

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.12.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARKEMA France SA — FR.

72 Inventeur(s) : RUPPIN Christophe.

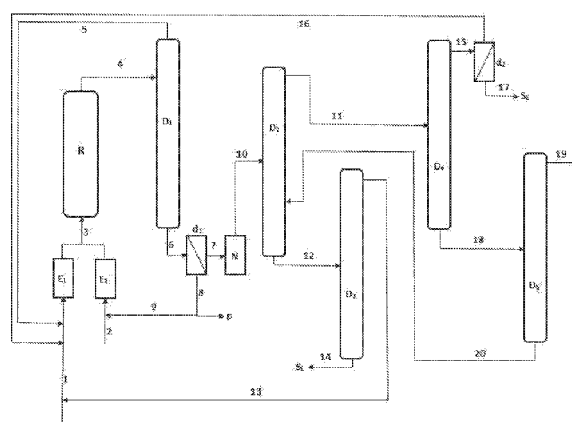
73 Titulaire(s) : ARKEMA France SA.

74 Mandataire(s) : BANDPAY & GREUTER.

54 Procédé de synthèse d'isophorone en phase liquide avec recyclage des sous-produits.

57 La présente invention porte sur un procédé continu de synthèse en phase liquide d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone comprenant les étapes successives suivantes : a) injection en continu au travers d'un réacteur tubulaire (R) d'un flux d'une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin et d'un flux d'une solution organique comprenant de l'acétone et des sous-produits recyclés via l'étape g) puis b) réaction de condensation de l'acétone au sein du réacteur tubulaire (R), puis c) distillation du mélange réactionnel issu du réacteur tubulaire (R), puis d) séparation du brut réactionnel concentré issu de la distillation de l'étape c) conduisant à une phase aqueuse alcaline et une phase organique contenant l'isophorone, puis e) distillation de la phase organique contenant l'isophorone récupérée à l'étape précédente, puis f) distillation des sous-produits de polycondensation du pied de colonne (D2) issus de la distillation précédente, puis g) recyclage du flux issu de la tête de colonne de la distillation (D3) précédente comprenant des xylitones et/ou des isoxylitones vers le réacteur tubulaire (R).

[Fig. 1]



Description

Titre de l'invention : Procédé de synthèse d'isophorone en phase liquide avec recyclage des sous-produits

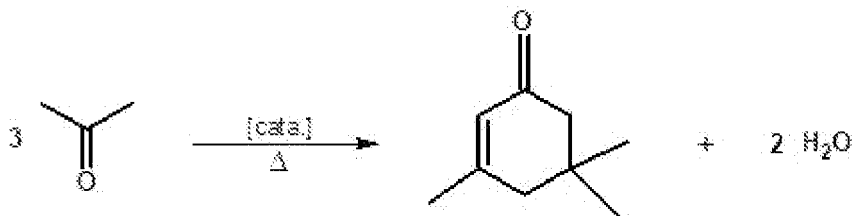
Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de synthèse en continu de l'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone en phase liquide.

Arrière-plan technique

[0002] L'isophorone (ou 3,5,5-triméthylcyclohex-2-énone) est une cétone cyclique α,β -insaturée d'utilisation croissante comme intermédiaire de synthèse, notamment pour la fabrication de l'isophorone diamine utilisée en tant que durcisseur de résines époxy, de l'isophorone diisocyanate utilisé en tant que monomère de polyuréthanes, du 3,5-xylénol utilisé comme précurseur du PCMX (agent antimicrobien), de la céto-isophorone, qui est un intermédiaire de synthèse de la vitamine E et du 3,5,5-triméthylcyclohexanol utilisé en tant que précurseur de l'homosalate (absorbeur UV). L'isophorone est également un excellent solvant de haut point d'ébullition de nombreuses résines naturelles et synthétiques, utilisé dans l'industrie des peintures, des encres et des vernis. L'isophorone est également un solvant utilisé dans l'agrochimie pour la formulation de concentrés émulsifiables de pesticides.

[0003] L'isophorone est classiquement obtenue par autocondensation catalytique de 3 molécules d'acétone, selon la réaction suivante :



[0004] La réaction est opérée en phase liquide ou en phase gaz.

[0005] Les procédés en phase gaz décrits dans la littérature mettent en œuvre essentiellement des catalyseurs hétérogènes solides, alors que les procédés en phase liquide utilisent des systèmes catalytiques homogènes ou hétérogènes.

[0006] La synthèse de l'isophorone par condensation de l'acétone en phase liquide est réalisée quasi exclusivement dans des conditions alcalines à température élevée et sous haute pression ; la catalyse alcaline étant effectuée le plus souvent par mise en œuvre d'une solution aqueuse de soude ou de potasse.

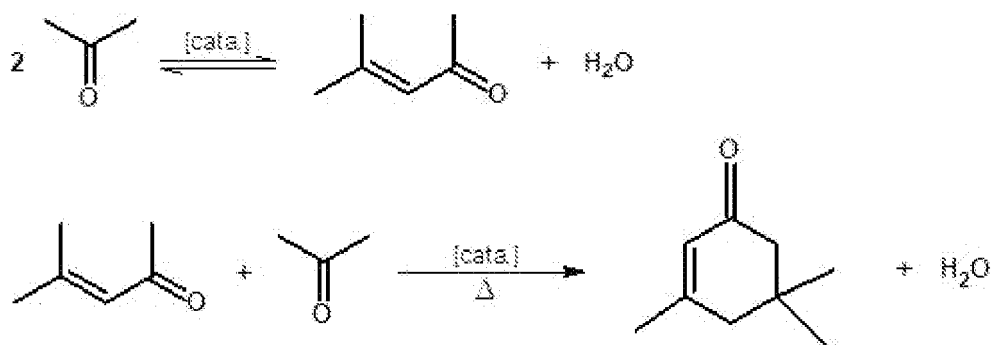
[0007] Du fait de la faible solubilité de la base minérale dans l'acétone, il est recherché des procédés visant à favoriser le contact de l'acétone avec le catalyseur. Ainsi, il est connu du document US 2,344,226 de réaliser la synthèse en réacteur agité. Le

document FR 1 238 954 divulgue une synthèse utilisant un réacteur tubulaire avec garnissage interne. Le document US 2,399,976 divulgue une synthèse utilisant un réacteur tubulaire équipé d'un système de recirculation. Les documents CN 102367223 et CN 102516051 divulguent une synthèse utilisant un système de prémélange, tel qu'un mélangeur statique. Il est également connu du document FR 1042057 de remplacer la solution aqueuse alcaline par une solution alcoolique alcaline.

[0008] La synthèse peut être opérée en continu en réacteur tubulaire sans équipement particulier de mélangeage via la mise en œuvre de très faibles concentrations pondérales de soude ou de potasse. Généralement, les concentrations en catalyseur sont inférieures à 1 % en poids, voire de l'ordre de 0,1 % en poids par rapport au poids total du mélange réactionnel. Cette faible concentration permet un mélange monophasique. Ces procédés sont décrits dans les documents FR 1 316 515, DD145096, EP 2 649 032, EP 2 707 352, EP 2 837 618.

[0009] La synthèse peut également être réalisée par distillation réactive via l'injection d'acétone et d'une solution aqueuse de soude ou de potasse dans une colonne de distillation réactive de façon à maintenir une faible concentration en soude ou en potasse ($< 0,1$ % en poids par rapport au poids total du mélange réactionnel) et à faire réagir l'acétone à contre-courant avec la soude ou la potasse. Ce procédé est décrit dans les documents FR 1 315 788, FR 2 271 191 et FR 2 328 686.

[0010] Du fait des conditions réactionnelles drastiques mises en œuvre, la réaction d'autocondensation de l'acétone s'accompagne de la formation de sous-produits de polycondensation constitués à partir d'un nombre de molécules d'acétone supérieur ou égal à 4. Pour limiter la production de ces dérivés lourds, la synthèse est opérée à conversion limitée en acétone. Outre l'isophorone et les dérivés de polycondensation, le brut réactionnel contient aussi une quantité plus ou moins importante d'intermédiaires de synthèse dont majoritairement l'oxyde de mésityle.



[0011] Le document US 2,344,226 décrit le recyclage de l'oxyde de mésityle dans le réacteur avec l'acétone non convertie. Le document US 2,351,352 décrit un procédé dans lequel l'oxyde de mésityle est rétrogradé séparément en acétone par hydrolyse en présence d'une solution aqueuse alcaline dans une colonne de distillation réactive.

Dans le cas spécifique de la synthèse de l'isophorone via distillation réactive, l'oxyde de mésityle est rétrogradé *in situ* en acétone (FR 1 316 515).

- [0012] Le document US 2,419,051 décrit la rétrogradation partielle des produits de polycondensation en acétone et isophorone par hydrolyse alcaline dans un réacteur agité. Cette rétrogradation est également décrite dans les documents FR 1 316 514, FR 1 316 515, EP 2 649 032, EP 2 707 352, EP 2 837 618 via une colonne de distillation réactive d'hydrolyse.
- [0013] La synthèse de l'IPHO par condensation de l'acétone en phase gaz est réalisée à haute température (200-400 °C) au travers d'un lit fixe de catalyseur(s) solide(s) tels que par exemple : l'oxyde de calcium et/ou l'hydroxyde de calcium (FR 850 334), un catalyseur mixte d'oxyde de magnésium et d'aluminium (EP 0 640 387), un aluminat de calcium (US 2,393,510), des zéolithes ou de l'oxyde de magnésium dopés avec des métaux alcalins (JP 9151152, JP 9151153, JP 9169687, JP 9169688) ou des hydro-talcites (CN 106423124, CN 106423125, CN 106423126).
- [0014] Quel que soit le procédé en phase liquide ou en phase gaz mis en œuvre, du fait des températures réactionnelles élevées nécessaires à la synthèse de l'isophorone, la sélectivité de la réaction est limitée par la formation de sous-produits de polycondensation de formule brute $C_{3n}H_{(4n+2)}O$ (avec $n \geq 4$), dont majoritairement les xylitones et isoxylitones $C_{12}H_{18}O$ et les composés $C_{15}H_{22}O$.
- [0015] Pour les synthèses en phase liquide, même à conversion limitée, la sélectivité en isophorone en sortie des réacteurs agités ou tubulaires est au mieux de 75 %.
- [0016] Seuls les procédés de synthèse par distillation réactive, qui s'accompagnent d'une rétrogradation partielle des produits de polycondensation *in situ* ainsi que les procédés couplant un réacteur tubulaire et une colonne de distillation réactive d'hydrolyse des produits lourds permettent d'atteindre des sélectivités globales en isophorone comprises entre 85 et 91 %.
- [0017] Mais de tels équipements de distillation réactive devant fonctionner sous des pressions élevées comprises généralement entre 30 et 50 bars et nécessitant des matériaux spécifiques capables de résister aux conditions alcalines du milieu réactionnel et à des températures supérieures à 200 °C sont particulièrement onéreux.
- [0018] Contrairement aux procédés en phase liquide, les procédés en phase gaz peuvent être opérés à pression atmosphérique, mais ils présentent l'inconvénient majeur d'une décroissance des performances réactionnelles au fur et à mesure du vieillissement du catalyseur, dû à l'encrassement par les sous-produits de polycondensation et au cokage provoqué par la mise en œuvre de températures réactionnelles élevées. La production industrielle est donc fortement impactée par un besoin fréquent de régénérer ou changer le lit catalytique.
- [0019] Il existe donc un besoin pour un procédé sélectif, de productivité stable et moins

coûteux en investissements que les procédés mettant en œuvre une (ou plusieurs) distillation(s) réactive(s).

Brève description de l'invention

[0020] La présente invention porte sur un procédé continu de synthèse en phase liquide d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone comprenant les étapes successives suivantes :

a) injection en continu au travers d'un réacteur tubulaire (R) d'un flux d'une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A) et d'un flux d'une solution organique comprenant de l'acétone et des sous-produits recyclés via l'étape g) puis

b) réaction de condensation de l'acétone au sein du réacteur tubulaire (R), le réacteur contenant une émulsion comprenant majoritairement une phase aqueuse d'hydroxyde alcalin (B), la concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse (B) au sein du réacteur tubulaire étant supérieure ou égale à 50 g/L puis

c) distillation du mélange réactionnel issu du réacteur tubulaire (R), puis

d) séparation du brut réactionnel concentré issu de la distillation de l'étape c) conduisant à une phase aqueuse alcaline et une phase organique contenant l'isophorone,

de préférence neutralisation de la phase organique récupérée à l'issue de la séparation d) puis

e) distillation de la phase organique contenant l'isophorone récupérée à l'étape précédente afin d'extraire majoritairement en pied de colonne (D2) les sous-produits de polycondensation et de récupérer en tête de colonne (D2) un flux comprenant majoritairement l'isophorone, puis

f) distillation des sous-produits de polycondensation du pied de colonne (D2) issus de la distillation précédente, puis

g) recyclage du flux issu de la tête de colonne de la distillation (D3) précédente comprenant des xylitones et/ou des isoxylitones vers le réacteur tubulaire (R).

[0021] D'autres caractéristiques avantageuses du procédé selon l'invention sont précisées dans la suite :

[0022] - la solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A) est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium ;

[0023] -la concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse (B) présente dans le réacteur tubulaire est comprise entre 50 et 200 g/L, de préférence entre 80 et 150 g/L et plus préférentiellement entre 100 et 150 g/L ;

[0024] -la concentration de la solution aqueuse en hydroxyde alcalin (A) à l'alimentation est comprise entre 5 et 40 g/L, de préférence entre 10 et 40 g/L, et plus préférentiellement entre 15 et 35 g/L ;

[0025] -le rapport du débit pondéral du flux de solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A)

alimentée (Qhydroxyde alcalin) et du débit pondéral du flux organique alimenté (Qorga) est compris entre 0,25 et 1,0, de préférence entre 0,4 et 0,8 et plus préférentiellement entre 0,5 et 0,7 ;

- [0026] -la température réactionnelle au sein du réacteur tubulaire est comprise entre 180 et 250 °C, et de préférence entre 200 et 230 °C, et/ou la pression absolue au sein du réacteur tubulaire est comprise entre 30 et 50 bars, de préférence entre 35 et 45 bars, et encore plus préférentiellement entre 38 et 42 bars ;
- [0027] -le procédé comprend une étape de distillation h) du flux récupéré en tête de la colonne de distillation (D2) de l'étape e) ;
- [0028] -le procédé comprend une étape de distillation i) du flux récupéré en pied de la colonne de distillation (D4) de l'étape h) ;
- [0029] -le procédé comprend une étape de recyclage du flux récupéré en pied de la colonne de distillation (D5) de l'étape précédente vers la colonne de distillation (D2) de l'étape e) ;
- [0030] -le procédé comprend une étape de décantation du flux récupéré en tête de la colonne de distillation (D4) de l'étape h), puis une étape de recyclage de la phase organique vers le réacteur tubulaire (R).
- [0031] Le procédé selon l'invention présente l'avantage d'atteindre des niveaux de productivité et de sélectivité similaires à ceux généralement obtenus avec des distillations réactives, mais sans avoir recours à ce type d'appareillage. En effet, le recyclage systématique des fractions comportant les intermédiaires de synthèse, tel que l'oxyde de mésityle et des fractions comportant des sous-produits rétrogradables permet d'atteindre ces seuils de productivité et de sélectivité.

Brève description de la figure

- [0032] [Fig.1] est un schéma du dispositif mettant en œuvre le procédé revendiqué.

Description détaillée

- [0033] D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui suit.
- [0034] Il est précisé que les expressions « de ...à ... » et « compris entre ... et » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.
- [0035] Le procédé selon l'invention comprend les sept étapes consécutives précitées : étapes a) à g). Ce procédé peut comporter des étapes de purification supplémentaires.
- [0036] *Etape a) : injection des flux*
- [0037] La synthèse est opérée par injection en continu au travers d'un réacteur tubulaire (R):
 - d'un flux d'une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A) et
 - d'un flux d'une solution organique comprenant de l'acétone et des sous-produits

recyclés via l'étape g).

[0038] *La solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A)*

[0039] L'hydroxyde alcalin mis en œuvre est préférentiellement l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, et plus préférentiellement l'hydroxyde de sodium sous forme d'une solution aqueuse de soude.

[0040] De préférence, l'hydroxyde alcalin de la solution aqueuse (A) est identique à l'hydroxyde alcalin de la solution aqueuse (B).

[0041] La concentration en hydroxyde alcalin dans le réacteur dépend de la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A) et du rapport des débits de la solution aqueuse alcaline (A) et de la solution organique à l'alimentation du réacteur.

[0042] De préférence, la concentration de la solution aqueuse en hydroxyde alcalin (A) à l'alimentation est comprise entre 5 et 40 g/L, de préférence entre 10 et 40 g/L, et plus préférentiellement entre 15 et 35 g/L.

[0043] Si l'hydroxyde alcalin est de l'hydroxyde de sodium, alors la concentration de la solution aqueuse en hydroxyde de sodium à l'alimentation est avantageusement comprise entre 5 et 30 g/L, de préférence entre 10 et 30 g/L, et plus préférentiellement entre 15 et 25 g/L.

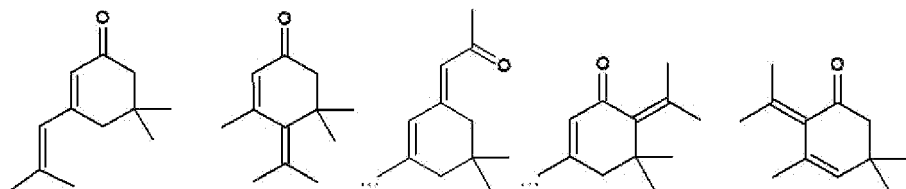
[0044] Si l'hydroxyde alcalin est de l'hydroxyde de potassium, alors la concentration de la solution aqueuse en hydroxyde de potassium à l'alimentation est avantageusement comprise entre 5 et 40 g/L, de préférence entre 10 et 40 g/L, et plus préférentiellement entre 20 et 35 g/L.

[0045] De préférence, le démarrage de l'installation est opéré en chargeant préalablement le réacteur avec une solution aqueuse en hydroxyde alcalin (B).

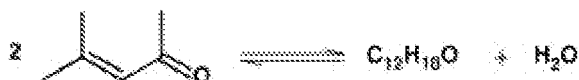
[0046] *La solution organique*

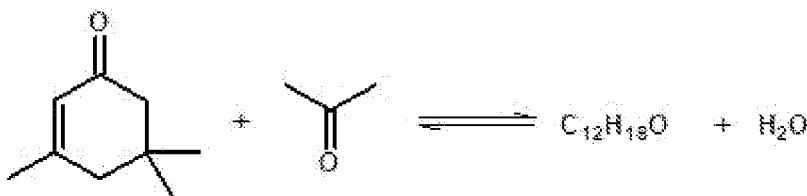
[0047] Le flux organique comprend de l'acétone, des sous-produits recyclés et éventuellement des intermédiaires réactionnels recyclés.

[0048] Par « sous-produits recyclés », on entend les sous-produits de polycondensation rétrogradables dans les conditions de synthèse de l'isophorone, à savoir les xylitones et/ou isoxylitones ($C_{12}H_{18}O$). Les isoxylitones et xylitones comprennent plusieurs isomères dont les molécules ci-dessous :



[0049] Ces différents isomères $C_{12}H_{18}O$ sont formés par condensation de l'isophorone avec l'acétone ou par autocondensation de l'oxyde de mésityle :





- [0050] Afin d'optimiser la sélectivité en isophorone, la réaction de condensation de l'acétone est réalisée à conversion de l'acétone limitée à moins de 50 %, de préférence à moins de 30 % et plus préférentiellement à conversion de l'acétone comprise entre 15 et 25 %.
- [0051] Comme développé ci-après, le flux organique peut également comprendre de l'acétone recyclé, provenant d'une ou plusieurs distillations du procédé.
- [0052] Outre l'acétone fraîche et l'acétone recyclée, le flux organique peut comprendre des intermédiaires réactionnels recyclés, tels que l'oxyde de mésityle.
- [0053] Le rapport du débit pondéral du flux de solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A) alimentée (Qhydroxyde alcalin) et du débit pondéral du flux organique alimenté (Qorga) est avantageusement compris entre 0,25 et 1,0, de préférence entre 0,4 et 0,8 et plus préférentiellement entre 0,5 et 0,7.
- [0054] Lorsque l'hydroxyde alcalin est de l'hydroxyde de sodium, le rapport du débit pondéral du flux de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium alimentée (QNaOH) et du débit pondéral du flux organique alimenté (Qorga) est avantageusement compris entre 0,25 et 1,0, de préférence entre 0,4 et 0,8 et plus préférentiellement entre 0,5 et 0,7.
- [0055] Lorsque l'hydroxyde alcalin est de l'hydroxyde de potassium, le rapport du débit pondéral du flux de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium alimentée (QKOH) et du débit pondéral du flux organique alimenté (Qorga) est avantageusement compris entre 0,25 et 1,0, de préférence entre 0,4 et 0,8 et plus préférentiellement entre 0,5 et 0,7.
- [0056] Avant l'entrée dans le réacteur, les flux peuvent être préchauffés au préalable à l'aide d'échangeurs de chaleur.
- [0057] *Etape b) : réaction*
- [0058] La réaction de condensation de l'acétone s'effectue au sein du réacteur tubulaire (R), le réacteur contenant une émulsion comprenant majoritairement une phase aqueuse d'hydroxyde alcalin (B), la concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse (B) au sein du réacteur tubulaire étant supérieure ou égale à 50 g/L.
- [0059] De préférence, le réacteur est vertical.
- [0060] L'émulsion présente au sein du réacteur comprend :
- [0061] -une phase aqueuse (B), qui est la phase continue de l'émulsion et qui comprend de l'eau, de l'acétone et l'hydroxyde alcalin, et

- [0062] -une phase organique, qui est la phase dispersée de l'émulsion ; elle se trouve de préférence sous forme de gouttelettes et elle comprend de l'acétone, l'isophorone, éventuellement les intermédiaires de synthèse et les sous-produits de polycondensation.
- [0063] L'émulsion contient majoritairement la phase aqueuse d'hydroxyde alcalin. Par « majoritairement », on entend au sens de la présente invention que la phase aqueuse d'hydroxyde alcalin représente plus de 50% en volume par rapport au volume total de l'émulsion présent dans le réacteur.
- [0064] La concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse (B) au sein du réacteur tubulaire est supérieure à 50 g/L.
- [0065] Contrairement aux procédés en phase liquide catalysés avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium décrits dans la littérature, qui mettent en œuvre des conditions permettant d'avoir une phase réactionnelle la plus homogène possible, le procédé selon l'invention opère une réaction en milieu hétérogène. Celle-ci permet d'augmenter la sélectivité en isophorone.
- [0066] Le milieu réactionnel hétérogène est formé de la phase aqueuse continue concentrée en hydroxyde alcalin traversée par la phase organique sous forme de gouttelettes, de préférence ascendantes. La solubilité de l'isophorone beaucoup plus faible que celle de l'acétone dans cette phase aqueuse alcaline concentrée permet ainsi de limiter la formation des sous-produits de polycondensation.
- [0067] Le milieu réactionnel est ainsi hétérogène. Il comprend une phase aqueuse d'hydroxyde alcalin majoritaire et une phase organique minoritaire comportant de l'acétone, de l'isophorone et éventuellement les sous-produits recyclés organiques, et éventuellement les intermédiaires de synthèse.
- [0068] La température réactionnelle au sein du réacteur tubulaire peut être comprise entre 180 et 250 °C, et de préférence entre 200 et 230 °C, et sous une pression absolue comprise entre 30 et 50 bars, de préférence entre 35 et 45 bars, et encore plus préférentiellement entre 38 et 42 bars.
- [0069] La concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse (B) présente dans le réacteur tubulaire peut être comprise entre 50 et 200 g/L, de préférence entre 80 et 150 g/L et plus préférentiellement entre 100 et 150 g/L.
- [0070] Lorsque l'hydroxyde alcalin est de l'hydroxyde de sodium, la concentration en hydroxyde de sodium de la phase aqueuse (B) présente au sein du réacteur tubulaire est de préférence comprise entre 50 et 200 g/L, de préférence entre 80 et 150 g/L et plus préférentiellement entre 100 et 120 g/L.
- [0071] Lorsque l'hydroxyde alcalin est de l'hydroxyde de potassium, la concentration en hydroxyde de potassium de la phase aqueuse (B) présente au sein du réacteur tubulaire peut être comprise entre 50 et 200 g/L, de préférence entre 80 et 150 g/L et plus préfé-

rentiellement entre 125 et 150 g/L.

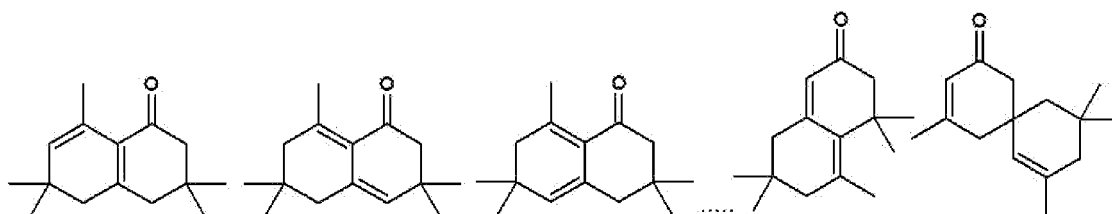
- [0072] Le réacteur tubulaire R peut le cas échéant être constitué de plusieurs réacteurs tubulaires alimentés en parallèle.
- [0073] Le mélange réactionnel est récupéré en sortie du réacteur tubulaire et conduit vers une colonne à distiller.
- [0074] *Distillations*
- [0075] Dans le procédé selon l'invention, les colonnes à distiller comprennent, de préférence, un bouilleur en pied de colonne et un condenseur en tête de colonne. Les colonnes peuvent être des colonnes à plateaux ou des colonnes à garnissage.
- [0076] Avantageusement, les distillations sont réalisées sous pression réduite.
- [0077] La distillation sous pression réduite correspond à une distillation opérée sous une pression absolue inférieure à 1013 mbar, de préférence inférieure à 250 mbar et plus préférentiellement comprise entre 10 et 100 mbar.
- [0078] De préférence, le procédé selon l'invention ne comporte pas de distillation réactive.
- [0079] *Etape c) : Distillation 1*
- [0080] Le mélange réactionnel, récupéré en sortie de réacteur est distillé au travers d'une colonne D1. L'acétone non convertie est récupérée en tête de colonne et le brut réactionnel concentré est soutiré en pied de colonne. De préférence, la distillation est réalisée à pression atmosphérique.
- [0081] *Eventuel Recyclage supplémentaire*
- [0082] L'acétone récupérée en tête de colonne D1 est avantageusement recyclée vers le réacteur tubulaire R, en totalité ou en partie.
- [0083] *Etape d) : Séparation*
- [0084] Le brut réactionnel concentré soutiré en pied de colonne de distillation D1 est séparé, de préférence par décantation. La phase aqueuse alcaline est séparée de la phase organique, riche en isophorone, de préférence à l'aide d'un décanteur.
- [0085] *Eventuel Recyclage supplémentaire*
- [0086] La phase aqueuse alcaline récupérée à l'étape de séparation d) est avantageusement recyclée vers l'étape réactionnelle b), en totalité ou en partie et de préférence en partie.
- [0087] *Eventuelle neutralisation de la phase organique*
- [0088] L'hydroxyde alcalin éventuellement présent dans la phase organique riche en isophorone récupérée à l'étape de séparation d) peut être neutralisé. Cette neutralisation peut être réalisée par toute technique connue de l'homme de l'art, mais de préférence au moyen d'un acide minéral procurant un effet tampon. De préférence, l'acide phosphorique est utilisé.
- [0089] *Etape e) : Distillation 2*
- [0090] La phase organique contenant l'isophorone récupérée à l'étape de séparation d), puis éventuellement neutralisée, est distillée, de préférence sous pression réduite, afin

d'extraire majoritairement en pied de colonne D2 les sous-produits de polycondensation et de récupérer en tête de colonne D2 un flux comprenant majoritairement l'isophorone.

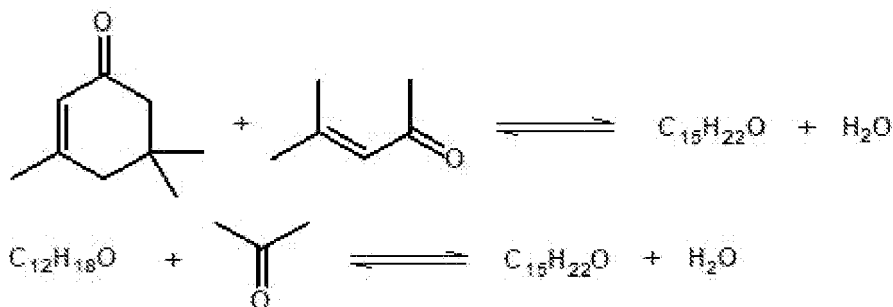
[0091] *Etape f) : Distillation 3*

[0092] La fraction comportant les sous-produits de polycondensation récupérée en pied de colonne de l'étape de distillation précédente D2 est distillée, de préférence, sous pression réduite. La fraction issue de la tête de colonne de la distillation précédente D3 comprend, de préférence majoritairement des xylitones et/ou des isoxylitones et la fraction en pied de colonne comprend de préférence majoritairement des sous-produits de polycondensation de formule brute $C_{15}H_{22}O$.

[0093] Les sous-produits de polycondensation $C_{15}H_{22}O$ comprennent plusieurs isomères dont les molécules ci-dessous :



[0094] Ces dérivés $C_{15}H_{22}O$ sont formés par condensation de l'isophorone avec l'oxyde de mésityle ou par condensation des xylitones ou isoxylitones $C_{12}H_{18}O$ avec l'acétone :



[0095] Les sous-produits de réaction lourds S_L en pied de colonne D3 comprennent ces sous-produits $C_{15}H_{22}O$ ainsi que leurs homologues supérieurs $C_{3n}H_{(4n+2)}O$ (avec $n \geq 6$) .

[0096] *Etape g) : Recyclage*

[0097] La fraction issue de la tête de colonne de la distillation précédente D3 comprenant, de préférence majoritairement des xylitones et/ou des isoxylitones, est recyclée vers le réacteur tubulaire R. Cette fraction est ajoutée au flux continu de la phase organique alimentée dans le réacteur.

[0098] *Eventuel traitement de décoloration*

[0099] Le flux récupéré en tête de colonne D2 peut être soumis à un traitement de décoloration.

[0100] Ce traitement de décoloration consiste à transformer certains intermédiaires réactionnels et/ou sous-produits comprenant des enchaînements hydrocarbonés insaturés et

carbonylés conjugués difficilement séparables de l'isophorone par distillation. Leur présence résiduelle pourrait dès lors générer une coloration jaunâtre de l'isophorone. Ce traitement peut être opéré par toute méthode connue de l'homme de l'art pour oxyder ou réduire les liaisons oléfiniques ou pour polycondenser les sous-produits incriminés.

- [0101] De préférence, le traitement de décoloration comprend une étape de réaction avec un acide. Le flux d'isophorone extrait en tête de colonne D2 est soumis à un traitement continu à chaud en présence d'une quantité catalytique d'un acide minéral fort, tel que l'acide sulfurique.
- [0102] L'acide sulfurique résiduel peut être ensuite avantageusement neutralisé par ajout d'une base minérale forte telle que la solution aqueuse alcaline, de préférence celle issue de l'étape de séparation d).
- [0103] *Eventuelles distillations 4 et 5 : étapes h) et i)*
- [0104] Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de distillation h) du flux récupéré en tête de la colonne de distillation (D2) de l'étape e). Ce flux récupéré en tête de colonne (D2) peut être envoyé vers une colonne à distiller ultérieure, éventuellement après une étape de décoloration.
- [0105] Le flux, comprenant majoritairement l'isophorone et récupéré en tête de la colonne de distillation D2 peut subir une distillation, de préférence sous pression réduite, dans une colonne D4 permettant d'extraire en tête de colonne les impuretés légères, telles que l'acétone et l'eau résiduelles, l'oxyde de mésityle et le 1,3,5-triméthylbenzène.
- [0106] Le flux extrait en tête de colonne D4 peut être décanté au travers du décanteur afin de séparer une phase aqueuse, qui est envoyée vers un traitement d'eaux résiduelles S_E et une phase organique comprenant majoritairement de l'oxyde de mésityle et de l'isophorone.
- [0107] Cette phase organique comprenant majoritairement de l'oxyde de mésityle et de l'isophorone peut être recyclée à l'étape réactionnelle.
- [0108] Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de distillation i) du flux récupéré en pied de la colonne de distillation (D4) de l'étape h). La fraction récupérée en pied de la colonne D4 peut alimenter une cinquième colonne à distiller, qui permet d'obtenir en tête de colonne l'isophorone d'une pureté supérieure à 99 % et en pied de colonne des sous-produits de polycondensation résiduels.
- [0109] Ces sous-produits de polycondensation résiduels peuvent être recyclés dans la colonne à distiller D2.

Description de la figure

- [0110] [Fig.1] représente un mode de réalisation des étapes a) à g) du procédé selon l'invention.
- [0111] L'acétone est introduite via la conduite 1 dans l'échangeur de chaleur E1. La solution

aqueuse d'hydroxyde alcalin est introduite via la conduite 2 dans l'échangeur de chaleur E2. Les flux préchauffés sont récupérés dans une conduite 3 et introduits dans le réacteur tubulaire R.

- [0112] Le mélange réactionnel issu du réacteur R est introduit dans la colonne à distiller D1 via la conduite 4.
- [0113] L'acétone n'ayant pas été convertie au sein du réacteur est récupérée en tête de la colonne D1. Cette fraction est recyclée via la conduite 5 vers la conduite 1.
- [0114] Le brut réactionnel concentré est récupéré en pied de la colonne D1 et est amené vers le décanteur d1 via la conduite 6.
- [0115] Le décanteur d1 sépare la phase aqueuse de la phase organique. La phase aqueuse alcaline est éliminée via la conduite 8, puis la conduite 9. Une purge p est introduite pour éliminer l'eau co-produite par la réaction de condensation. La conduite 9 recycle la phase aqueuse alcaline vers la conduite 2.
- [0116] La phase organique issue du décanteur d1 est amenée au neutraliseur N via la conduite 7. La phase organique neutralisée est amenée à la colonne à distiller D2 via la conduite 10.
- [0117] La distillation sous pression réduite à l'aide de la colonne à distiller D2 permet de récupérer en tête de la colonne D2 un flux comprenant majoritairement de l'isophorone, qui est transféré via la conduite 11 vers la colonne à distiller D4. En pied de la colonne D2, la fraction récupérée comportant les sous-produits de polycondensation est transférée via la conduite 12 vers la colonne à distiller D3.
- [0118] La distillation sous pression réduite des sous-produits de polycondensation au sein de la colonne à distiller D3 permet de récupérer en tête de la colonne D3 un flux comprenant de préférence des xylitones et/ou des isoxylitones. Cette fraction est recyclée via la conduite 13 vers la conduite 1.
- [0119] Les sous-produits de réaction lourds S_L sont récupérés en pied de la colonne D3.
- [0120] Le flux récupéré en tête de la colonne D2 et comprenant majoritairement de l'isophorone, alimente la colonne à distiller D4. La distillation sous pression réduite dans la colonne D4 permet d'extraire en tête de colonne les impuretés légères telles que l'acétone et l'eau résiduelles, l'oxyde de mésityle et le 1,3,5-triméthylbenzène. Cette fraction est évacuée via la conduite 15 vers le décanteur d2. La phase aqueuse issue du décanteur d2 est envoyée via la conduite 17 vers un traitement d'eaux résiduelles S_E et la phase organique comprenant majoritairement de l'oxyde de mésityle et de l'isophorone est recyclée via la conduite 16 vers la conduite 1.
- [0121] La fraction récupérée au pied de la colonne D4 alimente la colonne D5 via la conduite 18. La fraction récupérée en tête de colonne D5 comporte de l'isophorone d'une pureté supérieure à 99 %. La fraction soutirée en pied de colonne D5 comporte des sous-produits de polycondensation résiduels, qui sont recyclés via la conduite 20

dans la colonne à distiller D2.

- [0122] Par conséquent, le flux de phase organique alimentant le réacteur R comporte de l'acétone fraîche, la fraction légère provenant de la colonne à distiller D1 et recyclée via la conduite 5, la fraction légère provenant de la colonne à distiller D3 et recyclée via la conduite 13 et la phase organique issue du décanteur d2 et recyclée via la conduite 16.
- [0123] La solution aqueuse alcaline (A) alimentant le réacteur R comporte une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin frais et la phase aqueuse issue du décanteur d1 et recyclée via la conduite 9.
- [0124] Les exemples, qui suivent permettent d'illustrer la présente invention, mais ne sont en aucun cas limitatifs.

Exemples

Exemple n°1 :

- [0125] La synthèse de l'isophorone est réalisée dans un réacteur tubulaire vertical en inox 316 L d'un volume de 815 mL avec un rapport L/D de 3, équipé d'une tubulure latérale positionnée à L/2 permettant de prélever un échantillon au milieu du réacteur.
- [0126] La phase aqueuse alcaline et la phase organique constituée d'acétone fraîche, d'acétone recyclée et le cas échéant d'oxyde de mésityle recyclé et de produits de polycondensation recyclés sont respectivement préchauffées au travers de 2 échangeurs de chaleur électriques de façon à atteindre la température réactionnelle souhaitée au sein du réacteur.
- [0127] Le réacteur tubulaire est préalablement rempli d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium également préchauffée et d'une concentration pondérale en hydroxyde de sodium de 10 %.
- [0128] L'alimentation des réactifs est assurée au moyen de pompes à piston.
- [0129] Les conversions et sélectivités sont établies après une marche continue d'au moins 24 h afin de garantir des conditions réactionnelles stabilisées au sein du réacteur.
- [0130] Le tableau 1 ci-dessous indique les conditions opératoires des essais opérés sous pression absolue de 40 bars dans le réacteur tubulaire avec une concentration hydroxyde de sodium de 20 g/L de la solution aqueuse alimentée.
- [0131] Dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous, OM signifie oxyde de mésityle ; C₁₂ désigne les sous-produits de réactions en C₁₂, c'est-à-dire les xylitones et/ou isoxylitones ; C₁₅ désigne les sous-produits de réactions en C₁₅, comme le C₁₅H₂₂O ; C₁₈ désigne les sous-produits de réactions en C₁₈ ; ACE signifie acétone ; IPHO signifie isophorone et les sélectivités sont définies comme suit :
- [0132] S_P = sélectivité en produit P par rapport à l'acétone convertie
- [0133] $S_{\text{IPHO}} = 100 \times 3 \times (\text{nombre de moles d'IPHO formées}) / \text{nombre de moles d'ACE converties}$

[0134] $S_{OM} = 100 \times 2 \times (\text{nombre de moles d'OM formées}) / \text{nombre de moles d'ACE converties}$

[0135] $SC_{12} = 100 \times 4 \times (\text{nombre de moles de } C_{12}H_{18}O \text{ formées}) / \text{nombre de moles d'ACE converties}$

[0136] $SC_{15} = 100 \times 5 \times (\text{nombre de moles de } C_{15}H_{22}O \text{ formées}) / \text{nombre de moles d'ACE converties}$

[0137] $SC_{18} = 100 \times 6 \times (\text{nombre de moles de } C_{18}H_{26}O \text{ formées}) / \text{nombre de moles d'ACE converties}$

[0138] avec : nombre de moles de P formées = (nombre de moles de P en sortie réacteur - nombre de moles de P recyclées à l'alimentation réacteur)

[0139] Les conversions et sélectivités sont calculées sur la base des compositions massiques des mélanges bruts en sortie de la zone réactionnelle ; les compositions sont déterminées par analyses chromatographiques en phase gazeuse.

	Débits produits recyclés			Ratio pondéral $Q_{NaOH\ aq} / Q_{Orga}$	Température réactionnelle moyenne	C_{NaOH} milieu réacteur
	OM _{a+b}	C ₁₂ _{total}	C ₁₅ _{total}			
	(g/h)	(g/h)	(g/h)		°C	(g/L)
1 comp	-	-	-	0,66	216	122
2 comp	10,6	-	-	0,68	216	122
3	0,5	19,2	5,5	0,73	216	93
4	11,1	35,6	10,3	0,67	215	102

[0140] Tableau 1

[0141] L'essai 1 est un essai comparatif, il illustre un procédé sans recyclage.

[0142] L'essai 2 est également un essai comparatif, il ne recycle que les fractions comportant l'oxyde de mésityle.

[0143] L'essai 3 est selon l'invention, il recycle que les fractions comportant les xylitones et/ou isoxylitones.

[0144] L'essai 4 est selon l'invention, il recycle l'ensemble des fractions comportant l'oxyde de mésityle et les xylitones et/ou isoxylitones.

[0145] Les essais 3 et 4 utilisent une succession de 5 colonnes à distiller et il recycle les fractions comportant des impuretés en C₁₂, qui sont rétrogradables et les impuretés en C₁₅.

[0146] Le tableau 2 ci-dessous indique les résultats obtenus.

	Conversion ACE	Sélectivités / ACE					Productivité IPHO
		IPHO	OM _{a+b}	C ₁₂ _{total}	C ₁₅ _{total}	C ₁₈ _{total}	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(kg.h ⁻¹ .L ⁻¹)
1 comp	19,3	74,4	11,0	6,1	7,3	1,1	0,086
2 comp	17,1	81,4	0,9	7,2	8,9	1,4	0,086
3	24,0	80,4	7,2	0,0	9,9	2,5	0,115
4	18,9	85,6	-0,5	0,9	12,6	1,0	0,091

[0147] Tableau 2

[0148] Les résultats des sélectivités en oxyde de mésityle (OM) et des xylitones et/ou isoxylitones (C₁₂_{total}) permettent de constater que les recyclages de l'oxyde de mésityle et des xylitones et/ou des isoxylitones peuvent conduire à la suppression totale de leurs productions respectives.

[0149] L'exemple 3 montre que le recyclage de la seule fraction comportant les xylitones et/ou isoxylitones (C₁₂_{total}) permet une augmentation de la sélectivité en isophorone, une augmentation du taux de conversion et une augmentation de la productivité.

[0150] L'exemple 4 montre que la sélectivité en isophorone (IPHO) de 74,4 % sans recyclage augmente ainsi à 85,6 % avec recyclages de oxyde de mésityle (OM) et des xylitones et/ou isoxylitones (C₁₂_{total}).

[0151] La sélectivité négative en oxyde de mésityle exprime le fait que la quantité d'oxyde de mésityle en sortie du réacteur tubulaire est inférieure à celle en entrée ; ceci indique que non seulement le recyclage a empêché la formation d'oxyde de mésityle, mais a aussi permis de rétrograder l'excès de produit recyclé par rapport à l'équilibre réactionnel.

[0152] Ces essais montrent l'impact déterminant du recyclage de l'oxyde de mésityle et des xylitones et isoxylitones C₁₂H₁₈O sur la sélectivité et la productivité en isophorone.

Exemple n°2 :

[0153] Le mode opératoire suivi est analogue à celui de l'exemple n°1 mais en mettant en œuvre un réacteur vertical tubulaire en inox 316 L d'un volume de 940 mL avec un rapport L/D de 18,5 et équipé de 3 tubulures latérales positionnées à L/3, L/2 et 2L/3 permettant de prélever des échantillons au tiers de la longueur du réacteur, au milieu du réacteur et au 2 tiers de la longueur du réacteur.

[0154] Le tableau 3 ci-dessous indique les conditions opératoires des essais :

	Débits produits recyclés			Ratio pondéral $Q_{\text{NaOH aq}} / Q_{\text{Orga}}$	Température réac- tionnelle moyenne	C_{NaOH} milieu (haut) réacteur
	$\text{OM}_{\text{a+b}}$	$\text{C}_{12 \text{ totaux}}$	$\text{C}_{15 \text{ totaux}}$			
	(g/h)	(g/h)	(g/h)		°C	(g/L)
5 comp	-	-	-	0,68	217	118 (118)
6	24,2	34,0	4,0	0,68	216	106 (112)

[0155] Tableau 3

[0156] L'essai 5 est un essai comparatif, il illustre un procédé sans recyclage.

[0157] L'essai 6 est selon l'invention. Le procédé suivi est celui illustré à la [Fig.1], il utilise une succession de 5 colonnes à distiller et il recycle les fractions comportant des impuretés en C_{12} , qui sont rétrogradables et les impuretés en C_{15} .

[0158] Le tableau 4 ci-dessous indique les résultats obtenus.

	Conversion ACE	Sélectivités / ACE					Productivité IPHO
		IPHO	$\text{OM}_{\text{a+b}}$	$\text{C}_{12 \text{ totaux}}$	$\text{C}_{15 \text{ totaux}}$	$\text{C}_{18 \text{ totaux}}$	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	($\text{kg.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$)
5 comp	19,8	75,3	10,8	6,5	7,1	0,3	0,133
6	17,4	93,0	-4,6	-3,5	6,8	0,2	0,137

[0159] Tableau 4

[0160] De même que pour l'exemple 1, un recyclage suffisamment important des xylitones et/ou isoxylitones permet d'éliminer totalement leur formation. A noter que des sélectivités négatives en d'oxyde de mésityle et en $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ expriment le fait que les quantités d'oxyde de mésityle et de $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ en sortie du réacteur tubulaire sont inférieures à celles en entrée ; ceci indique que non seulement le recyclage a empêché la formation d'oxyde de mésityle et de $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ mais a aussi permis de rétrograder l'excès de produits recyclés par rapport à l'équilibre réactionnel.

[0161] De plus, il est à noter que ces recyclages n'augmentent pas la formation des sous-produits lourds de condensation supérieurs $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$.

[0162] La sélectivité en isophorone de 75,3% sans recyclage augmente ainsi à 93,0 % avec recyclages de l'oxyde de mésityle (OM) et des xylitones et/ou isoxylitones ($\text{C}_{12\text{ totaux}}$).

[0163] L'économie sur l'acétone consommée dans les conditions de l'essai 6 par rapport à l'acétone consommée dans les conditions de l'essai 5 est ainsi de 0,32 kg d'acétone par kg d'isophorone produite.

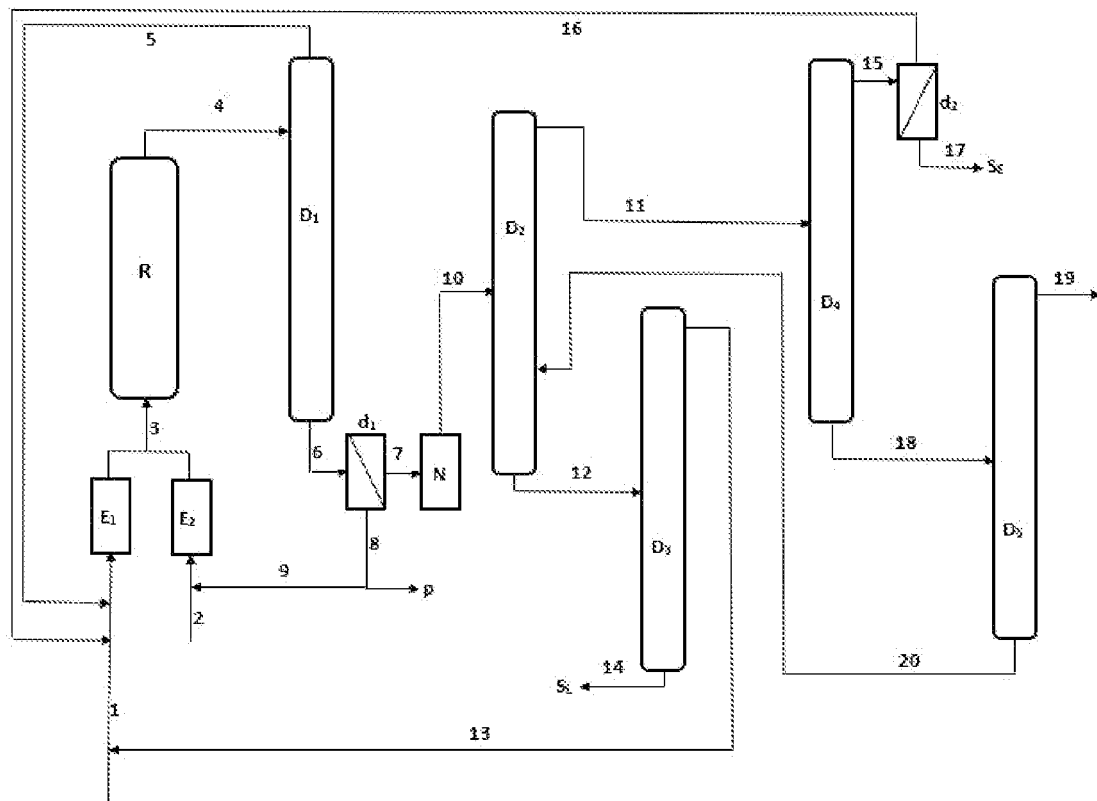
Revendications

- [Revendication 1] Procédé continu de synthèse en phase liquide d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone comprenant les étapes successives suivantes :
- a) injection en continu au travers d'un réacteur tubulaire (R) :
 - d'un flux d'une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A), et
 - d'un flux d'une solution organique comprenant de l'acétone et des sous-produits recyclés via l'étape g) puis
 - b) réaction de condensation de l'acétone au sein du réacteur tubulaire (R), le réacteur contenant une émulsion comprenant majoritairement une phase aqueuse d'hydroxyde alcalin (B), la concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse (B) au sein du réacteur tubulaire étant supérieure ou égale à 50 g/L puis
 - c) distillation du mélange réactionnel issu du réacteur tubulaire (R), puis
 - d) séparation du brut réactionnel concentré issu de la distillation de l'étape c) conduisant à une phase aqueuse alcaline et une phase organique contenant l'isophorone, de préférence neutralisation de la phase organique récupérée à l'issue de la séparation d) puis
 - e) distillation de la phase organique contenant l'isophorone récupérée à l'étape précédente afin d'extraire majoritairement en pied de colonne (D2) les sous-produits de polycondensation et de récupérer en tête de colonne (D2) un flux comprenant majoritairement l'isophorone, puis
 - f) distillation des sous-produits de polycondensation du pied de colonne (D2) issus de la distillation précédente, puis
 - g) recyclage du flux issu de la tête de colonne de la distillation (D3) précédente comprenant des xylitones et/ou des isoxylitones vers le réacteur tubulaire (R).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A) est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse (B) présente au sein du réacteur tubulaire est comprise entre 50 et 200 g/L, de préférence entre 80 et 150 g/L et plus préférentiellement entre 100 et 150 g/L.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisé en ce que la concentration de la solution aqueuse en hydroxyde alcalin (A) à l'alimentation est comprise entre 5 et 40 g/L, de préférence entre 10 et 40 g/L, et plus préférentiellement entre 15 et 35 g/L.

- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport du débit pondéral du flux de solution aqueuse d'hydroxyde alcalin (A) alimentée ($Q_{\text{hydroxyde alcalin}}$) et du débit pondéral du flux organique alimenté (Q_{orga}) est compris entre 0,25 et 1,0, de préférence entre 0,4 et 0,8 et plus préférentiellement entre 0,5 et 0,7.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température réactionnelle au sein du réacteur tubulaire est comprise entre 180 et 250 °C, et de préférence entre 200 et 230 °C, et la pression absolue au sein du réacteur tubulaire est comprise entre 30 et 50 bars, de préférence entre 35 et 45 bars, et encore plus préférentiellement entre 38 et 42 bars.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de distillation h) du flux récupéré en tête de la colonne de distillation (D2) de l'étape e).
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de distillation i) du flux récupéré en pied de la colonne de distillation (D4) de l'étape h).
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recyclage du flux récupéré en pied de la colonne de distillation (D5) de l'étape précédente vers la colonne de distillation (D2) de l'étape e).
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de décantation du flux récupéré en tête de la colonne de distillation (D4) de l'étape h), puis une étape de recyclage de la phase organique vers le réacteur tubulaire (R).

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 914238
FR 2213776

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	EP 2 837 618 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]) 18 février 2015 (2015-02-18) * alinéas [0032], [0122]; revendications 1, 10 * -----	1-10	C07C49/603 C07C45/82 B01D3/14
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C F17C B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 juillet 2023		Matés Valdivielso, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213776 FA 914238

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

EP 2837618	A1	18-02-2015	CN	104370723	A	25-02-2015
			DE	102013215	874 A1	12-02-2015
			EP	2837618	A1	18-02-2015
			ES	2725903	T3	30-09-2019
			US	2015045585	A1	12-02-2015