

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 octobre 2013 (24.10.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/156706 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C07C 45/52 (2006.01) B01J 8/06 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050730
- (22) Date de dépôt international :
3 avril 2013 (03.04.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1253557 18 avril 2012 (18.04.2012) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : DEVAUX, Jean-François; 39 rue du Stade, F-69510 Soucieu En Jarrest (FR). FAUCONET, Michel; 1 rue des Champs, F-57730 Valmont (FR). TLILI, Nabil; 3 impasse des Prêtres, F-68100 Mulhouse (FR).
- (74) Mandataire : BONNEL, Claudine; Arkema France, DRD - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING ACROLEIN AND/OR ACRYLIC ACID FROM GLYCEROL

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ACROLEINE ET/OU D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE GLYCEROL

(57) Abstract : The present invention relates to the production of acrolein and/or acrylic acid from glycerol, and specifically relates to a method for continuously producing a flow including acrolein by dehydrating glycerol, including cycles of reacting and regenerating the dehydration catalyst. The invention also relates to equipment for producing said continuous flow of acrolein in an efficient manner in terms of energy consumption and productivity, without large investments and with satisfactory safety conditions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne la production d'acroléine et/ou d'acide acrylique à partir de glycérol, et a plus particulièrement pour objet un procédé de production en continu d'un flux comprenant de l'acroléine par déshydratation de glycérol, comprenant des cycles de réaction et régénération du catalyseur de déshydratation. Elle concerne également une installation pour produire ce flux continu d'acroléine de manière efficace en termes de consommation énergétique et de productivité, sans investissements importants et dans de bonnes conditions de sécurité.



WO 2013/156706 A1

PROCEDE DE FABRICATION D'ACROLEINE ET/OU D'ACIDE ACRYLIQUE A
PARTIR DE GLYCEROL

5 *Les travaux menant à la présente invention ont bénéficié d'un soutien financier du septième programme-cadre de la Communauté européenne FP7/2007-2013 en vertu de la convention de subvention n°228867.*

DOMAINE DE L'INVENTION

10 La présente invention concerne la production d'acroléine et/ou d'acide acrylique à partir de glycérol, et a plus particulièrement pour objet un procédé de production en continu d'un flux comprenant de l'acroléine par déshydratation de glycérol, comprenant des cycles de réaction et régénération du catalyseur de déshydratation.

15 Elle concerne également une installation pour produire ce flux continu d'acroléine de manière efficace en termes de consommation énergétique et de productivité, sans investissements importants et dans de bonnes conditions de sécurité.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

20 Les ressources d'origine fossile, telles que les coupes pétrolières, pour l'industrie chimique seront épuisées d'ici quelques dizaines d'années. C'est pourquoi, depuis quelques années, les industriels ont orienté leurs travaux de recherche et de développement sur des procédés de synthèse dits « biossourcés » utilisant des matières premières naturelles renouvelables.

25 L'acroléine, un important intermédiaire de synthèse pour l'industrie chimique est produit industriellement par oxydation en phase gazeuse du propylène par l'oxygène de l'air en présence de systèmes catalytiques à base d'oxydes mixtes. Sa fabrication est ainsi dépendante de matière première d'origine fossile.

30 L'acroléine est un intermédiaire clé pour la synthèse du méthylmercaptopropionaldéhyde et de la méthionine, protéine de synthèse utilisée comme complément de l'alimentation animale qui s'est imposé comme substitut des farines de poisson. L'acroléine est utilisée aussi pour produire de l'acrylonitrile, du glutaraldéhyde ou de la pyridine.

35 L'acroléine est en particulier l'intermédiaire de synthèse non isolé de l'acide acrylique qui est une matière première très importante pouvant être utilisée directement pour obtenir un polymère d'acide acrylique ou, après estérification avec des alcools, pour produire un polymère de l'ester correspondant. Ces polymères sont utilisés tels quels ou en tant que copolymères dans des domaines aussi variés que

l'hygiène (par exemple dans la production de superabsorbants), les détergents, les peintures, les vernis, les adhésifs, le papier, les textiles, le cuir, etc...

Le glycérol, issu d'huiles végétales ou animales dans la production de carburants biodiesel est une des matières premières envisagées comme substitut au propylène pour produire l'acroléine, le glycérol étant soumis à une réaction de déshydratation catalytique conduisant à l'acroléine. Un tel procédé permet ainsi de remédier au problème du remplacement du propylène, et de répondre au concept de chimie verte dans un cadre plus général de protection de l'environnement.

La réaction de déshydratation du glycérol en acroléine a déjà fait l'objet de nombreuses études, notamment dans la recherche de systèmes catalytiques assurant une conversion complète du glycérol, ainsi qu'un rendement et une sélectivité en acroléine adaptées à une échelle de production industrielle.

On peut citer par exemple les documents US 5,387,720 ; WO2006/087084 qui décrivent un procédé de synthèse d'acroléine en présence de catalyseurs solides acides caractérisés par leur acidité de Hammett, de tels catalyseurs pouvant être choisis notamment parmi des matériaux siliceux naturels ou de synthèse, les zéolithes acides, des oxydes imprégnés par des acides inorganiques, mono, di, tri ou polyacides, des oxydes ou oxydes mixtes ou encore des hétéropolyacides.

D'autres systèmes catalytiques actifs pour la déshydratation du glycérol sont proposés, par exemple des solides à base de phosphate de fer dopé, des hétéropolyacides partiellement salifiés, des hétéropolyacides supportés sur un oxyde de titane poreux, ou encore des oxydes mixtes de phosphore et de vanadium (WO 2009/044081 ; WO 2009/128555 ; WO 2011/033689 ; WO 2010/046227).

Toutefois, la réaction de déshydratation catalytique du glycérol en acroléine s'accompagne toujours de réactions secondaires entraînant la formation de sous-produits tels que l'hydroxypropanone, le propanaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, mais aussi la formation de composés de haut point d'ébullition tels que du phénol, des composés polyaromatiques ou résultant de la polycondensation du glycérol.

La présence de sous-produits nécessite des étapes de séparation/purification pour récupérer, soit de l'acroléine purifiée, soit un flux contenant de l'acroléine apte à être soumis à une étape ultérieure d'oxydation pour produire de l'acide acrylique.

Les composés de haut point d'ébullition sont en partie à l'origine de la formation de coke sur le catalyseur.

Il en résulte une désactivation du catalyseur, et par conséquent une diminution de la conversion du glycérol et de la sélectivité en acroléine.

Le catalyseur doit donc être changé de façon périodique afin de maintenir un rendement économique satisfaisant. La durée de vie du catalyseur dépend des conditions opératoires du système, et peut aller de quelques heures à quelques jours. Une régénération périodique du catalyseur compense la désactivation au moins partiellement en permettant de retrouver une activité catalytique satisfaisante, mais réduit fortement la productivité de l'installation.

De nombreux travaux ont ainsi porté sur l'amélioration de la productivité, notamment par combinaison de différentes conditions opératoires.

Ainsi, dans le document WO 2006/087083 au nom de la Demanderesse, il est proposé d'utiliser de l'oxygène moléculaire au cours de la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine pour réduire la formation de coke sur le catalyseur. Dans ce procédé de production d'acroléine, la régénération du catalyseur peut être réalisée de façon ex-situ, par exemple pour un lit fluidisé, par extraction en continu du catalyseur usagé et combustion sous air, puis rechargement du catalyseur frais sans arrêter la production. Dans ce cas, la régénération est effectuée à une température et une pression qui ne sont pas nécessairement les mêmes que celles de la réaction. La régénération du catalyseur peut également être effectuée de façon continue in-situ en même temps que la réaction compte tenu de la présence d'une faible quantité d'oxygène moléculaire dans le réacteur. Dans ce cas, la régénération se fait à la température et à la pression de la réaction, et s'apparente plutôt à une inhibition partielle de la désactivation : en effet, la teneur en oxygène n'est pas suffisante pour converser une activité suffisante du catalyseur après quelques dizaines d'heures à quelques jours.

Dans le procédé en deux étapes de production d'acide acrylique à partir de glycérol décrit dans le document DE 10 2008038273, la déshydratation du glycérol est effectuée en présence d'un catalyseur partagé en au moins deux parties, une partie étant en mode réaction et l'autre partie en mode régénération. La réaction est effectuée à une température allant de 200°C à 400°C, alors que la régénération du catalyseur est effectuée à une température allant de 300°C à 600°C, dans des conditions oxydantes à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène, en particulier un mélange gazeux comportant moins de 10% en volume d'oxygène, ou dans des conditions réductrices en présence d'un gaz contenant de l'hydrogène. Les deux lits de catalyseur, fixes ou fluidisés, fonctionnent de façon alternative en mode réaction et en mode régénération dans deux réacteurs en parallèle.

Dans le procédé de production d'acroléine décrit dans le document WO 2008/052993, le problème de la régénération du catalyseur de déshydratation est résolu par la mise en œuvre d'un réacteur à lit circulant fonctionnant à une température

comprise entre 200°C et 650°C ; le catalyseur, après séparation du flux réactionnel, est régénéré de façon continue en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température allant de 400°C à 700°C, la combustion du coke fournissant de la chaleur qui est utilisée à la réaction, en particulier à la vaporisation du flux d'alimentation du réacteur.

Le document US 2008/0214384 décrit un procédé de production d'acroléine à partir de glycérol en présence d'un catalyseur acide à base de tungstène et comprenant au moins un promoteur choisi dans une liste d'éléments, la présence de ce promoteur réduisant la tendance à la carbonisation du catalyseur et facilitant sa régénération. La réaction de déshydratation est effectuée à une température comprise entre 150°C et 450°C. Pour la régénération réalisée en présence d'oxygène ou d'hydrogène, on utilise une température élevée, entre 100°C et 800°C, qui ne correspond pas à la température de réaction. Le procédé peut être mis en œuvre à l'aide de cycles réaction/régénération dans deux réacteurs séparés pour obtenir un flux continu d'acroléine.

Dans la demande de brevet JP 2008-137950, il est proposé d'utiliser un catalyseur de déshydratation contenant un métal choisi parmi Pt, Pd, Ru, Ir, Cu et Au, permettant de prolonger la durée de vie du catalyseur et de réduire la température et la durée de régénération, dans un procédé de production d'acroléine à partir de glycérol

Dans le procédé décrit dans la demande de brevet JP 2008-110298, la régénération du catalyseur de déshydratation du glycérol est effectuée à une température supérieure à celle de la température de calcination afin de réduire le temps de régénération et de retrouver un niveau d'activité catalytique du même ordre que l'activité catalytique initiale. La température du catalyseur au cours de la régénération est contrôlée à partir de la température de régénération, de la concentration en agent oxydant et du flux d'agent oxydant. Une pluralité de réacteurs fonctionnant soit en réaction, soit en régénération permet de ne pas interrompre la production d'acroléine.

Le document US 2011/0152582 décrit des configurations particulières d'installations permettant de conduire une réaction de déshydratation et de régénérer le catalyseur à base de phosphore utilisé. Dans ces installations, l'alimentation du flux réactif est arrêtée de façon séquentielle afin d'alimenter le réacteur en un gaz oxydant ou un gaz réducteur pour régénérer le catalyseur.

Malgré ces divers développements, il existe toujours un besoin en de nouveaux procédés qui permettent d'améliorer encore la productivité de la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine, et par conséquent la productivité de la fabrication d'acide acrylique à partir de glycérol à une échelle industrielle.

Or, les inventeurs ont maintenant découvert que ce besoin pouvait être satisfait en associant des cycles de réaction avec des cycles de régénération dans des conditions opératoires précises, ces cycles pouvant être intégrés dans une configuration particulière de réacteur pour produire en continu un flux contenant de l'acroléine.

Un but de la présente invention est donc de fournir un procédé et un dispositif de production d'un flux comprenant au moins de l'acroléine obtenu par déshydratation de glycérol, qui peuvent être alimentés en continu par du glycérol de manière efficace en termes de consommation énergétique et de productivité, sans investissements importants et dans de bonnes conditions de sécurité.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de production en continu d'un flux comprenant au moins de l'acroléine, comprenant les étapes suivantes :

- une étape (a) de réaction d'un flux gazeux réactionnel comprenant au moins du glycérol, au contact d'un catalyseur solide acide contenu dans une zone de réacteur maintenue à une température allant de 250°C à 350°C pour obtenir un flux converti comprenant au moins de l'acroléine,
- une étape (b) de régénération dudit catalyseur solide avec un flux gazeux comprenant au moins de l'oxygène, caractérisé en ce que :
 - (i) l'étape (b) est réalisée à une température de régénération similaire à la température de réaction de l'étape (a), et
 - (ii) le point chaud du catalyseur durant l'étape (b) n'excède pas 100°C au-dessus de la température de la zone de réacteur contenant le catalyseur en mode régénération, et
 - (iii) l'étape (a) et l'étape (b) sont appliquées simultanément chacune sur au moins une zone de réacteur sous forme de cycles en mode réaction et en mode régénération décalés d'une zone à l'autre.

L'invention a aussi pour objet un procédé de production d'acide acrylique à partir de glycérol comprenant une première étape de production d'un flux comprenant au moins de l'acroléine selon le procédé décrit précédemment et une étape d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique.

L'invention concerne également une installation de production en continu d'un flux comprenant au moins de l'acroléine,

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement une installation compacte de production d'acroléine, et permettant un contrôle optimal des conditions opératoires conduisant à un flux gazeux continu contenant de l'acroléine.

5 L'invention est particulièrement bien adaptée pour la réaction de déshydratation de glycérol conduisant à la formation d'acroléine, pour laquelle la désactivation du catalyseur présente une durée caractéristique d'un ordre de grandeur supérieur à l'heure et inférieur au mois (durée de désactivation définie comme étant la durée de réaction au bout de laquelle le rendement acroléine a chuté de 15% relatif par rapport
10 au rendement maximum) et pour laquelle la durée de désactivation est comprise entre 0,05 fois et 20 fois la durée de régénération (définie comme étant la durée au bout de laquelle un catalyseur ayant subi une désactivation retrouve son efficacité initiale, c'est-à-dire permet de retrouver le même rendement maximum qu'au cycle précédent et la même durée de désactivation.

15

Brève description des figures

- Les figures 1 et 2 représentent de manière schématique un mode de réalisation de l'invention selon une configuration de 2 réacteurs en parallèle.
- Les figures 3 et 4 représentent de manière schématique un mode de réalisation
20 de l'invention selon une configuration d'un seul réacteur comportant 2 zones dont l'une fonctionne en mode réaction et l'autre en mode régénération.
- La figure 5 représente de manière schématique un mode de réalisation de l'invention selon une configuration d'un seul réacteur comportant 4 zones alternées en mode réaction et en mode régénération.
- 25 - Les figures 6 et 7 représentent de manière schématique un mode de réalisation avec un réacteur multitubulaire comportant 2 zones de réaction.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci après.

30

DESCRIPTION DETAILLEE

Le procédé de production selon l'invention comprend une suite de cycles successifs, chaque cycle comprenant successivement une étape (a) de réaction et une étape (b) de régénération, dans un réacteur comprenant au moins deux zones
35 contenant un catalyseur, ou dans au moins deux réacteurs contenant un catalyseur.

Selon l'étape (a) du procédé selon l'invention, un flux gazeux réactionnel comprenant du glycérol est mis en contact avec un solide acide apte à catalyser la

réaction de déshydratation du glycérol en acroléine. Comme source de glycérol, on utilise généralement des solutions aqueuses avec une concentration pouvant aller de 20% à 100% en masse.

5 Toute source de glycérol est envisageable : le glycérol peut être issu par exemple de procédés d'hydrolyse ou de saponification ou de transestérification d'huiles végétales ou animales ou d'huiles recyclées. Le glycérol utilisé peut éventuellement comprendre des impuretés organiques en quantité généralement inférieure à 5%

10 Le flux gazeux réactionnel peut comprendre outre le glycérol, de la vapeur d'eau, et des composés inertes tels que CO, CO₂ et/ou N₂, Ar. Il peut contenir en outre de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène comme décrit dans les demandes WO 06/087083 et WO 06/114506. Le rapport massique eau / glycérol peut varier dans de larges mesures, par exemple entre 0,04 / 1 et 9 / 1 et de préférence entre 0,3 / 1 et 3 / 1.

15 La réaction de déshydratation du glycérol est effectuée en présence d'un catalyseur solide acide à une pression absolue comprise entre 1 et 5 bars (100 et 500 kPa). La température du réacteur est comprise entre 250°C et 350°C, de préférence entre 280°C et 340°C, en particulier entre 290°C et 330°C.

20 Les catalyseurs qui conviennent sont des matériaux utilisés dans un milieu réactionnel gazeux ou liquide, en phase hétérogène, qui ont une acidité de Hammett, notée H₀ inférieure à +2. Comme indiqué dans le brevet US 5,387,720 qui fait référence à l'article de K. Tanabe et al dans "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol 51, 1989, chap 1 et 2, l'acidité de Hammett est déterminée par titration à l'amine à l'aide d'indicateurs ou par adsorption d'une base en phase gazeuse.

25 Ces catalyseurs peuvent être choisis parmi des matériaux siliceux naturels ou de synthèse ou les zéolithes acides ; des supports minéraux, tels que des oxydes, recouverts par des acides inorganiques, mono, di, tri ou polyacides ; des oxydes ou oxydes mixtes ou encore des hétéropolyacides ou sels d'hétéropolyacides. On pourra utiliser une combinaison des espèces précédentes.

30 Ces catalyseurs peuvent être constitués par un sel d'hétéropolyacide dans lequel des protons dudit hétéropolyacide sont échangés avec au moins un cation choisi parmi les éléments appartenant aux Groupes I à XVI de la Classification Périodique des Eléments, ces sels d'hétéropolyacide contenant au moins un élément choisi parmi le groupe comprenant W, Mo et V.

35 Parmi les oxydes mixtes, on peut citer particulièrement ceux à base de fer et de phosphore et ceux à base de césium, phosphore et tungstène.

Les catalyseurs sont notamment choisis parmi les zéolithes, les composites à base d'acide sulfonique de polymères fluorés (Nafion®), les alumines chlorées, les

acides et sels d'acide phosphotungstique ou acide silicotungstique, et différents solides de type oxydes métalliques tels que oxyde de tantale Ta_2O_5 , oxyde de niobium Nb_2O_5 , alumine Al_2O_3 , oxyde de titane TiO_2 , zircon ZrO_2 , oxyde d'étain SnO_2 , silice SiO_2 ou silico-aluminate $SiO_2-Al_2O_3$, imprégnés de fonctions acides telles que borate BO_3 , sulfate SO_4 , tungstate WO_3 , phosphate PO_4 , silicate SiO_2 , ou molybdate MoO_3 , ou un mélange de ces composés.

Les catalyseurs précédents peuvent comprendre en plus un promoteur tel que Au, Ag, Cu, Pt, Rh, Pd, Ru, Sm, Ce, Yt, Sc, La, Zn, Mg, Fe, Co, Ni, or montmorillonite.

Les catalyseurs préférés sont les solides acides comprenant du tungstène tel l'oxyde de tungstène ou les hétéropolyacides tungstés tel l'acide silicotungstique ou phosphotungstique ou leurs sels supportés sur des supports silice, alumine, zircon ou oxyde de titane.

L'étape (b) du procédé selon l'invention consiste à régénérer le catalyseur de déshydratation à l'aide d'un flux de régénération, contenant de préférence une substance oxydante telle que l'oxygène permettant la combustion du coke à l'origine de la désactivation du catalyseur. Ce flux de régénération peut être purement gazeux ou comprendre une composante liquide, et de préférence est purement gazeux. Il comprend l'oxygène, et peut comprendre éventuellement un ou plusieurs composés inertes caloporteurs tels que CO , CO_2 et/ou N_2 . Par exemple, le flux de régénération est de l'air.

Avantageusement, le flux gazeux de régénération peut contenir en outre de l'eau comme fluide caloporteur, ce qui génère un mélange gazeux contenant de l'eau et des oxydes de carbone à l'issue de la régénération, mélange qui peut être recyclé à la réaction en vue de diluer le flux réactionnel de glycérol.

L'étape de régénération débute lorsque l'alimentation du glycérol sur le catalyseur est arrêtée.

La régénération du catalyseur est effectuée à une température similaire à la température de réaction de l'étape (a) et corrélativement, l'étape de réaction est réalisée à une température similaire à la température de régénération de l'étape (b) du cycle précédent.

En particulier dans le cas de réacteurs ou de zones de réacteur thermostatés à l'aide d'un fluide caloporteur, les réactions sont conduites en régulant la température du fluide caloporteur. Selon l'invention, effectuer la régénération à une température similaire à la température de réaction de l'étape (a) signifie que la température du fluide caloporteur de la zone de réacteur pendant l'étape (b) est à une température similaire à la température du fluide caloporteur à l'étape (a).

Par souci de simplification dans la suite de la description par « zone de catalyseur », on entend une zone de réacteur contenant un catalyseur.

Température « similaire » signifie égal à plus ou moins 20°C près, de préférence à plus ou moins 10°C près, plus particulièrement à plus ou moins 5°C près.

5 Cette façon de procéder évite de devoir changer à tous les cycles de réaction / régénération le niveau thermique du réacteur ou des zones de réacteur. En effet, changer de niveau thermique à chaque cycle de réaction / régénération serait coûteux en temps et en énergie et nécessiterait des installations adaptées.

10 De façon surprenante, la Déposante a constaté que ces conditions de température étaient suffisantes pour restaurer totalement l'activité du catalyseur lors de l'étape suivante de réaction.

La combustion du coke est une réaction exothermique ; il s'ensuit une augmentation de la température du catalyseur au cours de l'étape de régénération, généralement appelée point chaud. La température du catalyseur ou d'une partie du catalyseur est alors supérieure à celle du réacteur ou de la zone de réacteur qui contient le catalyseur. En particulier dans le cas de réacteurs thermostatés à l'aide d'un fluide caloporteur, la température du catalyseur ou d'une partie du catalyseur est alors supérieure à celle du fluide caloporteur. Un point chaud dans le catalyseur à une température élevée supérieure à 450°C ou 500°C est susceptible de conduire à un emballement thermique, mais aussi à un vieillissement prématuré du catalyseur. Cela nécessite également de disposer d'une métallurgie de réacteur spécialement adaptée.

20 Selon le procédé de l'invention, le point chaud est contrôlé et il est maintenu à 100°C maximum, de préférence à 50°C, en particulier à 20°C maximum, au-dessus de la température du réacteur ou de la zone de réacteur qui contient le catalyseur en mode régénération. En particulier dans le cas de réacteurs ou de zones de réacteur comportant un fluide caloporteur, la température du point chaud est maintenue à 100°C maximum, de préférence à 50°C, en particulier à 20°C maximum, au-dessus de celle du fluide caloporteur.

30 Dans ce but, la teneur en oxygène dans le flux de régénération est avantageusement inférieure à 10% volumique, de préférence inférieure à 8% volumique. Alternativement, on utilise une teneur en oxygène croissante au cours de la régénération : dans la première partie de la régénération, qui dure entre 5 et 100% et de préférence entre 10 et 40% de la durée totale de la régénération, la teneur en oxygène est inférieure à 10% volumique, et de préférence inférieure à 8% volumique. Après cette première partie de régénération, lorsqu'une partie du coke aura été consommée, on pourra si nécessaire augmenter la concentration en oxygène

continuent ou par palier jusqu'à atteindre une concentration en oxygène d'environ 9 à 22% volumique, voire plus.

De plus, on peut favoriser l'élimination des calories générées en utilisant un réacteur multitubulaire avec des tubes de petite section (généralement inférieure à 15 cm² et de préférence inférieure à 5 cm²) mis en contact avec un fluide caloporteur ou un réacteur à plaques ou un réacteur à lit fluidisé comportant des échangeurs de chaleur. Dans ce cas, la vitesse spatiale en mode régénération (débit en normaux litres par heure de gaz envoyés sur le réacteur divisé par le volume apparent de catalyseur exprimé en litres) peut varier dans une large gamme de 50 à 10000 h⁻¹ et de préférence entre 200 et 2000 h⁻¹.

Alternativement on alimente la zone de catalyseur avec le flux de régénération avec une vitesse spatiale élevée (généralement supérieure à 400 h⁻¹ et de préférence supérieure à 700 h⁻¹ et de préférence supérieure à 1500 h⁻¹) pouvant véhiculer ainsi les calories générées.

Généralement la chaleur générée dans une réaction exothermique, telle que la régénération, est récupérée, par exemple sous forme de vapeur. Le procédé selon l'invention permet de lisser dans le temps la production de chaleur en évitant d'avoir une forte exothermie suivie d'une très faible exothermie, car dans ce cas on aurait surproduction de vapeur pendant une période puis sous production pendant la période suivante, ce qui ne serait pas économiquement satisfaisant.

On a avantageusement deux ou plusieurs zones de catalyseurs en parallèle, afin que l'étape (a) et l'étape (b) puissent être appliquées en même temps sur au moins une zone de catalyseur. Une même zone de catalyseur fonctionne selon un cycle de réaction / régénération qui est répété de nombreuses fois et les cycles de réaction / régénération sont décalés d'une zone à l'autre.

Pour une zone de catalyseur donnée, le cycle consiste à démarrer l'étape (a) en envoyant un flux gazeux réactionnel contenant du glycérol. Le rendement en acroléine croît (phase d'activation du catalyseur) puis atteint un maximum et décroît lentement (désactivation du catalyseur liée au cokage). L'étape (a) se termine lorsque le rendement en acroléine a chuté par rapport au rendement maximum d'une valeur fixée par les conditions techniques (pour avoir un flux le plus constant possible) et économiques du procédé, généralement de 1 à 30%. La durée de l'étape (a) dépend de la nature du catalyseur utilisé et de la quantité de ce catalyseur et des conditions réactionnelles (en particulier de la quantité d'oxygène utilisée et de la température). Selon l'invention cette durée varie de 1 heure à 1 mois.

La durée de l'étape (b) dépend de la nature du catalyseur, de la vitesse spatiale, de la température et de la concentration en oxygène. Cette durée est adaptée pour que le catalyseur retrouve son efficacité dans l'étape (a) du cycle suivant. Selon l'invention, cette durée varie entre 0,05 et 20 fois la durée de l'étape (a) et entre 3 minutes et 7 jours.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on peut appliquer un gradient croissant de température sur le réacteur, ou le cas échéant sur le fluide caloporteur thermostatant le réacteur, tout au long de la durée de l'étape (a), compris entre 1 et 30°C entre le début et la fin de l'étape (a). De préférence après une température initiale constante pendant 0 à 50% de la durée de l'étape (a), on réalisera une hausse continue sur la deuxième partie de l'étape (a). On pourra également réaliser des hausses de température par palier d'égale écart de température de 0,1 à 10°C et d'égale durée.

De la même façon, on peut appliquer un gradient croissant de température sur le réacteur ou la zone de réacteur, ou le cas échéant sur le fluide caloporteur thermostatant le réacteur ou la zone de réacteur, tout au long de la durée de l'étape (b) compris entre 1 et 30°C entre le début et la fin de l'étape (b). De préférence après une température initiale constante pendant 0 à 50% de la durée de l'étape (b), on réalisera une hausse continue sur la deuxième partie de l'étape (b). On pourra également réaliser des hausses de température par palier d'égale écart de température de 0,1 à 10°C et d'égale durée. A la fin de l'étape (b), généralement, on ramène la température du réacteur ou de la zone du réacteur, à la température de l'étape (a).

Le cycle de réaction / régénération sur une même zone est appliqué tant que la régénération permet de restaurer l'efficacité du catalyseur. Généralement une même charge de catalyseur pourra être utilisée sur une durée supérieure à 4 mois et de préférence supérieure à 1 an.

Avantageusement, on adaptera le nombre de zones de catalyseur en fonction du rapport entre les durées de l'étape (a) et de l'étape (b), afin d'optimiser la taille des réacteurs nécessaires : le rapport entre le nombre de zones en réaction et le nombre de zones en régénération sera égal ou légèrement inférieur au rapport des durées des étapes (a) et (b). Par exemple, si on a une durée d'étape (a) égale à 20 heures et une durée d'étape (b) égale à 9 heures, on pourra choisir d'avoir 3 zones de catalyseurs dont 2 zones fonctionnent en mode réaction pendant qu'une zone fonctionne en mode régénération. Alternativement, on pourra avoir 6 zones de catalyseur avec 4 zones qui fonctionnent en mode réaction et 2 zones qui fonctionnent en mode régénération.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les étapes (a) et (b) sont réalisées sur deux ou plusieurs zones de catalyseur placées dans au moins deux réacteurs en parallèle, chaque réacteur étant alimenté séparément. Dans la configuration à 2 réacteurs, représentée aux Figures 1 et 2, chaque réacteur (h) et (i) comporte une seule zone de catalyseur qui peut être en lit fixe ou en lit fluidisé.

Dans la configuration représentée à la figure 1, pendant la première partie du cycle, le flux gazeux réactionnel est envoyé en a et le flux de régénération est envoyé en b. Dans la deuxième partie du cycle, le flux gazeux réactionnel est envoyé en b alors que le flux de régénération est envoyé en a.

Dans la configuration représentée à la figure 2, pendant une première partie du cycle, le flux gazeux réactionnel a est envoyé dans le réacteur (h) via la vanne (d), la vanne (f) étant fermée. Le réacteur (h) est en mode réaction. Le flux de régénération b est envoyé dans le réacteur (i) via la vanne (g) qui est ouverte, la vanne (e) étant fermée. Dans une deuxième partie du cycle, les vannes (d) et (g) sont fermées et les vannes (e) et (f) sont ouvertes. Le réacteur (h) est alors en mode régénération et le réacteur (i) est alors en mode réaction. L'ensemble des flux gazeux sortant des deux réacteurs est réuni pour former le flux c.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, les étapes (a) et (b) sont réalisées dans un même réacteur comprenant au moins 2 zones de catalyseur, chaque zone étant alimentée séparément. Cette configuration est représentée par les Figures 3 à 5 sur lesquelles plusieurs zones de catalyseur sont situées spatialement dans un même réacteur comprenant autant d'alimentations séparées que de zones de réaction.

La caractéristique du réacteur est d'avoir une séparation des flux de gaz dans chacune des zones de catalyseur, ainsi que dans la zone d'alimentation ou/et dans la zone de soutirage. Cette séparation peut être réalisée par exemple par une cloison entre les zones de catalyseurs ou/et dans les zones d'alimentation ou/et dans les zones de soutirage.

Dans la configuration représentée à la figure 3, le réacteur (R) contient 2 zones de catalyseur (j) et (k) séparées par une cloison (z). Dans une première partie du cycle, le flux gazeux réactionnel est envoyé en a dans la zone de catalyseur (j). Le flux de régénération est envoyé en b dans la zone (k). La zone (j) est alors en mode régénération et la zone (k) est alors en mode réaction. L'ensemble des flux gazeux sortant des deux réacteurs est réuni pour former le flux c.

Dans la configuration représentée à la figure 4, le réacteur (R) contient 2 zones de catalyseur (j) et (k) séparées par une cloison (z). Dans une première partie du cycle,

le flux gazeux réactionnel a est envoyé dans la zone de catalyseur (j) en adaptant la position des vannes (d) et (f). Cette zone (j) est en mode réaction. Le flux de régénération b est envoyé dans la zone (k) en adaptant la position des vannes (g) et (e). Dans une deuxième partie du cycle, les positions des vannes (d), (e), (f) et (g) sont inversées : la zone (j) est alors en mode régénération et la zone (k) est alors en mode réaction. L'ensemble des flux gazeux sortant des deux réacteurs est réuni pour former le flux c.

Sur le réacteur schématisé à la figure 5, quatre zones de catalyseur (t), (u), (v) et (w) peuvent être alimentées au choix par le flux gazeux réactionnel a ou le flux de régénération b grâce à un jeu de vannes. Le soutirage des 4 zones de catalyseur est commun et forme le flux c.

Dans les réacteurs des figures 3 à 5, le nombre de zones de catalyseur fonctionnant en mode réaction peut être égal au nombre de zones fonctionnant en mode régénération. Dans ce cas, 50% du catalyseur est en mode production d'acroléine.

Alternativement, le nombre de zones de catalyseur fonctionnant en mode réaction peut être supérieur au nombre de zones fonctionnant en mode régénération. Par exemple, dans le cas du réacteur comprenant quatre zones de catalyseur schématisé à la figure 5, il est possible de faire fonctionner trois zones en mode réaction de façon décalée dans le temps, et une zone en mode régénération, ce qui limite à 25% la proportion du catalyseur en régénération et permet de fixer une production moyenne d'acroléine en sortie.

Dans le réacteur de la figure 5, dans une première partie du cycle les zones (t), (u), (v) sont en réaction et la zone (w) est en régénération, la conduite a est alimentée par un mélange gazeux réactionnel, tandis que la conduite b est alimentée par un mélange gazeux de régénération en positionnant les vannes (p), (s), (l) et (o) en position ouverte et les vannes (q), (r), (m) et (n) en position fermée. Dans une deuxième partie du cycle, les zones (u), (v) et (w) sont en réaction et la zone (t) en régénération en basculant les vannes (p) et (o) en position fermée et en ouvrant les vannes (q) et (n). Puis dans une troisième partie du cycle la zone (u) est en régénération et les autres zones sont en réaction grâce au basculement des vannes appropriées. Dans une quatrième partie de cycle, la zone (v) est en régénération et les autres zones en réaction grâce au basculement des vannes appropriées. Puis on recommence le cycle au début.

Dans ces différentes configurations, le flux gazeux d'acroléine issu de la réaction et le flux gazeux issu de la régénération ne sont pas nécessairement

mélangés en sortie, c'est-à-dire chacune des zones peut avoir une sortie séparée de flux gazeux.

De façon optionnelle, le flux gazeux d'acroléine peut être refroidi à moins de 250°C et de préférence à moins de 230°C par un échangeur situé dans le réacteur après le lit catalytique (ou dans un échangeur juste après la sortie du réacteur), afin d'éviter que l'acroléine réagisse.

De façon optionnelle, on peut fonctionner en mode régénération en recyclant tout ou partie du flux gazeux sortant de la zone de catalyseur vers l'entrée de la zone en passant par un ventilateur et un échangeur de chaleur, de façon à ce que la chaleur générée par la régénération soit évacuée du réacteur par les gaz de régénération qui circulent à haute vitesse spatiale sur le catalyseur.

De façon optionnelle, le flux gazeux en sortie d'une zone qui fonctionne en régénération peut être, soit recyclé vers l'entrée d'une zone qui fonctionne en réaction pour diluer le flux gazeux réactionnel de glycérol, soit dirigé pour élimination vers un oxydeur thermique. De façon alternative, une partie du flux en sortie de zone fonctionnant en mode régénération est recyclée vers l'entrée d'une zone qui fonctionne en réaction, le reste étant dirigé vers un oxydeur thermique.

Dans ces différentes configurations, le flux gazeux en sortie d'une zone qui fonctionne en régénération peut aussi être mélangé avec le flux gazeux d'acroléine qui sort d'une zone qui fonctionne en réaction. Dans une configuration particulière, illustrée par exemple sur les figures 1 à 5, tous les flux gazeux sont mélangés en sortie. Ceci présente l'avantage de ne pas nécessiter de traitement du flux gazeux issu de la régénération, mais conduit à l'obtention d'un flux d'acroléine dilué dans les composés inertes (CO, CO₂, H₂O). Ce flux d'acroléine est alors soumis à différents traitements dans les étapes qui suivent celles du procédé de l'invention.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans un lit fixe ou dans un lit fluidisé, de préférence dans un lit fixe.

L'invention porte aussi sur la production d'acide acrylique à partir de glycérol comprenant une première étape de production d'un flux comprenant au moins de l'acroléine selon le procédé décrit précédemment et une étape d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique.

Il est bien entendu que ce procédé de production d'acide acrylique peut comprendre d'autres étapes préliminaires, intermédiaires ou subséquentes, pour autant qu'elles permettent l'obtention d'un grade d'acide acrylique.

On peut ainsi notamment prévoir une étape intermédiaire entre le procédé de production du flux contenant de l'acroléine et l'étape d'oxydation de l'acroléine. Cette étape intermédiaire peut être par exemple celle décrite dans la demande de brevet WO 08/087315 au nom de la Déposante, qui permet d'éliminer une partie de l'eau contenue dans le flux d'acroléine, de façon à amener ce gaz à une composition sensiblement identique à celle du procédé ex-propylène, pour alimenter la deuxième étape d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique. Par composition sensiblement identique, on entend en particulier des concentrations en acroléine, eau, oxygène et sous-produits proches. Cette étape intermédiaire consiste en une condensation partielle de l'eau et permet d'éviter une dégradation du catalyseur de 2ème étage d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique. En outre elle permet d'éliminer une partie des impuretés « lourdes » formées en même temps que l'acroléine.

L'invention concerne également une installation de production en continu d'un flux comprenant au moins de l'acroléine, ladite installation comprenant :

- une unité de conversion de glycérol en acroléine
 - une source de flux gazeux réactionnel comprenant au moins du glycérol
 - une source de flux de régénération comprenant au moins de l'oxygène
- caractérisée en ce que l'unité de conversion comprend :
- un réacteur R comprenant au moins deux zones contenant du catalyseur, chacune des zones étant utilisée alternativement comme zone de réaction et comme zone de régénération, chacune des zones étant connectée fluidiquement par un dispositif d'alimentation à la source a de flux réactionnel et à la source b de flux de régénération,
 - un système adapté sur chaque dispositif d'alimentation permettant d'alterner de façon séquentielle l'alimentation en flux de réaction ou en flux de régénération,
 - au moins un dispositif de soutirage d'un mélange gazeux c connecté fluidiquement au réacteur.
 - les zones du réacteur sont thermostatées par un système unique de fluide caloporteur.

Par « connecté fluidiquement », on veut dire qu'il y a connexion par un système de canalisations aptes à transporter un flux de matière. Ce système de connexion peut

comprendre des vannes, des stockages intermédiaires, des dérivations, des échangeurs de chaleur, des compresseurs, mais pas de réacteurs chimiques.

Chacune des zones comporte un même catalyseur de déshydratation de glycérol, de préférence sous forme d'un lit fixe. De préférence chacune des zones
5 contient une quantité de catalyseur identique et possède des capacités d'échanges thermiques identiques, les zones étant thermostatées de la même façon. Ainsi, de préférence, les zones de catalyseur sont identiques.

Selon des modes de réalisation particuliers, l'unité de conversion peut comporter un dispositif unique de soutirage de mélange gazeux, ou chacune des
10 zones du réacteur est connectée fluidiquement à un dispositif de soutirage de mélange gazeux.

L'installation peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- L'unité de conversion comprend des moyens de recyclage placés entre la sortie et
15 l'entrée de chacune des zones pour permettre le recyclage d'un flux en sortie d'une zone fonctionnant en mode régénération, soit vers l'entrée d'une zone fonctionnant en mode réaction, soit vers l'entrée de ladite zone fonctionnant en mode régénération.
- L'unité de conversion comprend des échangeurs de chaleur pour refroidir les flux gazeux d'acroléine, et/ou évacuer les calories générées par la régénération.

20

Selon un mode préféré de l'invention, l'unité de conversion comprend un réacteur multitubulaire comprenant au moins deux zones de catalyseur qui est schématisé par exemple sur les figures 6 et 7 dans le cas particulier de deux zones de catalyseur.

25 Le réacteur multitubulaire (R) comprend de nombreux tubes (10) qui contiennent le catalyseur et qui sont fixés par des plaques tubulaires (20). Du fluide caloporteur est alimenté et soutiré par les orifices (15) et sa circulation entre les tubes (10) est dirigée par les plaques (30) disposées perpendiculairement aux tubes (10) pour permettre un meilleur échange thermique. Un unique circuit de fluide caloporteur
30 thermostaté l'ensemble des zones de catalyseurs. La caractéristique du réacteur selon l'invention est la séparation des zones de catalyseurs qui est réalisée par l'installation de plaques (40) situées entre les dômes du réacteur (R) et les plaques tubulaires (20). Les alimentations des flux gazeux réactionnels a et de régénération b et les soutirages c1 et c2 sont assurés par différents orifices.

35 Le réacteur schématisé à la figure 6 peut être utilisé selon plusieurs modes. Dans un premier mode d'utilisation, les alimentations du flux gazeux réactionnel a et du flux gazeux de régénération b sont assurés alternativement par les orifices (a) et (b) et

les gaz sortant de la zone de réaction et de la zone de régénération sont soutirés par les orifices (c1) et (c2). Dans un deuxième mode d'utilisation, l'alimentation du flux gazeux réactionnel est assuré par l'orifice (c1) pendant une partie du temps et par l'orifice (c2) pendant l'autre partie du temps, et l'alimentation du flux gazeux de régénération et le soutirage des gaz de réaction sont assurés respectivement par les orifices (b) et (a) pendant une partie du temps et par les orifices (a) et (b) pendant une autre partie du temps..

Le réacteur schématisé à la figure 7 ne comprend qu'une seule plaque de séparation (40) et un seul orifice (c3). Dans un premier mode, les alimentations en flux gazeux réactionnel et en flux gazeux de régénération sont réalisées alternativement par les orifices (a) et (b) et les gaz sortant de la zone de régénération et ceux sortant de la zone de régénération sont mélangés et sortent par l'orifice (c3). Dans un deuxième mode, l'alimentation en flux gazeux réactionnel est réalisée par l'orifice (c3) et l'alimentation en flux gazeux de régénération et la sortie des gaz réactionnels sont réalisées alternativement par l'orifice (a) et par l'orifice (b). Dans ce dernier cas, le flux gazeux qui sort de la régénération est mélangé avec le gaz réactionnel entrant sur le catalyseur et contenant le glycérol. Ce réacteur peut être utilisé avec l'orifice (c3) positionné en partie haute du réacteur, ou bien avec l'orifice positionné en partie basse comme sur la figure 7.

Dans le cas d'un réacteur multitubulaire comprenant plus que 2 zones réactionnelles, on adapte le nombre de plaques de séparation et le nombre d'orifices d'alimentation et de soutirage dans les dômes des réacteurs.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs et purement illustratifs suivants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Exemple 1 (selon l'invention)

Un tube réactionnel en inox 316 litres, de diamètre 29 mm et de hauteur 1m, immergé dans un bain de sel (mélange eutectique KNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2) pourvu d'une résistance chauffante, est chargé avec 0,39 litres d'un catalyseur HPW/ TiO_2 , préparé selon l'exemple 3 de la demande de brevet WO 2011/33689. Une pompe volumétrique et 2 régulateurs de débit massique permettent d'envoyer respectivement un mélange glycérol/eau, de l'azote et de l'air dans un vaporiseur chauffé électriquement connecté au réacteur. En aval du réacteur, une vanne automatique asservie à un capteur de pression permet de maintenir la pression désirée dans le

réacteur. Le flux gazeux sortant de cette vanne peut être envoyé à des fins analytiques vers une colonne d'abattage à l'eau. L'effluent liquide ainsi collecté en pied de la colonne sur une durée de quelques minutes peut être pesé et analysé par chromatographie en phase gaz.

- 5 Le bain de sel est maintenu pendant toute la durée de l'expérience à 290°C et la pression à 1,7 bar relatif.

- 10 A l'instant $t=0$ et jusqu'à $t=24$ h, on réalise une phase de réaction en envoyant un flux continu de 780 NI/h (normaux litres par heure) d'un mélange glycérol / eau / N_2 / O_2 de ratios volumiques 4,7 / 24,0 / 69,1 / 2,2 à 240°C à l'entrée du réacteur. Le point chaud du réacteur s'élève jusqu'à 334°C après quelques minutes puis diminue ensuite pour se stabiliser vers 305-310°C.

- 15 A $t=24$ h, on débute la phase de régénération. De l'instant $t=24$ h à $t=24$ h15, on envoie un flux de 743 NI/h d'un mélange eau / N_2 / O_2 25,2 / 72,5 / 2,3. De $t=24$ h15 à $t=48$ h, on envoie un flux de 780 NI/h d'un mélange eau / N_2 / O_2 24,0 / 69,0 / 7,0. Au cours de cette période, le point chaud maximum est de 316°C.

- 20 On réitère dans les mêmes conditions un second cycle de réaction/régénération de $t=48$ h à $t=96$ h, puis un troisième cycle de réaction/régénération de $t=96$ h à $t=144$ h.

L'analyse de l'effluent liquide issu de la colonne d'absorption du flux gazeux sortant du réacteur a permis de déterminer le taux de conversion du glycérol et le rendement en acroléine, selon les formules suivantes :

- 25 Conversion du glycérol (%) = $100 - \frac{\text{nombre de moles de glycérol restantes}}{\text{nombre de moles de glycérol introduites}}$
- Rendement en acroléine (%) = $\frac{\text{nombre de moles d'acroléine produites}}{\text{nombre de moles de glycérol introduites}}$

- 30 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1

	Temps (h)	Température du réacteur (bain de sel)	Point chaud maximum	Conversion glycérol,%	Rendement acroléine,%
Réaction Cycle 1	1 h	290°C	334°C	> 99	69
	5 h			> 99	76
	23 h			97	71
Régénération Cycle 1	24-48h	290°C	316°C	-	-
Réaction Cycle 2	49 h	290°C	346°C	> 99	70
	53 h			> 99	73
	71 h			98	65
Régénération Cycle 2	72-96h	290°C	316°C	-	-
Réaction Cycle 3	97 h	290°C	345°C	> 99	69
	101 h			> 99	74
	119 h			97	65
Régénération Cycle 3	120- 144 h	290°C	316°C	-	-

Selon l'invention, le rendement en acroléine reste supérieur à 65% après 3 cycles de réaction/régénération de 48 heures.

5

Exemple 2 (comparatif)

On reproduit les conditions de l'exemple 1 entre 0 et 24 h et entre 24h et 24h15.

A t=24h15, on envoie un flux de 780 NI/h d'un mélange eau / N₂ / O₂ de proportion volumique 24,0 / 66,0 / 10,0. Très rapidement le point chaud dépasse 550°C et il y a emballement thermique.

10

Exemple 3

On reproduit les conditions de l'exemple 1 réglant la température du réacteur à 290°C à t=0 et en l'augmentant de 0,5°C par heure jusqu'à t=24h. Le rendement acroléine est de 69% à t=1h, de 75% à t = 5h et de 72% à t=23 h.

15

Exemple 4

On utilise l'installation de l'exemple 1 avec un tube de réaction de 22 mm de diamètre intérieur. On reproduit les conditions de l'exemple 1 de $t=0$ à $t=24$ h en réglant la

5 température du réacteur à 300°C .

A $t=24$ h, on débute la phase de régénération. La température est augmentée de 300°C à 315°C sur une durée de 2 heures puis on conserve cette température jusqu'à $t=46$ h puis on la rabaisse à 300°C sur une durée de 2 heures. De l'instant $t=24$ h à $t=34$ h, on envoie un flux de 156 NI/h d'un mélange eau / N_2 / O_2 de proportion

10 volumique 25,0 / 73,0 / 2,0. De $t=34$ h à $t=48$ h, on envoie un flux de 270 NI/h d'un mélange eau / N_2 / O_2 de proportion volumique 22,0 / 63,0 / 15,0. Au cours de cette période, le point chaud maximum est de 363°C .

On reproduit le cycle de réaction/régénération deux fois de plus.

Le rendement en acroléine en fin de première période de réaction ($t=23$ h) est de 70%.

15 Celui en fin de deuxième période de réaction ($t=71$ h) est de 70%, celui en fin de troisième période ($t=119$ h) est de 71%.

Exemple 5

On utilise l'installation de l'exemple 1 en utilisant comme catalyseur une zircone tungstée (10% WO_3 90% ZrO_2) de Daiichi Kigenso (référence fournisseur Z1044). On

20 reproduit les conditions de l'exemple 1 de $t=0$ à $t=24$ h mais en réglant la température du bain de sel à 300°C .

A $t=24$ h, on débute la phase de régénération. La température du bain de sel est augmentée de 300°C à 320°C sur une durée de 3 heures puis on conserve cette

25 température jusqu'à $t=46$ h puis on la rabaisse à 300°C sur une durée de 2 heures.

De l'instant $t=24$ h à $t=34$ h, on envoie un flux de 156 NI/h d'un mélange eau / N_2 / O_2 de proportion volumique 25 / 72 / 3. De $t=34$ h à $t=48$ h, on envoie un flux de 270 NI/h d'un mélange eau / N_2 / O_2 de proportion volumique 22 / 68 / 10. Au cours de cette

30 période, le point chaud maximum est de 353°C .

On reproduit le cycle de réaction/régénération une fois de plus dans les mêmes conditions.

Le rendement moyen en acroléine sur la première période de réaction (de 0 à 24 heures) est de 69%. Celui sur la deuxième période de réaction (de 48 à 72 heures) est également de 69%.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production en continu d'un flux comprenant au moins de l'acroléine,
5 comprenant les étapes suivantes :
- une étape (a) de réaction d'un flux gazeux réactionnel comprenant au moins du glycérol, au contact d'un catalyseur solide acide contenu dans une zone de réacteur maintenue à une température allant de 250°C à 350°C pour obtenir un flux converti comprenant au moins de l'acroléine,
 - 10 - une étape (b) de régénération dudit catalyseur solide avec un flux gazeux comprenant au moins de l'oxygène, caractérisé en ce que :
 - (i) l'étape (b) est réalisée à une température de régénération similaire à la température de réaction de l'étape (a), et
 - (ii) le point chaud du catalyseur durant l'étape (b) n'excède pas 100°C, de préférence
15 50°C, au-dessus de la température de la zone de réacteur contenant le catalyseur en mode régénération, et
 - (iii) l'étape (a) et l'étape (b) sont appliquées simultanément chacune sur au moins une zone de réacteur sous forme de cycles en mode réaction et en mode régénération décalés d'une zone à l'autre.
- 20
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) et l'étape (b) sont réalisées sur deux ou plusieurs zones de catalyseur placées dans au moins deux réacteurs en parallèle, chaque réacteur étant alimenté séparément.
- 25
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) et l'étape (b) sont réalisées dans un même réacteur comprenant au moins 2 zones de catalyseur, chaque zone étant alimentée séparément.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le nombre de zones de
30 catalyseur fonctionnant en mode réaction est égal au nombre de zones fonctionnant en mode régénération.
5. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le nombre de zones de catalyseur fonctionnant en mode réaction est supérieur au nombre de zones
35 fonctionnant en mode régénération.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le flux de régénération contient de l'eau.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on applique un gradient croissant de température sur le réacteur ou la zone de réacteur, ou le cas échéant sur le fluide caloporteur thermostatant le réacteur ou la zone de réacteur, tout au long de la durée de l'étape (b) compris entre 1 et 30°C entre le début et la fin de l'étape (b).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la teneur en oxygène dans le flux de régénération est inférieure à 10% volumique, de préférence inférieure à 8% volumique pendant toute la durée de l'étape (b).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la teneur en oxygène dans le flux de régénération est croissante au cours de la régénération, avec une première partie dans laquelle la teneur en oxygène est inférieure à 10% volumique, et de préférence inférieure à 8% volumique et une deuxième partie dans laquelle la teneur en oxygène est de 9 à 22% volumique.

10. Procédé de production d'acide acrylique à partir de glycérol comprenant une première étape de production en continu d'un flux comprenant au moins de l'acroléine suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes et une étape d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique.

11. Installation de production en continu d'un flux comprenant au moins de l'acroléine, ladite installation comprenant :

- une unité de conversion de glycérol en acroléine
- une source de flux gazeux réactionnel comprenant au moins du glycérol
- une source de flux de régénération comprenant au moins de l'oxygène

caractérisée en ce que l'unité de conversion comprend :

- un réacteur R comprenant au moins deux zones contenant du catalyseur, chacune des zones étant utilisée alternativement comme zone de réaction et comme zone de régénération, chacune des zones étant connectée fluidiquement par un dispositif d'alimentation à la source a de flux réactionnel et à la source b de flux de régénération,

- un système adapté sur chaque dispositif d'alimentation permettant d'alterner de façon séquentielle l'alimentation en flux de réaction ou en flux de régénération,
 - au moins un dispositif de soutirage d'un mélange gazeux c1, c2, c3, connecté fluidiquement au réacteur.
- 5 - les zones du réacteur sont thermostatées par un système unique de fluide caloporteur.

12. Installation selon la revendication 11 caractérisée en ce qu'elle comprend un dispositif unique de soutirage de mélange gazeux.

10

13. Installation selon la revendication 12 caractérisé en ce que chacune des zones du réacteur est connectée fluidiquement à un dispositif de soutirage de mélange gazeux.

15

14. Installation selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 caractérisée en ce que le réacteur R est un réacteur multitubulaire comprenant des tubes 10 fixés par des plaques tubulaires 20 et comprenant au moins une plaque 40 située entre le dôme du réacteur et les plaques tubulaires 20.

FIGURE 1

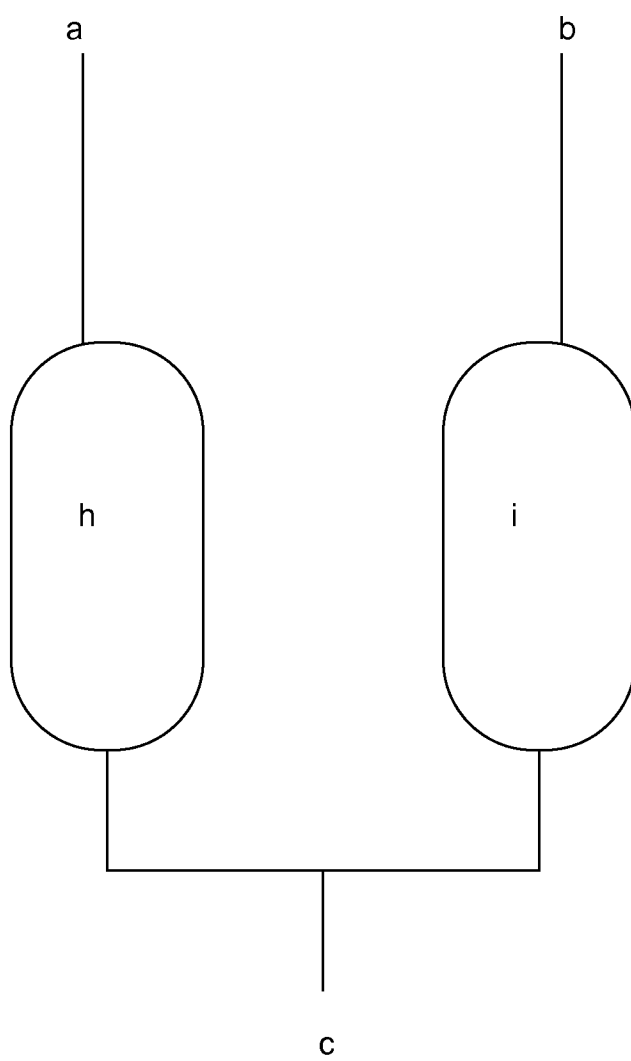


FIGURE 2

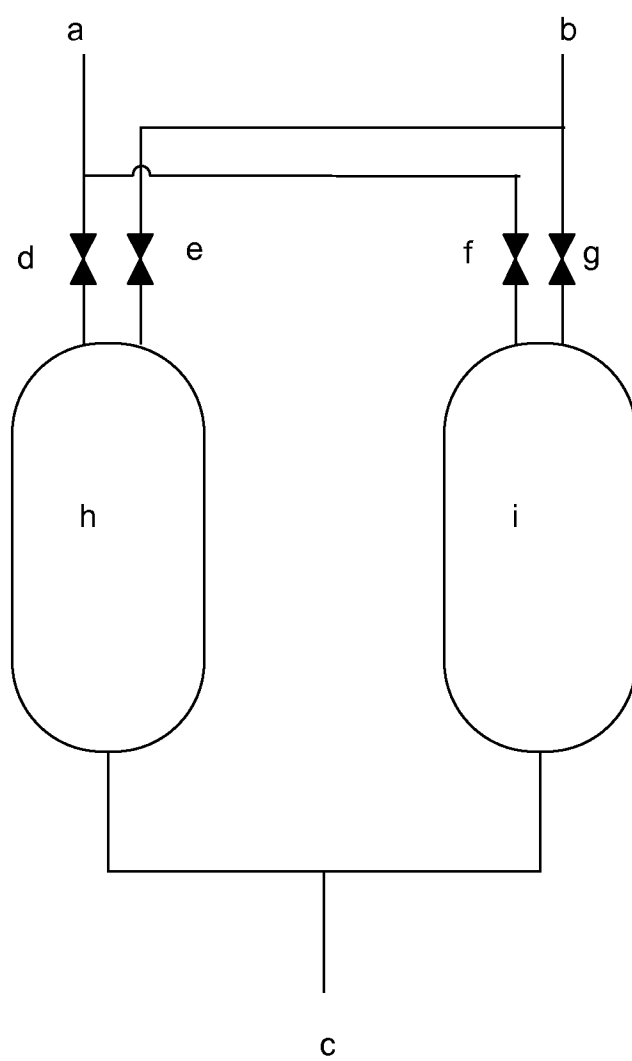


FIGURE 3

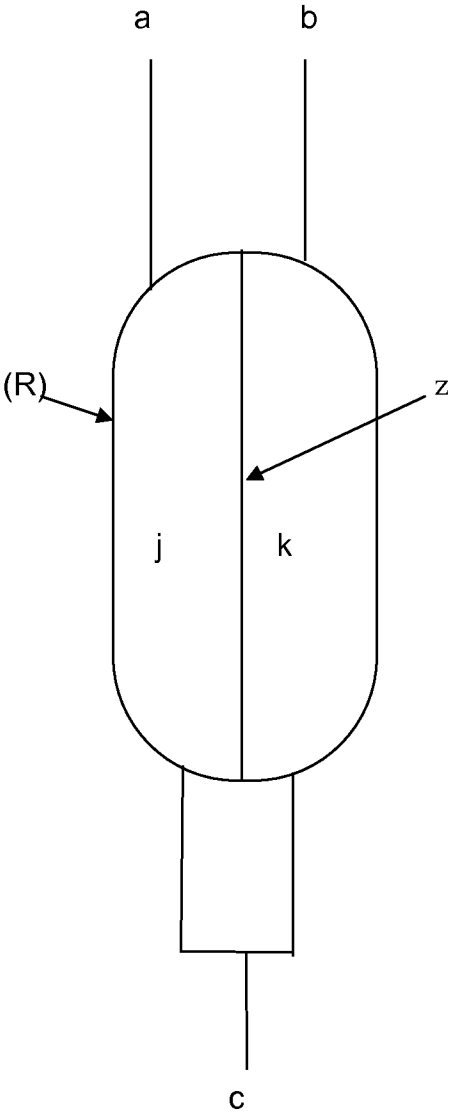


FIGURE 4

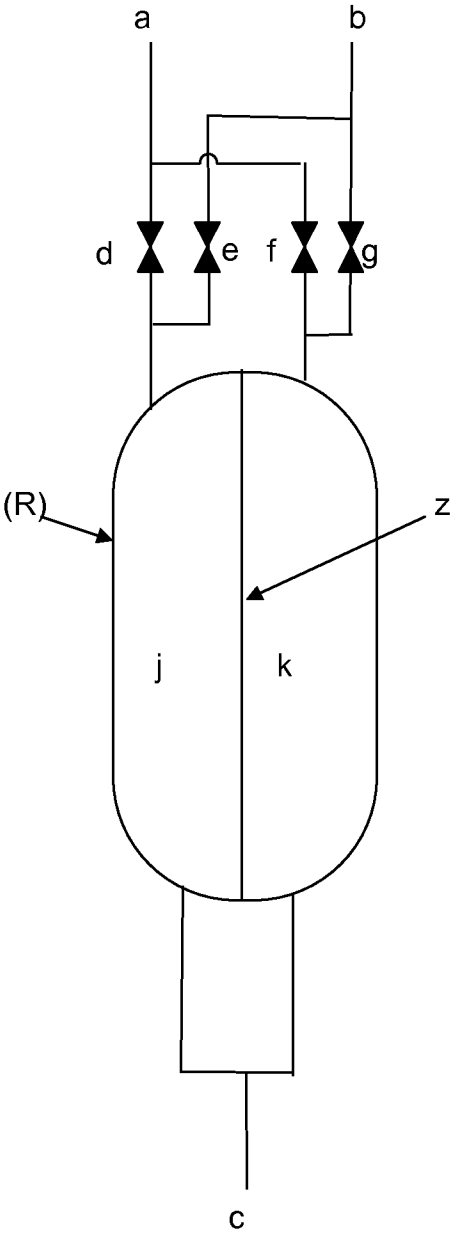


FIGURE 5

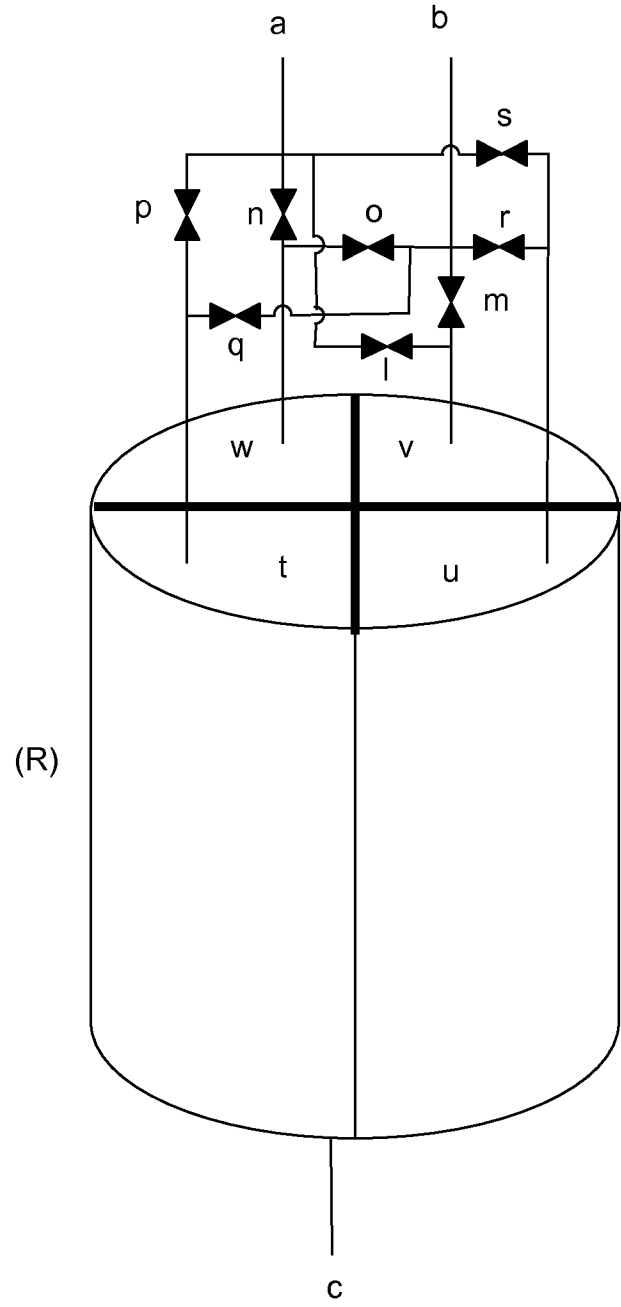


FIGURE 6

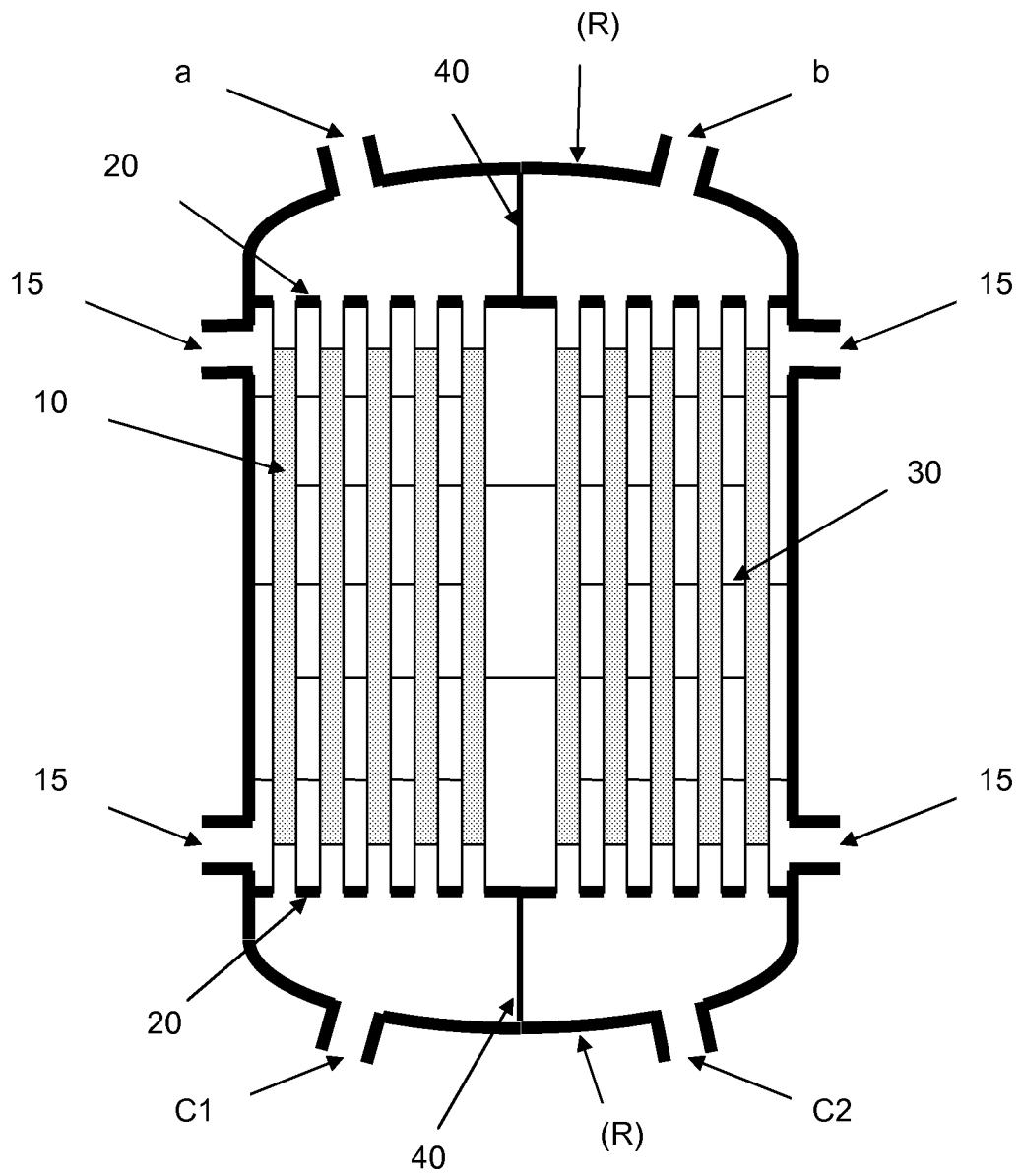
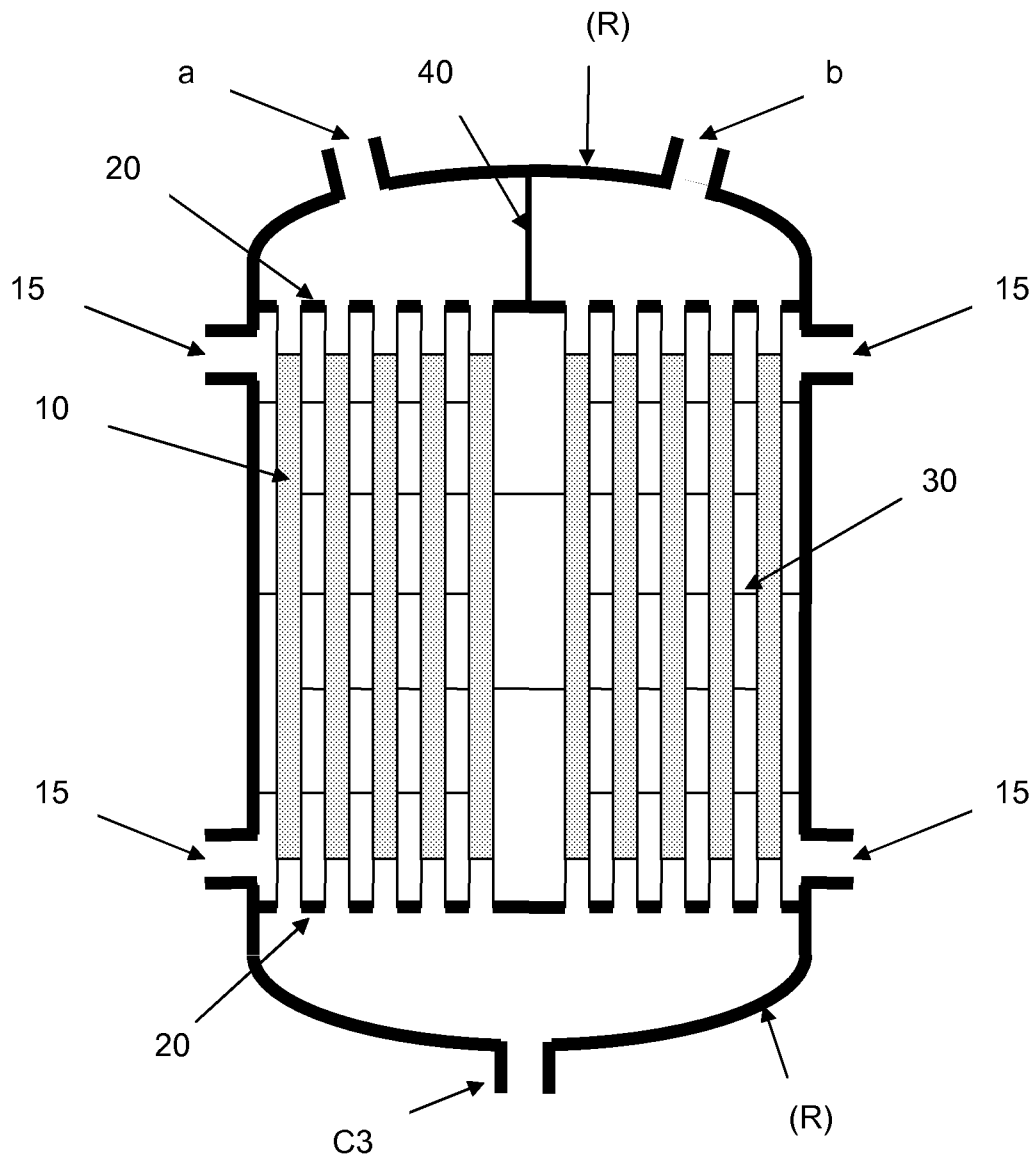


FIGURE 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C45/52 C07C47/22 B01J8/06
ADD.

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 B01J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2008 038273 A1 (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE]) 4 March 2010 (2010-03-04) cited in the application paragraphs [0017], [0033], [0041], [0035] figures 1-3 -----	1-14



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 application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2013

Date of mailing of the international search report

13/08/2013

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

Panday, Narendra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050730

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102008038273 A1	04-03-2010	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050730

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C45/52 C07C47/22 B01J8/06
ADD.

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 B01J

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 10 2008 038273 A1 (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE]) 4 mars 2010 (2010-03-04) cité dans la demande alinéas [0017], [0033], [0041], [0035] figures 1-3 -----	1-14



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

1 août 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/08/2013

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

Panday, Narendra

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050730

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102008038273 A1	04-03-2010	AUCUN	