledit moyen de chauffage et remonte dans la colonne. L'homme du métier est à même d'adapter des conditions de circulation d'un flux gazeux chaud en vue d'une optimisation de l'hydrolyse alcaline.
- [0031] Que le garnissage soit structuré ou en vrac, la colonne peut être équipée de tout moyen favorisant une répartition optimale des flux sur l'ensemble des éléments de

garnissage en vue d'optimiser le temps de séjour du milieu aqueux basique dans la colonne contenant l'hydantoïne tout en permettant une évacuation rapide des gaz formés. Ces moyens peuvent consister en des distributeurs et des collecteurs, qui sont des moyens classiquement employés dans la technologie de distillation. Elle peut en outre être pourvue de tout autre moyen connu facilitant la mise en œuvre de la réaction.

- [0032] Lorsque l'hydrolyse alcaline de l'hydantoïne n'est pas complètement ou quasi-complètement achevée dans une dite colonne de strippage réactif à garnissage, c'est-à-dire lorsqu'elle n'est que partiellement réalisée dans ladite colonne, l'hydrolyse alcaline peut ensuite être poursuivie dans un ou plusieurs réacteurs.
- [0033] Le ou les réacteurs peuvent être choisis parmi les colonnes de strippage réactif, par exemple parmi tout type de colonne de strippage réactif à plateaux, à garnissage, à bulles.
- [0034] Le ou les réacteurs peuvent aussi être choisis parmi les réacteurs continus agités (CSTR pour Continuous Stirred Tank Reactor) et les réacteurs piston (PFR pour Plug Flow Reactor). Ils sont de préférence choisis parmi les réacteurs adaptés aux procédés en continu, comme les réacteurs piston.
- [0035] Lorsque plusieurs réacteurs sont utilisés, ils peuvent être identiques ou différents. Par réacteurs différents, on comprend par exemple des réacteurs choisis parmi des colonnes à strippage réactif, dont les remplissages sont différents en terme de nature (à garnissage, à plateaux, à bulles...), en terme de matériaux... On comprend aussi qu'un réacteur au moins est choisi parmi des colonnes à strippage réactif et l'autre est choisi parmi des réacteurs CSTR ou PFR, ou alors que les réacteurs sont choisis parmi des réacteurs CSTR ou PFR.
- [0036] Selon l'invention, le procédé peut être complété par toute étape de finition de la réaction dans une ou plusieurs colonnes supplémentaires.
- [0037] Le milieu aqueux basique comprend un réactif d'hydrolyse alcaline qui est de préférence un sel de métal alcalin. Il est avantageusement choisi parmi les carbonates de métaux alcalins, les hydroxydes de métaux alcalins et tout mélange desdits carbonates et hydroxydes, et mieux encore parmi le carbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et leurs mélanges.
- [0038] Le procédé de l'invention est appliqué à la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne qui est amenée sous la forme d'un flux ne contenant que l'hydantoïne, mais pouvant en outre comprendre un ou des composés choisis parmi des précurseurs de la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne, de la méthionine, des sels et des peptides, notamment dipeptides de méthionine et de dérivés, tels que des sels d'hydantoate de méthionine, du 2-amino-4-méthylthio-butynamide, du 4-méthylthio-2-uréido-butynamide, des sels de formiate, des sels de

2-hydroxy-4-méthylthio-butyrates, et des impuretés.

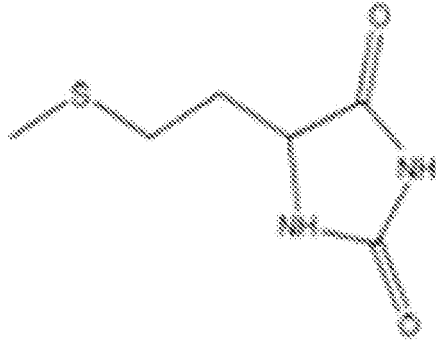
- [0039] Selon une variante, le procédé est réalisé à une température de 160 à 200°C, de préférence de 170 à 190°C. Lorsque le procédé est réalisé d'abord dans une colonne à strippage réactif à garnissage, puis dans un ou des réacteurs, les températures dans ladite colonne et dans le ou les réacteurs peuvent être identiques ou différentes. A une température inférieure à 160°C, la réaction ne se produit pas ou est insuffisante. Au-delà de 200°C, la sélectivité en sel de méthionine diminue, en particulier des dipeptides de méthionine se forment en quantité inacceptable.
- [0040] Selon une variante, le procédé est réalisé à une pression de 7 à 15 bars, de préférence 8 à 12 bars. Lorsque le procédé est réalisé d'abord dans une colonne à strippage réactif à garnissage, puis dans un ou des réacteurs, les pressions dans ladite colonne et dans le ou les réacteurs peuvent être identiques ou différentes.
- [0041] Un intérêt principal de l'invention est de maîtriser les inconvénients liés à la rapidité de la réaction d'hydrolyse et d'optimiser son rendement et sa sélectivité en sel de méthionine (ou sel de sélénométhionine). A cet effet, le temps de séjour du flux réactionnel liquide dans la colonne de strippage réactif à garnissage est de préférence d'au moins 1 minute, de préférence de l'ordre de 1 à 3 minutes. Lorsque le procédé est réalisé en deux temps, à savoir dans une colonne de strippage réactif à garnissage et dans un ou des réacteurs, le temps de séjour du flux réactionnel liquide dans la somme de la colonne de strippage réactif à garnissage et du ou des réacteurs, peut varier de 6 à 10 minutes.
- [0042] Le procédé de l'invention est adapté à un mode continu ou non. Avantageusement il est mis en œuvre en continu.
- [0043] Les figures 1 à 3 exemplifient des variantes de l'invention.
- [0044] Selon la [Fig.1], une solution aqueuse d'hydantoïne, ainsi qu'une solution aqueuse de carbonate de potassium sont alimentées au haut d'une colonne de strippage réactif à garnissage, et un flux de vapeur d'eau est fourni par une entrée au bas de la colonne et circule à contre-courant de la solution d'hydantoïne. Les gaz de dioxyde de carbone et d'ammoniac sont évacués par le haut de ladite colonne. Le flux réactionnel résultant du passage dans la colonne de garnissage est extrait au bas de la colonne pour alimenter une colonne de strippage réactif à plateaux par le haut et dans laquelle circule à contre-courant un flux de vapeur d'eau. Un flux aqueux de sel de méthionine est récupéré au bas de cette colonne.
- [0045] Selon la [Fig.2], le procédé est réalisé dans une colonne de strippage réactif équipée d'un garnissage dans sa partie supérieure et de plateaux dans sa partie inférieure. Une solution aqueuse d'hydantoïne et une solution aqueuse de carbonate de potassium sont alimentées au haut de la colonne de strippage réactif, et un flux de vapeur d'eau est fourni par une entrée au bas de la colonne à strippage réactif et circule à contre-courant

de la solution d'hydantoïne sur toute la longueur de la colonne. Les gaz de dioxyde de carbone et d'ammoniac sont évacués par le haut de la colonne et un flux aqueux de sel de méthionine est récupéré au bas de la colonne.

- [0046] Selon la [Fig.3], une solution aqueuse d'hydantoïne, ainsi qu'une solution aqueuse de carbonate de potassium sont alimentées au haut d'une colonne de strippage réactif à garnissage, et un flux de vapeur d'eau est fourni par une entrée au bas de la colonne et circule à contre-courant de la solution d'hydantoïne. Les gaz de dioxyde de carbone et d'ammoniac sont évacués par le haut de ladite colonne. Le flux réactionnel résultant du passage dans la colonne de garnissage est extrait au bas de la colonne pour alimenter un réacteur de type CSTR qui comporte aussi une entrée de vapeur d'eau. Un flux aqueux de sel de méthionine est récupéré depuis ce réacteur.
- [0047] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de la méthionine ou de la sélénométhionine, à partir de la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne, ou de son équivalent sélénié, la 5-(2-méthylsélénioéthyl)hydantoïne, respectivement, comprenant le procédé d'hydrolyse tel que décrit précédemment.
- [0048] Pour obtenir la méthionine ou la sélénométhionine sous forme libre, ce procédé de fabrication comprendra la neutralisation du sel de méthionine en méthionine et du sel de sélénométhionine en sélénométhionine. Cette neutralisation est bien connue, elle est avantageusement réalisée en présence de CO₂.
- [0049] Le procédé d'hydrolyse alcaline seul ou intégré dans un procédé de fabrication de la méthionine ou sélénométhionine peut être complété par tout système de recyclage et/ou de récupération de gaz ou de chaleur pour une réutilisation dans le procédé ou pour une autre valorisation.

Revendications

[Revendication 1] Procédé d'hydrolyse alcaline de la
5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne de formule (1)
[Chem.1]



(1)

ou de son équivalent sélénié, la 5-(2-méthylsélénioéthyl)hydantoïne, en un sel de méthionine ou un sel de sélénométhionine, respectivement, caractérisé en ce qu'il est conduit en milieu aqueux basique, d'abord dans une colonne de strippage réactif à garnissage, puis dans au moins un réacteur choisi parmi les colonnes de strippage réactif à plateaux.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la colonne de strippage réactif à garnissage comprend un ou plusieurs garnissages choisis parmi les garnissages structurés et en vrac.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ou les garnissages de la colonne de strippage réactif à garnissage sont en un ou plusieurs matériaux choisis parmi les métaux et les alliages métalliques inoxydables et résistants à la corrosion comme le zirconium, le tantale, le titane, les aciers inoxydables, les alliages Hastelloy® ; les plastiques tels que les ; fluoropolymères comme les polytétrafluoroéthylènes (PTFE), les perfluoroalkoxy (PFA) ; les céramiques.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est en outre conduit dans un ou d'autres réacteurs.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit réacteur ou les réacteurs sont choisis parmi les colonnes de strippage réactif.

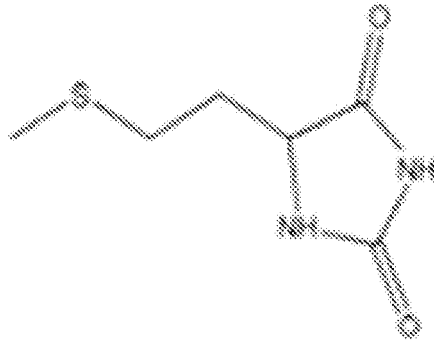
[Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le ou les réacteurs sont choisis parmi les colonnes de strippage réactif à garnissage, les colonnes de strippage réactif à plateaux et les colonnes de strippage réactif à bulles.

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le ou les

réacteurs sont choisis parmi les réacteurs continus agités (CSTR pour Continuous Stirred Tank Reactor) et les réacteurs piston (PFR pour Plug Flow Reactor).

- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le milieu aqueux basique comprend un réactif d'hydrolyse alcaline choisi parmi les carbonates de métaux alcalins, les hydroxydes de métaux alcalins et tout mélange desdits carbonates et hydroxydes.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le réactif d'hydrolyse alcaline est choisi parmi le carbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et leurs mélanges.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne est amenée sous la forme d'un flux comprenant en outre un ou des composés choisis parmi les précurseurs de la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne, de la méthionine, des sels et des peptides, notamment dipeptides, de méthionine et de dérivés, comme des sels d'hydantoate de méthionine, du 2-amino-4-méthylthio-butynamide, du 4-méthylthio-2-uréido-butynamide, des sels de formiate, des sels de 2-hydroxy-4-méthylthio-butyrates, et des impuretés.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il est réalisé à une température de 160 à 200°C, de préférence de 170 à 190°C.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il est réalisé à une pression de 7 à 15 bars, de préférence 8 à 12 bars.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le temps de séjour du flux réactionnel liquide dans la colonne de strippage réactif à garnissage est d'au moins 1 minute, de préférence de 1 à 3 minutes.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le temps de séjour du flux réactionnel liquide dans la somme de la colonne de strippage réactif à garnissage et du ou des réacteurs varie de 6 à 10 minutes.
- [Revendication 15] Procédé de fabrication de la méthionine à partir de la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne de formule (1)

[Chem.1]



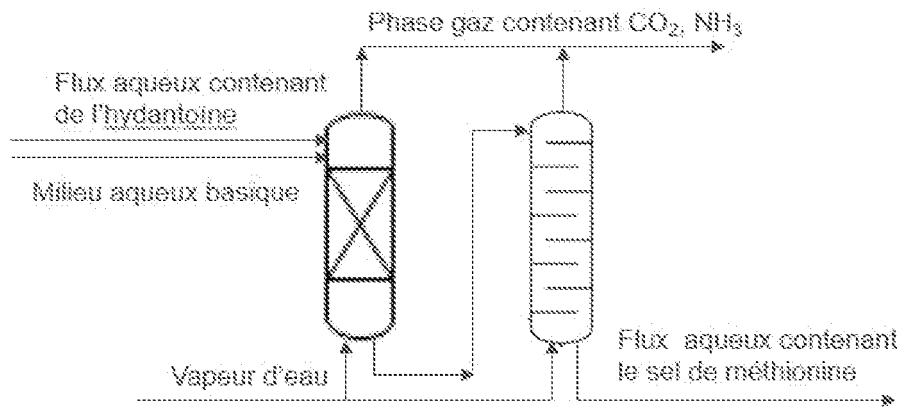
(1)

ou de la sélénométhionine à partir de la 5-(2-méthylséléoéthyl)hydantoïne, caractérisé en ce qu'il comprend le procédé d'hydrolyse de la 5-(2-méthylmercaptoéthyl)hydantoïne ou de la 5-(2-méthylséléoéthyl)hydantoïne tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes.

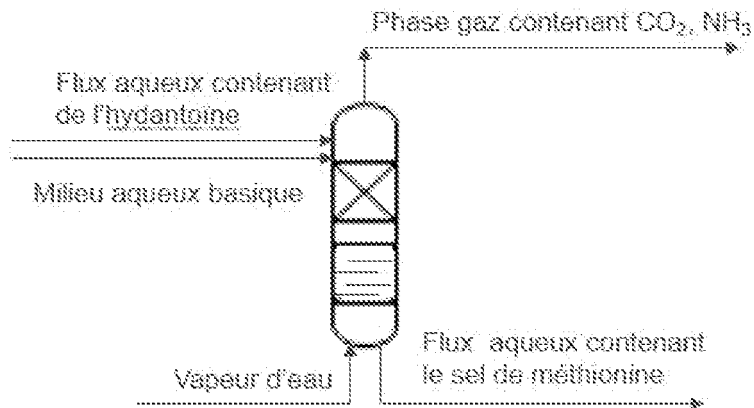
[Revendication 16] Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend la neutralisation du sel de méthionine en méthionine ou du sel de sélénométhionine en sélénométhionine.

[Revendication 17] Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la neutralisation du sel de méthionine ou du sel de sélénométhionine est réalisée en présence de CO₂.

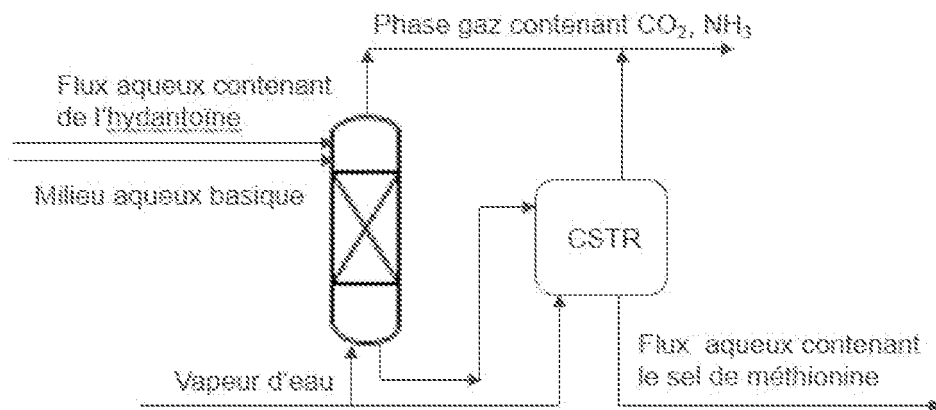
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

WO 2013/030068 A2 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; HASSELBACH HANS JOACHIM [DE] ET AL.)
7 mars 2013 (2013-03-07)

MUELLER IVO ET AL: "Experimental and Theoretical Study of Reactive Stripping in Monolith Reactors",
INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH,
vol. 46, no. 12, 1 juin 2007 (2007-06-01),
pages 4149-4157, XP55878788,
ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie061111v

THERY ET AL: "Preliminary Design of Reactive Distillation Columns",
CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,
vol. 83, no. 4, 1 avril 2005 (2005-04-01),
pages 379-400, XP022536025,
ISSN: 0263-8762, DOI: 10.1205/CHERD.04112

US 2006/014977 A1 (MILLER DENNIS J [US] ET AL) 19 janvier 2006 (2006-01-19)

US 5 679 312 A (JIN SHIYI [CN] ET AL)
21 octobre 1997 (1997-10-21)

JP 2006 206534 A (SUMITOMO CHEMICAL CO)
10 août 2006 (2006-08-10)

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

NEANT

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

NEANT