

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 147 564**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **23 03386**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 51/09** (2023.01), **C 07 C 57/08**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 05.04.23.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.10.24 Bulletin 24/41.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : **ARKEMA FRANCE** Société Anonyme
— FR.

⑦② Inventeur(s) : **TRETJAK** Serge et **CABON** Yves.

⑦③ Titulaire(s) : **ARKEMA FRANCE** Société Anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : **ARKEMA FRANCE**.

⑤④ **PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES α - β INSATURES BIOSOURCES A PARTIR DE
POLY(3-HYDROXYALCANOATE) CONTENU DANS DE LA BIOMASSE.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de fabri-
cation d'acides carboxyliques α -B insaturés biosourcés à
partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalca-
noate), comprenant l'extraction dudit poly(3-hydroxyalca-
noate), suivie d'une thermolyse dudit polymère à l'état
solide ou fondu, en présence d'inhibiteurs de polymérisa-
tion, conduisant à l'obtention d'acides carboxyliques α -B in-
saturés biosourcés.

FR 3 147 564 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES α - β INSATURES BIOSOURCES A PARTIR DE POLY(3-HYDROXYALCANOATE) CONTENU DANS DE LA BIOMASSE

Domaine technique

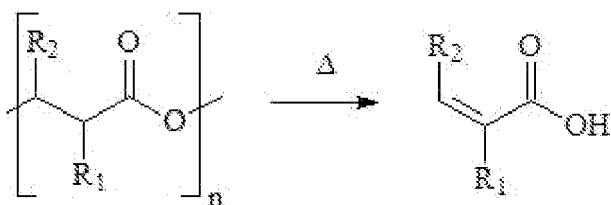
[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate), comprenant l'extraction dudit poly(3-hydroxyalcanoate), suivie d'une thermolyse dudit polymère à l'état solide ou fondu, en présence d'inhibiteurs de polymérisation, conduisant à l'obtention d'acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés.

Art antérieur et problème technique

[0002] La production industrielle d'acides carboxyliques α - β insaturés est aujourd'hui majoritairement réalisée à partir de matières premières d'origine fossile. Par exemple l'acide acrylique est obtenu par oxydation de propylène, ou l'acide méthacrylique peut être obtenu par oxydation de l'isobutylène.

[0003] Une des voies possibles pour obtenir ces acides carboxyliques α - β insaturés est la thermolyse à des températures de 150 à 300 °C des poly(3-hydroxyalcanoates) (P3HA) correspondants, selon la réaction suivante :

[0004] [Chem.1]



[0005] $\text{R}_1 = \text{H}$ ou alkyl et $\text{R}_2 = \text{H}$ ou alkyl ; n est un nombre supérieur à 30

[0006] Si $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$:

- Poly(3-hydroxyalcanoate) = poly(3-hydroxypropionate) (P3HP) ;
- Acide carboxylique α - β insaturé = acide propénoïque (acide acrylique).

[0007] Si $\text{R}_1 = \text{méthyle}$ et $\text{R}_2 = \text{H}$:

- Poly(3-hydroxyalcanoate) = poly(3-hydroxyisobutyrate) (P3HiB) ;
- Acide carboxylique α - β insaturé = acide isobuténoïque (acide méthacrylique).

[0008] Si $\text{R}_1 = \text{H}$ et $\text{R}_2 = \text{méthyle}$:

- Poly(3-hydroxyalcanoate) = poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB) ;
- Acide carboxylique α - β insaturé = acide but-2-énoïque (acide crotonique).

[0009] Si $\text{R}_1 = \text{H}$ et $\text{R}_2 = \text{éthyle}$:

- [0010] - Poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxyvalerate) (P3HV) ;
- [0011] - Acide carboxylique α - β insaturé = acide pent-2-énoïque
- [0012] Ces poly(3-hydroxyalcanoates) peuvent eux-mêmes être préalablement obtenus par des transformations chimiques de matières premières d'origine fossile, mais également par fermentation de biomasse.
- [0013] Il existe une forte demande du marché pour que ces acides carboxyliques α - β insaturés, utilisés comme monomères dans de nombreuses applications, puissent être obtenus à partir de matières premières biosourcées. Ces matières premières biosourcées sont issues de la matière organique renouvelable (biomasse) d'origine biologique (micro-organismes, végétaux ou animaux).
- [0014] Un problème potentiel d'un tel procédé est que le P3HA obtenu par fermentation est présent à l'intérieur de la cellule. La thermolyse est donc réalisée en présence de la membrane cellulaire, ce qui pose des problèmes d'encrassement du réacteur ou de présence d'impuretés dans le produit final.
- [0015] Plusieurs solutions ont été proposées pour résoudre ce problème.
- [0016] Le document US 9850192 décrit un procédé pour la production d'acide acrylique à partir d'une biomasse microbienne génétiquement modifiée métabolisant le glucose ou toute autre matière première renouvelable, pour produire un homopolymère ou un copolymère de poly(3-hydroxypropionate) (P3HP) à l'intérieur des cellules microbiennes. Ledit procédé comprend une étape de thermolyse de la biomasse lavée/séchée/broyée contenant du P3HP, en présence d'un catalyseur. Ce procédé permet effectivement de produire de l'acide acrylique tout en limitant la formation d'oligomères de ce dernier, comme le dimère de l'acide acrylique qui est spontanément formé durant la production d'acide acrylique. L'acide acrylique est récupéré sous forme gazeuse puis condensé, tandis que le catalyseur ainsi que la masse résiduelle de biomasse peuvent être recyclés dans le procédé ou soumis à une régénération thermique. Cependant le risque est que le résidu présent dans le réacteur après thermolyse soit pâteux et collant, ce qui pourrait rendre complexe son passage à l'échelle industrielle. L'exemple 5 et la figure 7 décrivent comment mettre en œuvre cette invention à une échelle industrielle. Après fermentation la biomasse est lavée, séchée en employant soit un atomiseur soit un sécheur à double tambour. Après ajout du catalyseur le produit est pyrolysé dans un réacteur FAST™ à 250-350 °C avec un temps de séjour compris entre 0,25-1 heure en employant un gaz inerte tel l'azote pour envoyer les vapeurs formées vers les équipements de purification. La phase vapeur est composée de 90% organique/eau et 10% de gaz inerte. Le gaz ensuite est purifié, suivant le procédé décrit dans le document US 6646161 ou dans le document US 20120006673, pour obtenir de l'acide acrylique contenant encore beaucoup d'impuretés. La purification complète est réalisée en utilisant des colonnes à distiller, comme décrit dans les documents US 7332624 et

US 7179875, et peut également nécessiter des opérations de cristallisation, comme décrit dans les documents US 6482981 et US 71798750.

- [0017] Une autre solution consiste à extraire préalablement le P3HA de la biomasse à l'aide d'un solvant organique avant d'effectuer sa thermolyse. Le document US 20150376152 décrit dans l'exemple 6 l'extraction du P3HP à partir de la biomasse, à l'aide d'un solvant organique, tel que la 2-butanone, puis l'obtention d'acide acrylique en trois étapes : évaporation du solvant et condensation de ce dernier dans un pot de réception ; dégradation thermique du P3HP en absence d'inhibiteur conduisant à l'obtention de la vapeur d'acide acrylique, et enfin distillation et condensation de l'acide acrylique dans un pot receveur contenant de l'hydroquinone pour éviter la polymérisation de l'acide acrylique.
- [0018] Dans sa demande FR 2208914, la société demanderesse propose de réaliser la thermolyse du P3HA en absence de catalyseur et en présence d'un inhibiteur de polymérisation ; de manière caractéristique, la pression de vapeur d'au moins un des inhibiteurs à la température de thermolyse est au moins le double de la pression à laquelle la thermolyse est effectuée, ce qui a pour effet d'éviter la formation de polymères dans le réacteur ainsi que la phase gazeuse en cas de condensation fortuite ou au moment de la condensation des vapeurs d'acide acrylique en tête de colonne.
- [0019] Dans sa demande FR 2208916, la société demanderesse décrit un procédé mettant en œuvre un solvant qui permet à partir de la biomasse de sélectivement solubiliser le P3HA, séparer les détritiques organiques insolubles dans ledit solvant, puis réaliser un traitement de thermolyse du milieu P3HA et solvant en phase liquide en présence d'inhibiteurs de polymérisation.
- [0020] Il a maintenant été découvert qu'il est possible de simplifier la procédure de fabrication d'acides carboxyliques α - β insaturés, en réalisant la thermolyse de P3HA en l'absence de solvant, après extraction préalable du P3HA de la membrane cellulaire, et en mélange avec au moins un inhibiteur de polymérisation en phase solide, sans avoir recours à un catalyseur et sans injection de gaz inerte pour entraîner les vapeurs hors de la zone réactionnelle.
- [0021] En conséquence, l'invention propose de fournir une solution simple et facile à mettre en œuvre pour réduire les phénomènes d'encrassement et la présence d'impuretés dans le produit final, et ainsi maintenir une haute fiabilité et une productivité élevée dans des procédés de fabrication d'acides carboxyliques α - β insaturés à partir de poly(3-hydroxyalcanoates) obtenus par fermentation.

Résumé de l'invention

- [0022] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un acide carboxylique α - β insaturé biosourcé à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate)

(P3HA), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- [0023] - extraire le poly(3-hydroxyalcanoate) de la biomasse à l'aide d'un solvant apte à solubiliser le P3HA ;
- [0024] - évaporer le solvant pour conduire à un P3HA solide ayant une pureté d'au moins 95% en poids ;
- [0025] - mélanger le P3HA extrait avec au moins un inhibiteur de polymérisation à l'état solide ;
- [0026] - soumettre ledit mélange solide P3HA - inhibiteur à une étape de thermolyse conduisant à obtenir d'une part, ledit acide carboxylique α - β insaturé en phase vapeur, et d'autre part, un résidu fondu ;
- [0027] - séparer les deux phases formées en une phase gazeuse et une phase solide ;
- [0028] - purifier ladite phase gazeuse pour obtenir un acide carboxylique α - β insaturé purifié ;
- [0029] - traiter le résidu en phase solide.
- [0030] Selon diverses réalisations, ledit procédé comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés. Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement. Dans les fourchettes de valeurs indiquées, les bornes sont comprises.
- [0031] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) utilisé dans le procédé comprends un seul type de motif 3-hydroxyalcanoate et le produit formé est donc composé d'un unique acide carboxylique α - β insaturé.
- [0032] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxypropionate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide acrylique.
- [0033] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxyisobutyrate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide méthacrylique.
- [0034] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxybutyrate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide crotonique.
- [0035] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) utilisé dans le procédé comprends plusieurs motifs 3-hydroxyalcanoate différents et le produit formé est donc composé d'un mélange de différents acides carboxyliques α - β insaturés. Des exemples de copolymères de P3HA sont le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate (poly-3HB-co-3HP) ou le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (poly-3HB-co-3HV).
- [0036] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxypropionate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide acrylique.

- [0037] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxyisobutyrate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide méthacrylique.
- [0038] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxybutyrate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide crotonique.
- [0039] Selon un mode de réalisation, l'hôte de la biomasse est une bactérie, une levure, un champignon, une algue, une cyanobactérie ou un mélange de deux ou plusieurs de ces éléments.
- [0040] Selon le mode de réalisation, le P3HA mis en œuvre est extrait au préalable de la biomasse, pour conduire à un P3HA solide ayant une pureté d'au moins 95%.
- [0041] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape de condensation des vapeurs du ou des acides carboxyliques α - β insaturés obtenus par la réaction de thermolyse de poly(3-hydroxyalcanoate), suivie d'une ou plusieurs étapes de purification. Les opérations de purification peuvent comprendre généralement des distillations, des extractions liquide/liquide, des séparations à l'aide d'un évaporateur à film, ou des cristallisations.
- [0042] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape de traitement dudit résidu fondu obtenu en fin de thermolyse, par exemple en valorisant ce dernier par gazéification hydrothermale en méthane.
- [0043] La présente invention répond au besoin exprimé dans l'état de la technique. Elle permet de prévenir les risques d'encrassement du réacteur de thermolyse et/ou de présence d'impuretés dans le produit final acides carboxyliques α - β insaturés, provenant des membranes cellulaires, en permettant d'obtenir une phase gazeuse riche en acide carboxylique α - β insaturé et contenant également des inhibiteurs de polymérisation ainsi qu'un résidu fondu ou légèrement pâteux qui peut être valorisé.
- [0044] Cette solution présente l'avantage d'opérer la thermolyse du P3HA à l'état solide ou fondu, ce qui diminue le coût énergétique et environnemental du procédé.
- [0045] L'invention va maintenant être décrite plus en détails dans la description qui suit.

Exposé détaillé de l'invention

- [0046] L'invention vise à produire à l'échelle industrielle des acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés par thermolyse de poly(3-hydroxyalcanoates) contenus dans de la biomasse, en limitant les problèmes d'encrassement du réacteur de thermolyse et/ou la présence d'impuretés dans le produit final.
- [0047] Le terme « thermolyse » du poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA) signifie sa décomposition chimique en acide carboxylique α - β insaturé obtenue sous l'effet de la température. Ce terme est synonyme de pyrolyse.
- [0048] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un acide carboxylique

α - β insaturé biosourcé à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- [0049] - extraire le poly(3-hydroxyalcanoate) de la biomasse à l'aide d'un solvant apte à solubiliser le P3HA ;
- [0050] - évaporer le solvant pour conduire à un P3HA solide ayant une pureté d'au moins 95% en poids ;
- [0051] - mélanger le P3HA extrait avec au moins un inhibiteur de polymérisation à l'état solide ;
- [0052] - soumettre ledit mélange solide P3HA - inhibiteur à une étape de thermolyse conduisant à obtenir d'une part ledit acide carboxylique α - β insaturé en phase vapeur et d'autre part un résidu fondu ;
- [0053] - séparer les deux phases formées en une phase gazeuse et une phase solide ;
- [0054] - purifier ladite phase gazeuse pour obtenir un acide carboxylique α - β insaturé purifié ;
- [0055] - traiter le résidu en phase solide.
- [0056] Selon un mode de réalisation, ledit procédé de fabrication d'un acide carboxylique α - β insaturé biosourcé à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA) comprend les étapes suivantes :
- [0057] - extraction du poly(3-hydroxyalcanoate) de la biomasse à l'aide d'un solvant apte à solubiliser le P3HA dans un réacteur de solvolysse ;
- [0058] - élimination de la membrane cellulaire par une séparation liquide-solide ;
- [0059] - évaporation du solvant pour conduire à un P3HA solide ayant une pureté d'au moins 95% en poids dans ce même réacteur ;
- [0060] - introduction du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans un réacteur de thermolyse ;
- [0061] - mélange du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans ledit réacteur ;
- [0062] - thermolyse de ce mélange brassé à une température donnée et à une pression contrôlée dans ce même réacteur afin de générer une phase vapeur et une phase visqueuse ;
- [0063] - séparation des deux phases formées dans un séparateur gaz liquide conduisant à l'obtention d'une phase gazeuse et d'un résidu ;
- [0064] - traitement dudit résidu ;
- [0065] - condensation de la phase gazeuse ;
- [0066] - traitement de la phase condensée pour obtenir l'acide carboxylique α - β insaturé par la mise en œuvre d'une à plusieurs colonnes à distiller permettant, d'une part de séparer l'acide carboxylique α - β insaturé des produits plus lourds que ce dernier et d'autre part d'obtenir des produits plus légers que ce dernier.

- [0067] Selon un mode de réalisation, ledit réacteur de solvolysse est agité et chauffé à une température comprise entre 20 °C et 170 °C de préférence 50 °C à 140 °C.
- [0068] Selon un mode de réalisation, l'élimination de la membrane cellulaire se fait par filtration ou par centrifugation.
- [0069] Selon un mode de réalisation, l'évaporation du solvant se fait par chauffage sous pression réduite comprise entre 3 kPa et 101 kPa, de préférence de 20 kPa et 60 kPa, dans une gamme de température comprise entre 50°C et 140°C.
- [0070] Selon un mode de réalisation, l'introduction du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans ledit réacteur de thermolyse se fait au moyen d'une conduite ou par un convoyeur du type vis sans fin.
- [0071] Avantagusement, ledit réacteur de thermolyse est adapté au traitement de mélanges solides, fondus ou pâteux.
- [0072] Selon un mode de réalisation, le mélange du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans ledit réacteur de thermolyse se fait au moyen de plusieurs vis sans fin actionnées dans un fourreau permettant le brassage du P3HA et d'au moins un inhibiteur.
- [0073] Selon un mode de réalisation, ledit résidu est traité par valorisation en épandage, par combustion ou par gazéification hydrothermale.
- [0074] Selon un mode de réalisation, la condensation de la phase gazeuse se fait par un système d'au moins un condenseur du type condenseur tubulaire à la pression de la thermolyse, en la refroidissant et en collectant la phase liquide obtenue dans un réservoir de stockage agité, avec optionnellement un ajout d'un ou plusieurs inhibiteurs supplémentaires.
- [0075] Selon un mode de réalisation, lesdits produits plus lourds que l'acide carboxylique α - β insaturé sont recyclés en amont du réacteur de thermolyse, ou sont mélangés au résidu solide issu de la thermolyse.
- [0076] Selon un mode de réalisation, lesdits produits plus légers que l'acide carboxylique α - β insaturé sont valorisés par combustion ou gazéification hydrothermale.
- [0077] Selon un mode de réalisation, l'acide carboxylique α - β insaturé obtenu est purifié par une opération de cristallisation fractionnée comprenant plusieurs étages de séparation pour obtenir de l'acide carboxylique α - β insaturé de haute pureté et un résidu à valoriser en énergie ou à recycler.
- [0078] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention permet la fabrication de plusieurs acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés à partir des poly(3-hydroxyalcanoate) contenus dans la biomasse.
- [0079] L'invention est basée sur l'utilisation d'un mélange de P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation en mettant en œuvre une technologie de mélange de solides et de traitement thermique de ce dernier.

- [0080] Le terme « biomasse » signifie une matière organique d'origine végétale (microalgues incluses), animale, bactérienne ou fongique (champignons), utilisable comme source de matières premières biosourcées, à l'opposé des matières premières d'origine fossile.
- [0081] Dans le procédé selon l'invention, la première étape met en œuvre de la biomasse hôte génétiquement modifiée, issue du génie génétique. Selon un mode de réalisation, l'hôte de la biomasse est une bactérie, une levure, un champignon, une algue, une cyanobactérie ou un mélange de deux ou plusieurs de ces éléments.
- [0082] La biomasse est obtenue par une étape préalable de culture d'un hôte recombinant avec une matière première renouvelable. Selon un mode de réalisation, la matière première renouvelable est choisie parmi le glucose, le fructose, le saccharose, l'arabinose, le maltose, le lactose, le xylose, l'éthanol, le méthanol, le glycérol, les acides gras, les huiles végétales et le gaz de synthèse dérivé de la biomasse ou une combinaison de ceux-ci.
- [0083] Selon un mode de réalisation, la biomasse utilisée dans le procédé selon l'invention provient d'un processus de fermentation bactérienne de sucres ou lipides.
- [0084] En fonction des conditions de cultures et de la variété du micro-organisme utilisé, des homo- ou co-polymères poly(3-hydroxyalcanoates) (P3HA) avec différents motifs acides 3-hydroxyalcanoïques sont formés.
- [0085] La biomasse mise en œuvre est traitée au préalable par des opérations de lavage, séchage et broyage, pour conduire à une biomasse contenant au moins 30% en poids de P3HA, de préférence au moins 50% en poids de P3HA.
- [0086] L'étape d'extraction du P3HA de la biomasse par un solvant comprend une séparation des détritiques organiques insolubles dans ledit solvant, par exemple les membranes cellulaires, du mélange P3HA-solvant, qui est réalisée par filtration ou par centrifugation.
- [0087] L'étape d'extraction du P3HA de la biomasse par un solvant a lieu à une température de 20 à 130 °C.
- [0088] Selon un mode de réalisation, l'étape d'extraction du P3HA de la biomasse par un solvant a lieu en batch.
- [0089] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape d'extraction du P3HA de la biomasse par un solvant a lieu en continu.
- [0090] Selon un mode de réalisation, le solvant utilisé pour extraire le P3HA présent dans la biomasse à pression atmosphérique est choisi parmi les solvants polaires ayant une température d'ébullition supérieure à la température d'extraction mais inférieure la température de thermolyse. Ces solvants peuvent être des alcools linéaires ou ramifiés ayant un nombre de carbone inférieur ou égal à 7, par exemple l'heptanol ou le n-butanol, des aldéhydes ou des cétones linéaires ou ramifiés ayant un nombre de

carbone inférieur ou égal à 7, comme l'hexanal ou la butanone, ou des acides carboxyliques ayant un nombre de carbone inférieur à C4, comme l'acide butyrique.

- [0091] Le solvant utilisé dans le procédé doit être capable de solubiliser les P3HA à une teneur supérieure à 5% en poids de la solution, de préférence supérieure à 20%, à la température utilisée lors de l'étape d'extraction.
- [0092] Ensuite, on procède à l'évaporation du solvant pour conduire à un P3HA solide ayant une pureté d'au moins 95% en poids.
- [0093] Selon le mode de réalisation l'évaporation peut être réalisé sous une pression de 20 kPa à 100 kPa à une température comprise entre 20 °C et 150 °C.
- [0094] Le P3HA solide est ensuite mélangé à au moins un inhibiteur de polymérisation choisis parmi les inhibiteurs classiquement utilisés dans les procédés industriels existant de production d'acides carboxyliques α - β insaturés. Ceux-ci comprennent les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone (HQ) et ses dérivés tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone (EMHQ), le 2,6-di-terbutyl-4-méthyl phénol (BHT) ou le 2,4-diméthyl-6-terbutyl phénol (Topanol A) ; la phénothiazine et ses dérivés ; les composés nitroxydes comme le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-oxyl (4-OH-TEMPO) ; et les composés aminés comme les dérivés de paraphénylènediamine.
- [0095] Selon un mode de réalisation préféré, au moins un desdits inhibiteurs de polymérisation est l'éther méthylique de l'hydroquinone (EMHQ).
- [0096] Selon un mode de réalisation, la teneur massique en inhibiteur dans le mélange avec le P3HA est comprise entre 0,1% et 90%.
- [0097] Selon un mode de réalisation préféré, la teneur massique en inhibiteur dans le mélange avec le P3HA est comprise entre 1% et 5%.
- [0098] Selon l'invention, le système d'alimentation dans le réacteur de thermolyse du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation peut être une conduite, une vis sans fin, un tapis convoyeur ou une trémie, un transport pneumatique, un transporteur vibrant, une extrudeuse. En outre ils peuvent être couplés à un dispositif doseur.
- [0099] Le mélange du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation est ensuite soumis à une thermolyse à l'état solide ou fondu.
- [0100] L'étape de mélange du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation peut être effectuée dans un mélangeur convoyeur comprenant plusieurs vis sans fin actionnées dans un fourreau ou directement dans le réacteur de thermolyse.
- [0101] Selon un mode de réalisation, les étapes de mélange et de thermolyse sont effectuées en continu en opérant de façon successive le mélange convoyeur et le réacteur de thermolyse ou en opérant ces deux opérations dans le réacteur de thermolyse.
- [0102] De façon préférée le réacteur de thermolyse réalise le mélange ainsi que la réaction de thermolyse.

- [0103] Le chauffage du mélange peut être réalisé à une température comprise entre 100 °C et une température inférieure à la température d'auto-inflammation du monomère formé. Pour l'acide acrylique cette température est de 438 °C à pression atmosphérique (Norme NF T 20037). De préférence, la température de chauffage est comprise entre 250 °C et 350 °C. Le chauffage peut être étagé, avec une première zone de température de l'ordre de 100 °C-200 °C, qui permet de liquéfier tout ou partie du mélange tout en évitant la polymérisation de l'acide acrylique.
- [0104] Selon un mode de réalisation, la pression dans le réacteur de thermolyse est comprise entre 3 kPa et 101 kPa, de préférence entre 15 kPa et 40 kPa.
- [0105] Selon un mode de réalisation, le temps de séjour dans le réacteur de thermolyse est compris entre 0,05 h et 1 h, de préférence entre 0,15 à 0,5 h.
- [0106] Selon un mode de réalisation, l'installation permettant la mise en œuvre du procédé comprend également un réacteur adapté pour le chauffage en vue de la thermolyse. Par exemple, le chauffage peut être réalisé par une exposition du mélange à des micro-ondes, à des champs électriques pulsés ou à de la vapeur d'eau ou un gaz inerte chauffé préalablement, par un solide comme du sable chauffé préalablement, par contact avec une surface chaude comme dans une extrudeuse, un convoyeur à vis, un tambour tournant, un plateau. La surface chaude peut être chauffée par différents moyens : chauffage électrique direct, chauffage par fluide caloporteur (vapeur d'eau, huile, sels fondus).
- [0107] Selon un mode de réalisation, l'apport de chaleur est fait à travers une surface chaude chauffée par un fluide caloporteur et notamment des sels fondus.
- [0108] Le réacteur de thermolyse selon l'invention peut être une extrudeuse ou convoyeur, un réacteur adapté pour la pyrolyse, pour la pyrolyse haute température, ou un réacteur fluidisé ou un réacteur adapté pour la solvolysse ou encore un réacteur constitué de plaques creuses chauffées par un fluide caloporteur circulant dans les plaques. Néanmoins, il a été identifié des réacteurs permettant des gains de rendement supérieurs en acide carboxylique α - β insaturé tels que : un convoyeur, une extrudeuse, une extrudeuse-convoyeur et/ou un ensemble de plaques chauffantes.
- [0109] Selon l'invention, l'extrudeuse-convoyeur est un réacteur comportant une ou plusieurs vis sans fin actionnées chacune dans un fourreau, permettant notamment le brassage des éléments introduits dans ledit fourreau. L'utilisation d'une extrudeuse-convoyeur pour la mise en œuvre de ce procédé de thermolyse du P3HA est avantageuse d'un point de vue environnemental, de sécurité et de sûreté du procédé. En effet, une extrudeuse-convoyeur permet de traiter des milieux fondus sans avoir recours à l'ajout d'un solvant pour diminuer la viscosité du milieu fondu. L'extrudeuse-convoyeur présente l'avantage de permettre un transfert thermique efficace du fourreau vers le milieu P3HA - inhibiteur. L'extrudeuse peut être avanta-

geusement remplacée par un système de convoyeur à vis dans toute ou partie de sa longueur. Avantageusement, le système peut comprendre la combinaison d'un dispositif de type convoyeur en première partie, suivi d'un dispositif de type extrudeuse et d'un convoyeur configuré pour transporter le résidu vers la sortie. Par exemple le convoyeur peut être du type « vis d'Archimède » (vis sans fin).

- [0110] Un système de thermolyse selon l'invention peut comporter une extrudeuse, telle que l'extrudeuse bi-vis 200, comprenant une entrée pour le mélange P3HA - inhibiteur solide ou préalablement fondu. Une extrudeuse bi-vis peut être une extrudeuse de type Cletrax. L'extrudeuse bi-vis comprend deux vis le plus souvent parallèles tournant à l'intérieur d'un fourreau. De manière avantageuse, l'extrudeuse présente un caractère modulable, c'est-à-dire que la vis et le fourreau sont des modules assemblés en série et dont l'assemblage peut être modifié. Dans l'extrudeuse, un moyen de chauffage externe régulant la température du fourreau est avantageusement configuré pour d'une part, porter le mélange P3HA - inhibiteur à l'état fondu, et d'autre part, réaliser la thermolyse du P3HA.
- [0111] Selon un mode de réalisation, le système de thermolyse comporte un dispositif constitué de plaques creuses, chauffées par un circuit de fluide caloporteur (vapeur sous pression, huile, sels fondus). Au cours de son traitement, l'article avance sur les plaques de températures croissantes dans un premier temps. Le résidu finit son passage dans le réacteur en passant sur des plaques qui sont à température plus basse et où l'échange de chaleur se fait du résidu vers le fluide caloporteur. Le fluide caloporteur ainsi réchauffé peut alors servir à préchauffer le mélange P3HA - inhibiteur alimentant le réacteur de thermolyse.
- [0112] Selon un mode de réalisation, le système de thermolyse est un dispositif de type mélangeur convoyeur, par exemple du type convoyeur à vis. Ce dispositif comprend un réacteur dans lequel deux vis sans fin fonctionnent en opposition. Le chauffage du mélange se fait à travers la paroi chaude à l'aide d'un fluide caloporteur comme la vapeur d'eau. Le mouvement des deux vis permet de mélanger et d'homogénéiser les alimentations de P3HA et d'inhibiteur de polymérisation.
- [0113] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention effectue la thermolyse du mélange P3HA-inhibiteur au moyen d'une extrudeuse à une température de l'ordre de 150-400 °C.
- [0114] Dans le réacteur de thermolyse, le mélange P3HA - inhibiteur est, sous l'action de la chaleur, transformé en composés gazeux comprenant un acide carboxylique α - β insaturé.
- [0115] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxypropionate) (P3HP), et l'acide carboxylique α - β insaturé obtenu par le procédé selon l'invention est l'acide acrylique.

- [0116] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxyisobutanoate) (P3HiB), et l'acide carboxylique α - β insaturé obtenu par le procédé selon l'invention est l'acide méthacrylique.
- [0117] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxybutanoate) (P3HB), et l'acide carboxylique α - β insaturé obtenu par le procédé selon l'invention est l'acide crotonique.
- [0118] Selon un mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un mélange d'acides carboxyliques α - β insaturés à partir d'un P3HA contenu dans de la biomasse comprenant plusieurs motifs 3-hydroxyalcanoate différents.
- [0119] Les gaz contenant le (ou les) acides carboxyliques α - β insaturés peuvent être dirigés vers un système de refroidissement afin d'être condensés. Le condensat obtenu peut alors être collecté vers une chambre prévue à cet effet. L'enceinte du réacteur ainsi que la chambre sont de préférence en dépression. Le système de condensation peut être muni d'une injection d'un ou de plusieurs inhibiteurs. Afin de permettre la récupération d'un acide carboxylique α - β insaturé purifié le système peut comprendre un dispositif de purification, par exemple un ou plusieurs colonnes à distiller, un ou plusieurs équipements d'extraction liquide, de cristallisation ou de séparation membranaire.
- [0120] Le résidu solide est ensuite valorisé, par exemple par gazéification hydrothermale ou sous forme de combustible.
- [0121] Selon un mode de réalisation, la condensation est faite en employant un ou plusieurs échangeurs tubulaires ou spiralés en série.
- [0122] Selon un mode de réalisation, la condensation est réalisée par un ajustement de pression successive et séparation des phases gazeuses et liquides obtenues contenant de l'acide carboxylique α - β insaturé et des contaminants qui peuvent être recyclés à nouveau dans le réacteur.
- [0123] Selon l'invention, la condensation est réalisée par un ajustement de température de condensation successive réalisé par la mise en série d'un ou plusieurs condenseurs et séparation des phases gazeuses et liquides obtenues contenant de l'acide carboxylique α - β insaturé et des contaminants qui peuvent être recyclés à nouveau dans le réacteur ou envoyés vers le système de purification.
- [0124] Selon un mode de réalisation, un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation sont ajoutés au condenseur.
- [0125] Selon un mode de réalisation, cette condensation peut être réalisée par mise en contact de l'acide carboxylique α - β insaturé à l'état gazeux avec de l'acide carboxylique α - β insaturé à l'état liquide. Cette mise en contact peut par exemple être réalisée dans un dispositif de type douche, par aspersion de l'acide carboxylique α - β insaturé liquide dans une enceinte recueillant de l'acide carboxylique α - β insaturé à

l'état gazeux.

[0126] Selon un mode de réalisation, il n'y a pas d'ajout d'inhibiteur au condenseur.

[0127] Selon un mode de réalisation, le résidu obtenu après l'étape de thermolyse est valorisé par gazéification hydrothermale.

[0128] Selon le mode de réalisation, la gazéification hydrothermale est réalisée à une température de 350-450 °C et une pression de 25 MPa.

[0129] Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

PARTIE EXPERIMENTALE

[0130] Les exemples sont réalisés sur de la biomasse contenant 60% en poids de poly(3-hydroxypropionate) (P3HP). L'acide carboxylique α - β insaturé obtenu après thermolyse est l'acide acrylique (AA).

[0131] La biomasse contenant le P3HP est mise en contact avec un solvant solubilisant le P3HP, puis ce mélange est traité par centrifugation pour séparer les insolubles (tels la membrane cellulaire) du mélange P3HP-solvant. Le solvant est ensuite évaporé sous vide afin de récupérer le P3HP solide.

[0132] La thermolyse est réalisée en plaçant le P3HP solide (2 g) ainsi que l'inhibiteur (0 ou 20 mg d'EMHQ ou de PTZ) dans un ballon bicol de 50 mL équipé d'un barreau aimanté. Le milieu est agité à l'aide d'un agitateur magnétique afin de répartir l'inhibiteur dans le solide. Ce ballon bicol de 50 mL contenant le milieu est équipé sur le col latéral d'un thermomètre pour suivre la température du milieu de thermolyse et sur le col supérieur d'un pont de séparation menant à un condenseur latéral refroidi à l'eau. Le condenseur mène à une recette consistant en un ballon monocol de 25 mL. Un piquage permet d'effectuer l'expérience sous vide partiel.

[0133] Au début de l'expérience, le système est placé sous la pression désirée puis le ballon contenant le mélange P3HP-Inhibiteur est placé dans un système de chauffage permettant d'établir la température de thermolyse désirée (bain d'huile ou chauffe-ballon électrique). La recette est refroidie par un bain de glace.

[0134] Dès que le réacteur de thermolyse atteint plus de 170 °C, on observe la formation de vapeurs d'AA qui se condensent majoritairement dans le condenseur latéral. Après 4 h de chauffe, la formation de vapeurs d'AA dans le réacteur de thermolyse s'amenuise et on arrête alors l'expérience. La consistance du résidu de thermolyse est jugée visuellement en fin d'expérience.

[0135] Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

[0136] [Tableaux1]

Essai	Inhibiteur	Tension vapeur de l'inhibiteur à 200°C (kPa)	Pression opératoire (kPa)	Résidu de thermolyse
1	Non	-	100	Solide dur collant
2	Non	-	55	Solide dur collant
3	Non	-	20	Solide dur collant
4	EMHQ	28,5	100	Solide pâteux visqueux
5	EMHQ	28,5	55	Solide pâteux visqueux
6	EMHQ	28,5	20	Solide pâteux visqueux
7	PTZ	0.7	100	Solide pâteux collant
8	PTZ	0,7	55	Solide pâteux collant
9	PTZ	0,7	200	Solide pâteux collant

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de fabrication d'un acide carboxylique α - β insaturé biosourcé à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- extraire le poly(3-hydroxyalcanoate) de la biomasse à l'aide d'un solvant apte à solubiliser le P3HA ;
- évaporer le solvant pour conduire à un P3HA solide ayant une pureté d'au moins 95% en poids ;
- mélanger le P3HA extrait avec au moins un inhibiteur de polymérisation à l'état solide ;
- soumettre ledit mélange solide P3HA - inhibiteur à une étape de thermolyse conduisant à obtenir d'une part, ledit acide carboxylique α - β insaturé en phase vapeur, et d'autre part, un résidu fondu ;
- séparer les deux phases formées en une phase gazeuse et une phase solide ;
- purifier ladite phase gazeuse pour obtenir un acide carboxylique α - β insaturé purifié;
- traiter le résidu en phase solide.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, comprenant étapes suivantes :

- extraction du poly(3-hydroxyalcanoate) de la biomasse à l'aide d'un solvant apte à solubiliser le P3HA dans un réacteur de solvolyse ;
- élimination de la membrane cellulaire par une séparation liquide-solide ;
- évaporation du solvant pour conduire à un P3HA solide ayant une pureté d'au moins 95% en poids dans ce même réacteur ;
- introduction du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans un réacteur de thermolyse ;
- mélange du P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans ledit réacteur;
- thermolyse de ce mélange brassé à une température donnée et à une pression contrôlée dans ce même réacteur ou dans un autre du même type afin de générer une phase vapeur et une phase visqueuse ;
- séparation des deux phases formées dans un séparateur gaz liquide, conduisant à l'obtention d'une phase gazeuse et d'un résidu ;
- traitement dudit résidu ;
- condensation de ladite phase gazeuse ;
- traitement de la phase condensée pour obtenir l'acide carboxylique α - β

insaturé par la mise en œuvre d'une à plusieurs colonnes à distiller permettant, d'une part, de séparer l'acide carboxylique α - β insaturé des produits plus lourds que ce dernier, et d'autre part d'obtenir des produits plus légers que ce dernier.

- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la biomasse mise en œuvre est traitée au préalable par des opérations de lavage, séchage ou broyage, pour conduire à une biomasse contenant au moins 30% en poids de P3HA, de préférence au moins 50% en poids de P3HA.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxypropionate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide acrylique.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxypropionate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide acrylique.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxybutyrate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide crotonique.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxybutyrate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide crotonique.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxyisobutyrate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide méthacrylique.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxyisobutyrate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide méthacrylique.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les inhibiteurs de polymérisation sont des composés choisis parmi dérivés phénoliques, les dérivés de phénothiazine, les dérivés nitroxydes ou les dérivés de paraphénylènediamine.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au moins un desdits inhibiteurs de polymérisation est l'éther méthylique de l'hydroquinone.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant utilisé pour extraire le P3HA présent dans la biomasse

est choisi parmi les solvants polaires ayant une température d'ébullition supérieure à la température d'extraction mais inférieure la température de thermolyse.

- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le réacteur de thermolyse est choisi parmi : un convoyeur, un mélangeur convoyeur, une extrudeuse, une extrudeuse-convoyeur et/ou un ensemble de plaques chauffantes.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, dans lequel le réacteur de thermolyse est une extrudeuse-convoyeur comportant une ou plusieurs vis sans fin actionnées chacune dans un fourreau.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 13, dans lequel le réacteur de thermolyse est une extrudeuse bi-vis.
- [Revendication 16] Procédé selon la revendication 13, dans lequel le réacteur de thermolyse est un dispositif constitué de plaques creuses, chauffées par un circuit de fluide caloporteur.
- [Revendication 17] Procédé selon la revendication 13, dans lequel le réacteur de thermolyse est un convoyeur à vis.
- [Revendication 18] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la thermolyse est effectuée entre 150 °C et 400 °C avec un temps de séjour compris entre 0,05 h et 1 h.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 918310

FR 2303386

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		
Y	WO 2016/039618 A1 (UNIV PUTRA MALAYSIA [MY]) 17 mars 2016 (2016-03-17) * exemples 1-4 *	1-18	C07C 51/09 C07C 57/08
Y	US 2015/183708 A1 (HARRIS STEPHEN [US] ET AL) 2 juillet 2015 (2015-07-02) * alinéas [0087], [0153]; exemples 1-5 *	1-18	
Y	US 2014/018574 A1 (RAITH CHRISTIAN [DE] ET AL) 16 janvier 2014 (2014-01-16) * alinéas [0105] - [0108], [0399] - [0402] *	1-18	
Y	SANG YUP LEE: "Bacterial Polyhydroxyalkanoates", BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING, JOHN WILEY, HOBOKEN, USA, vol. 49, 1 janvier 1996 (1996-01-01), pages 1-14, XP002900599, ISSN: 0006-3592, DOI: 10.1002/(SICI)1097-0290(19960105)49:1<1::A ID-BIT1>3.0.CO;2-P * page 6: "Recovery of PHA" *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 octobre 2023		Matés Valdivielso, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

FR 2303386 FA 918310

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-10-2023**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 2016039618	A1	17-03-2016		AUCUN		
US 2015183708	A1	02-07-2015	BR 112014030203	A2		11-05-2021
			CN 104350034	A		11-02-2015
			US 2015183708	A1		02-07-2015
			WO 2013185009	A1		12-12-2013
US 2014018574	A1	16-01-2014	AU 2013292147	A1		05-02-2015
			BR 112015000892	A2		27-06-2017
			CN 104619678	A		13-05-2015
			DE 102012212424	A1		16-01-2014
			EP 2872476	A1		20-05-2015
			JP 6238984	B2		29-11-2017
			JP 2015522595	A		06-08-2015
			KR 20150032579	A		26-03-2015
			RU 2015104903	A		27-08-2016
			SG 11201408547Q	A		27-02-2015
			TW 201410647	A		16-03-2014
			US 2014018574	A1		16-01-2014
			WO 2014012856	A1		23-01-2014
			ZA 201501000	B		25-05-2016