



(51) Classification internationale des brevets :
C07C 45/73 (2006.01) B01D 61/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/054825

(22) Date de dépôt international :
22 avril 2009 (22.04.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0802271 23 avril 2008 (23.04.2008) FR

(71) Déposant : RHODIA POLIAMIDA E
ESPECIALIDADES LTDA [BR/BR]; Av. Maria
Coelho Aguiar, 215 - Bloco B - 1° andar, Parte 1 - Jardim
Sao Luiz, Sao Paulo (sp) (BR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : NASSER,
Roberto [BR/BR]; Rua Loureiro Batista, 186, Vila
Mariana, 04019-120 Sao Paulo (BR). RITA, Dalva
Janine [BR/BR]; Rua Tiradentes, 426 - apto 113, Vila
Itapura, 13023-190 Campinas (BR). SCHWARTZ, Joël
[FR/FR]; 49, chemin de Combe Martin, F-69300 Caluire
(FR).

(74) Mandataire : VALENTINO, Cédric; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, C.R.T.L., BP62, 85
rue des Frères Perret, F-69192 Saint-fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

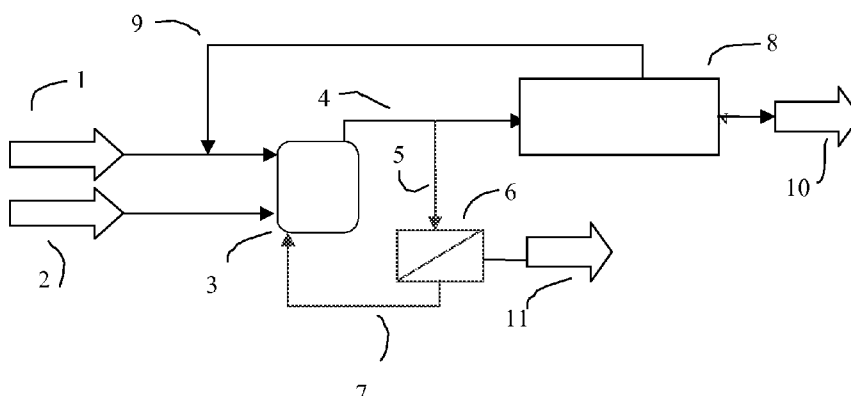
Publiée :

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

(54) Title : PROCESS FOR OPTIMIZING THE PRODUCTION OF KETONES OR ALDEHYDES

(54) Titre : PROCÉDÉ D'OPTIMISATION DE PRODUCTION DE CÉTONES OU ALDÉHYDES

FIGURE 1



(57) Abstract : The process according to the invention targets the optimization of the production of ketones or of aldehydes obtained by condensation followed by dehydration and hydrogenation of the ketones or aldehydes in a reactor (3), by carrying out a membrane pervaporation step (6) that makes it possible to partially dehydrate a fraction (5) exiting the reactor and to recycle the dehydrated concentrate (7) to said reactor (3).

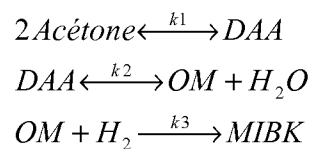
(57) Abrégé : Le procédé selon l'invention vise à l'optimisation de la production de cétones ou d'aldéhydes obtenus par la condensation suivie de la déshydratation et hydrogénation des cétones ou aldéhydes dans un réacteur (3), en effectuant une étape de pervaporation membranaire (6) permettant de déshydrater partiellement une fraction sortante du réacteur (5) et de recycler le concentré déshydraté (7) dans ledit réacteur (3).



PROCÉDÉ D'OPTIMISATION DE PRODUCTION DE CÉTONES OU ALDEHYDES

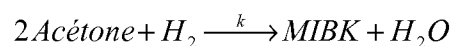
- 5 Le procédé selon l'invention vise à l'optimisation de la production de cétones ou d'aldehydes obtenus par la condensation suivie de la déshydratation et hydrogénation des cétones ou aldehydes dans un réacteur (3), en effectuant une étape de pervaporation membranaire (6) permettant de déshydrater partiellement une fraction sortante du réacteur (5) et de recycler le concentré déshydraté (7) dans ledit
- 10 réacteur (3).

De façon schématique, le mécanisme de réaction d'obtention de cétones ou aldéhyde de masse supérieure peut être représenté par des réactions élémentaires ; par exemple pour ce qui concerne la méthyl isobutyl cétone (MIBK) :



15

ou alors par la réaction globale :



- Ce qu'il faut retenir des mécanismes présentés, c'est que les réactions impliquées constituent des pseudo-équilibres, dans lesquels le taux de conversion de l'acétone
- 20 dépend de la concentration d'eau dans la masse réactionnelle, comme indiqué ci-dessous:

$$\frac{dm_{\text{MIBK}}}{d\theta} = \frac{W}{V} \cdot K \cdot P_{\text{PH}_2} \cdot \frac{x_{\text{acétone}}^2}{x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

où :

$\frac{dm_{MIBK}}{d\theta}$ - représente le taux de formation de MIBK;

$\frac{W}{V}$ - représente la masse de catalyseur ;

K - constante caractéristique du system ;

P_{PH_2} - représente la pression partiel de l'hydrogène ;

5 $x_{\text{acétone}}$ - représente la fraction molaire d'acétone ;

x_{H_2O} - représente la fraction molaire d'eau.

Autrement dit, plus la teneur en eau de la masse réactionnelle est faible, plus la conversion est forte et vice-versa.

10

Le réacteur opère à une température entre 50 et 150°C et à une pression entre 500 et 2000 kPa, et la concentration d'eau à la sortie du réacteur est de l'ordre de 3 à 5 % en poids.

15 La sortie du réacteur alimente classiquement un ensemble de colonnes, dans lesquelles la MIBK est purifiée, la séparant de l'acétone, qui retourne à la réaction.

La présente invention a pour objet de développer un nouveau procédé de production de cétones ou aldéhydes, par exemple la MIBK en réduisant la concentration d'eau
20 dans le milieu réactionnel d'environ 1% en poids, afin d'obtenir un déplacement de l'équilibre vers le côté du produit et ainsi un rendement accru de la réaction, une augmentation de la productivité, et une économie d'énergie.

De telles propriétés ont put etre obtenues par l'utilisation dans un procédé d'obtention
25 de cétones ou aldehydes obtenus par la condensation suivie de la déshydratation et hydrogénation de cétones ou aldehydes dans un réacteur, d'une boucle permettant la récupération d'une fraction sortante du réacteur, comprenant par exemple un mélange d'eau, d'acétone et de MIBK dans la cas de la fabrication du MIBK, pour

l'acheminer vers un module de pervaporation membranaire de façon à la déshydrater partiellement puis la renvoyer dans ledit réacteur.

5 En effet, il apparait de manière tout à fait surprenante qu'une déshydratation même partielle du milieu réactionnel permettait d'obtenir un rendement accru de la réaction et une forte augmentation de la productivité de cétones ou aldehydes.

10 La déshydratation partielle de la masse réactionnelle d'approximativement 1% en poids déplace l'équilibre de toute réaction de pseudo-équilibre vers le côté de la formation du produit; ceci augmente le rendement de la réaction et donc la productivité du système, et, en conséquence, résulte en une économie d'énergie, ce qui ne se limite pas uniquement à la production de MIBK, mais peut être étendu à d'autres produits obtenus par des réactions de pseudo-équilibre semblables, comme, par exemple, le butanal, obtenu à partir de l'acétaldéhyde.

15

Les procédés de pervaporation membranaires sont des procédés de séparation extrêmement efficaces, généralement sans changement de phase et permettant ainsi une réduction significative de la consommation d'énergie, qui utilisent des membranes sélectives, dans lesquels le flux d'alimentation est tangentiel à la membrane, ou aux membranes.

20

Il a été démontré par ailleurs qu'un tel procédé permet d'obtenir de meilleurs performances que les traitements en fin de ligne, où l'on cherche classiquement à utiliser les procédés à membranes, comme, par exemple le traitement d'effluents utilisant l'osmose inverse pour réutiliser l'eau et la déshydratation de solvants par pervaporation, soit pour optimiser ou compléter la distillation, soit pour réduire la consommation d'énergie soit pour obtenir le solvant pur. Par ailleurs, le système selon l'invention est plus compact que les systèmes traditionnels de séparation, et possède une plus grande flexibilité opérationnelle au niveau industriel, du fait des

25

structures modulaires, et offre également des coûts d'entretien moindres puisque les systèmes à membranes ne comportent pas de parties mobiles.

La présente invention a ainsi pour premier objet un procédé de production de cétones
5 ou aldehydes obtenus par la condensation suivie de la déshydratation et
hydrogénation de cétones ou aldehydes dans un réacteur, caractérisé en ce que ledit
procédé comprend au moins une étape d'élimination partielle d'eau effectuée par au
moins un module de pervaporation membranaire, alimenté tangentielllement et
installé latéralement audit réacteur et fonctionnant en boucle, de façon à déshydrater
10 partiellement une fraction sortante du réacteur et à recycler le concentré déshydraté
dans ledit réacteur.

L'invention concerne ainsi un procédé d'optimisation de la production de cétones ou
aldehydes obtenus par la condensation suivie de la déshydratation et hydrogénation
15 de cétones ou aldehydes dans un réacteur. Selon le procédé de l'invention il est
possible d'utiliser différents types de cétones ou d'aldehyde dans le milieu
réactionnel. Le procédé vise notamment l'obtention de cétones ou aldehydes
contenant un nombre paire d'atome de carbone obtenus par la condensation suivie
de la déshydratation et hydrogénation de cétones ou aldehydes.

20

D'une manière préférentielle la réaction de condensation, de déshydratation et
d'hydrogénation des cétones ou aldehydes est conduite dans un seul réacteur.

La pervaporation se définit comme une combinaison efficace de permeation à travers
25 des membranes, suivie d'évaporation. On décrit habituellement le transport par
pervaporation au moyen du modèle de la solution-diffusion. Les étapes sont: la
sorption préférentielle des composants à l'interface de la membrane en contact avec
l'alimentation liquide, la diffusion différenciée à travers la membrane en raison des
gradients de concentration, et, finalement, la désorption sous forme de vapeur, de

l'autre côté de la membrane, maintenue à basse pression. Les deux premières étapes correspondent à la permselectivité de la membrane.

On entend au sens de l'invention par module de pervaporation, une cuve comprenant
5 une ou plusieurs membranes de pervaporation. Les modules de pervaporation comportent généralement des membranes planes, montées sur des supports métalliques, formant des plaques étanches, espacées de façon à avoir le flux de rejet d'un côté et le flux de perméat, comme la vapeur, de l'autre; ces plaques communiquent à travers des collecteurs situés à l'opposé de l'alimentation pour le
10 courant rejeté.

Les membranes de pervaporation sont classées selon la nature de la séparation à étudier. Les membranes hydrophiles sont particulièrement utilisées pour retirer l'eau de solutions contenant aussi des composés organiques. Ces membranes sont
15 typiquement composées de polymères dont les températures de transition vitreuse sont supérieures à la température ambiante. L'alcool polyvinylique est un exemple de matériau de membrane hydrophile. La pervaporation utilise préférentiellement une membrane constituée de polymères présentant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante. La membrane peut être constituée
20 d'alcool polyvinylique.

La perméabilité des membranes de l'invention peut être comprise entre 500 à 2000 ml/h.m², préférentiellement entre 750 et 1500 ml/h.m², dans le cadre du procédé selon la présente invention.

25

L'homme du métier est parfaitement au fait de l'emploi de membranes hydrophiles poreuses ou non-poreuses pour déshydrater des composés organiques oxygénés tels que la MIBK. Les brevets US 4910344, CA 2196478, EP 496090, US 4935144, EP 496090, EP 381477 et US 5139677 sont des exemples de réalisations qui

concernent la concentration ou le retrait d'eau de solutions organiques aqueuses par pervaporation.

Comme montré dans le schéma de la Figure 1, les réactants tels que les cétones ou aldéhydes, notamment de l'acétone (1) et de l'hydrogène (2) sont amenés dans le réacteur (3). Le courant sortant (4) du réacteur (3) est conduit majoritairement vers des systèmes de purification (8), notamment distillation, et une faible partie de ce courant (5) est détourné vers un module de pervaporation membranaire (6), où l'eau est partiellement prélevée (11). Le courant partiellement déshydraté (7) est reconduit vers le réacteur (3). Les cétones ou aldéhydes produits et sortants des systèmes de purification (8) sont récupérés par le moyen (10) ; alors que les cétones ou aldéhydes qui n'ont pas réagi peuvent être ramenés vers le réacteur (3).

On préfère notamment que le taux de reflux de courant (5) amené au module de pervaporation membranaire (6) soit compris entre 20 et 40 %, du courant sortant total (4), sortant du réacteur (3).

On préfère également que la concentration d'eau dans la masse réactionnelle du réacteur soit maintenue entre 2 et 4 % en poids. On obtient notamment une réduction de la concentration d'eau dans la masse réactionnelle comprise entre 0,5 et 2 % en poids.

La température dans les modules de pervaporation membranaire peut être comprise entre 70 et 90°C. La pression absolue dans les modules de pervaporation peut varier entre 5 et 7 kPa. Cette pression correspond à la pression du côté perméat des membranes.

Le procédé de l'invention peut parfaitement comprendre plusieurs modules de pervaporation membranaire, montés en série, de telle manière que la solution soit progressivement desydratée du premier au dernier module. On préfère notamment utiliser trois modules montés en série.

Ainsi par exemple, pour des températures comprises entre 100 et 150°C et des pressions comprises entre 500 et 2000 kPa, une pompe aspire un courant latéral, dont le débit massique est compris entre 20 et 50% du débit massique de sortie du réacteur, alimentant un économiseur et réduisant la température de ce courant, entre 5 100 et 150°C, à une température d'alimentation des modules entre 70 et 90°C. L'alimentation en poids des modules de pervaporation étant composée d'environ 3 à 5 % d'eau, et 95 à 97% de composants organiques. Le liquide de refroidissement, en opération normale, est le courant rejeté partiellement déshydraté, à la sortie du 10 dernier module de l'ensemble de membranes à une température entre 70 et 90°C et, au démarrage, l'eau de la tour de refroidissement.

Ainsi, le premier module de pervaporation est alimenté à une température entre 70 et 90°C pour débiter la perméation du mélange. Le courant rejeté dans le premier 15 module, à une température inférieure à la température idéale alimente un échangeur de chaleur, utilisant la vapeur comme moyen de chauffage afin d'assurer que l'alimentation du second module se fasse également à une température entre 70 et 90°C.

20 De la même façon que pour le premier module, la perméation du mélange de perméat se poursuit dans le second module et le courant rejeté, obtenu également à une température inférieure à la température idéale, est dirigé vers le second échangeur de chaleur, utilisant la vapeur comme moyen de chauffage afin d'assurer que l'alimentation du troisième module se fasse également à une température 25 d'approximativement 70 à 90°C.

Le courant final rejeté, déshydraté d'approximativement 1% en poids, et à une température entre 70 et 80°C, alimente l'économiseur et refroidit le courant d'alimentation, comme décrit ci-dessus, étant chauffé jusqu'à une température entre 30 95 et 145°C avant de retourner au réacteur.

La surface de permeation de chacun des modules peut varier entre 20 et 150 m², notamment entre 40 et 60 m². Les membranes peuvent être installées dans une cuve opérant à une pression absolue entre 5 et 7 kPa.

5

La pression indiquée peut être obtenue par une pompe à vide, installée à la sortie du courant de perméat à l'état de vapeur, requérant un condenseur, alimenté par une solution de saumure, permettant d'obtenir de l'eau à basse concentration d'acétone ou d'aldéhyde. L'installation d'un second condenseur après la pompe à vide est
10 nécessaire pour obtenir une acétone ou un aldéhyde pratiquement pur, qui peut être recyclé dans le procédé.

La présente invention a aussi pour objet un dispositif, tel que ceux classiquement utilisés pour la fabrication de cétones ou d'aldéhyde, comprenant au moins un
15 réacteur (3) et un moyen d'acheminer le courant sortant (4) du réacteur (3) pour récupérer les cétones ou d'aldéhyde produits, et un moyen d'acheminer un courant latéral (5) de sortie du réacteur (3) vers au moins un module de pervaporation membranaire (6), et un moyen d'acheminer le concentré déshydraté résultant (7)
20 dans ledit réacteur (3).

20

Les quelques exemples à suivre sont simplement à titre d'illustration et ne doivent pas limiter la portée de l'invention.

PARTIE EXPERIMENTALE

25 Exemple 1

Dans un dispositif semblable à celui de la Figure 1 comprenant un module de pervaporation membranaire utilisant une membrane Sulzer PVAP 2256, on alimente la composition suivante :

- Eau : 4,1
- 30 - Acétone : 85,2

- MIBK : 10,7

Avec un réacteur fonctionnant à 60°C et en considérant 1% de déshydratation, on obtient un perméat (flux sortant) comprenant 74,5 % en poids d'eau, 25,5 % d'acétone et 0 % en poids de MIBK ; avec une perméabilité de 1000 ml/h.m² de la membrane en fonctionnement. La pression coté perméat de la membrane est de 6 kPa.

Sur la base des résultats de l'essai, l'impact de l'utilisation du module de pervaporation membranaire sur la cinétique de la réaction a été évalué en absence et en présence d'un taux de reflux vers le module de pervaporation ; et les résultats sont les suivants :

Tableau 1

	Exemple comparatif	Exemple selon l'invention
Taux de reflux (%)	0	25
Production MIBK (tonne/jour)	100	120
Eau sortie du réacteur (%)	4,2	3,4

On observe ainsi un rendement accru de la réaction et une forte augmentation de la productivité de MIBK.

Exemple 2

Une expérimentation a été effectuée en utilisant 3 modules de pervaporation membranaire, montés en série, de telle manière que la solution soit progressivement deshydratée du premier au troisième module.

De l'acétone et de l'hydrogène sont introduits dans le réacteur en vue d'obtenir du MIBK.

À partir du courant de sortie du réacteur (4), une pompe aspire un courant latéral (5) dont le débit massique est égal à 35% du débit massique du courant de sortie du réacteur (3). Le courant latéral (5) alimente un économiseur, réduisant ainsi la température de ce courant à 80°C. Le liquide de refroidissement, en opération
5 normale, est le courant rejeté (7) de l'ensemble des membranes, à une température de 75°C. Au démarrage, le liquide de refroidissement est l'eau de la tour de refroidissement.

Ainsi, le courant latéral (5) alimente le premier module de pervaporation pour débiter
10 la perméation du mélange de perméat. Le courant rejeté dans le premier module, à une température de 72°C alimente un échangeur de chaleur afin d'assurer que l'alimentation du second module se fasse également à 80°C.

De la même façon que pour le premier module, la perméation du mélange de perméat se poursuit dans le second module et le courant rejeté, obtenu à 74°C, se
15 dirige vers le second échangeur de chaleur, afin d'assurer que l'alimentation du troisième module se fasse également à 80°C.

Le chauffage des courants rejetés dans les échangeurs décrits se fait par
20 l'alimentation en vapeur saturée de chacun des échangeurs de chaleur décrits.

Le courant rejeté final (7), proprement déshydraté, à une température de 75°C, alimente l'économiseur et refroidit le courant d'alimentation du premier module, comme décrit ci-dessus, étant chauffé jusqu'à une température entre 95 et 145 °C,
25 avant de retourner au réacteur.

Les trois modules de pervaporation prévus pour l'exécution de l'invention, sont constitués de membranes planes montées sur des supports métalliques, constituant des plaques étanches, espacées de façon à avoir le flux de rejet d'un côté et le flux
30 de perméat, comme la vapeur, de l'autre, communiquant à travers des collecteurs,

situés à l'opposé de l'alimentation pour le courant rejeté. Les membranes sont installées dans une cuve opérant à une pression absolue de 6 kPa.

- La pression indiquée est obtenue à l'aide d'une pompe à vide, installée à la sortie du
- 5 courant de perméat à l'état de vapeur, requérant un condenseur, alimenté par une solution de saumure, permettant d'obtenir de l'eau à basse concentration d'acétone. L'installation d'un second condenseur après la pompe à vide est nécessaire pour obtenir une acétone pratiquement pure, qui peut être recyclée dans le procédé.
- 10 On observe une forte augmentation de la productivité de MIBK quand une fraction du courant sortant du réacteur est amenée vers les modules de pervaporation.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de cétones ou aldehydes obtenus par la condensation
5 suivie de la déshydratation et hydrogénation de cétones ou aldehydes dans un réacteur, caractérisé en ce que ledit procédé comprend au moins une étape d'élimination partielle d'eau effectuée par au moins un module de pervaporation membranaire, alimenté tangentiellement et installé latéralement audit réacteur et fonctionnant en boucle, de façon à déshydrater partiellement une fraction sortante du
10 réacteur et à recycler le concentré déshydraté dans ledit réacteur.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cétone est la méthyl isobutyl cétone ou MIBK, obtenu à partir de l'hydrogénation d'acétone, ou le butanal obtenu à partir d'acétaldéhyde.
15
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration d'eau dans la masse réactionnelle du réacteur est maintenue entre 2 et 4 % en poids.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le
20 taux de reflux de courant amené au module de pervaporation membranaire est compris entre 20 et 40 %.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on obtient une réduction de la concentration d'eau dans la masse réactionnelle
25 comprise entre 0,5 et 2 % en poids.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le module de pervaporation comprend au moins une membrane hydrophile.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la membrane du module de pervaporation membranaire comprend au moins un polymère ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante.

5

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la membrane du module de pervaporation membranaire est constituée d'alcool polyvinylique.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la perméabilité de la membrane est comprise entre 500 et 2000 ml/h.m².

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la perméabilité de la membrane est comprise entre 750 et 1500 ml/h.m².

15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le procédé comprend plusieurs modules de pervaporation membranaire montées en série.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la température dans le module de pervaporation membranaire est comprise entre 70 et 90°C.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la pression absolue dans le module de pervaporation membranaire varie entre 5 et 7 kPa.

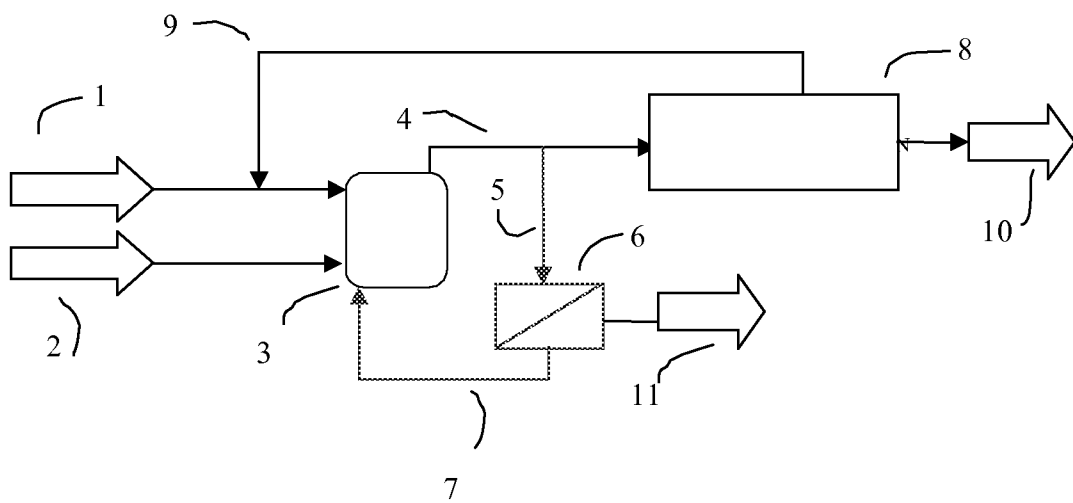
30 14. Dispositif pour la réalisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant au moins un réacteur (3) et un moyen d'acheminer le courant sortant (4) du réacteur (3) pour récupérer les cétones ou

d'aldéhyde produits, et un moyen d'acheminer un courant latéral (5) de sortie du réacteur (3) vers au moins un module de pervaporation membranaire (6), et un moyen d'acheminer le concentré déshydraté résultant (7) dans ledit réacteur (3).

- 5 15. Dispositif selon la revendication 14 caractérisé en ce que ledit dispositif comprend 3 modules de pervaporation membranaire.

1/1

FIGURE 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/054825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C45/73 B01D61/36

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C B01D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	STAUDT-BICKEL C ET AL: "Integration of pervaporation for the removal of water in the production process of methylisobutylketone" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 111, no. 1, 6 March 1996 (1996-03-06), pages 135-141, XP004041721 ISSN: 0376-7388 the whole document	1-15
Y	US 6 960 694 B2 (BARNICKI SCOTT DONALD [US] ET AL) 1 November 2005 (2005-11-01) claims 1-3,33,34 column 9, lines 6-22 column 17, lines 7-27 ----- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 juin 2009

Date of mailing of the international search report

26/06/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grenouillat, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/054825

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 910 344 A (PASTERNAK MORDECHAI [US] ET AL) 20 March 1990 (1990-03-20) cited in the application the whole document -----	6-10,12, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/054825

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6960694	B2	01-11-2005	EP 1638913 A1	29-03-2006
			US 2005004401 A1	06-01-2005
			WO 2005005361 A1	20-01-2005
US 4910344	A	20-03-1990	CA 2003677 A1	01-08-1990
			EP 0381476 A2	08-08-1990
			JP 2290226 A	30-11-1990

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C45/73 B01D61/36

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C B01D

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	STAUDT-BICKEL C ET AL: "Integration of pervaporation for the removal of water in the production process of methylisobutylketone" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 111, no. 1, 6 mars 1996 (1996-03-06), pages 135-141, XP004041721 ISSN: 0376-7388 le document en entier	1-15
Y	US 6 960 694 B2 (BARNICKI SCOTT DONALD [US] ET AL) 1 novembre 2005 (2005-11-01) revendications 1-3, 33, 34 colonne 9, ligne 6-22 colonne 17, ligne 7-27 ----- -/--	1-15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 juin 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/06/2009

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

Fonctionnaire autorisé

Grenouillat, N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/054825

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 910 344 A (PASTERNAK MORDECHAI [US] ET AL) 20 mars 1990 (1990-03-20) cité dans la demande le document en entier -----	6-10,12, 13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/054825

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6960694	B2	01-11-2005	EP 1638913 A1 29-03-2006
		US 2005004401 A1 06-01-2005	
		WO 2005005361 A1 20-01-2005	
US 4910344	A	20-03-1990	CA 2003677 A1 01-08-1990
		EP 0381476 A2 08-08-1990	
		JP 2290226 A 30-11-1990	