

(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
19 avril 2018 (19.04.2018)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/069441 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 1/213 (2006.01) C07C 67/08 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01) C07C 69/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/076057

(22) Date de dépôt international :

12 octobre 2017 (12.10.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1659995 14 octobre 2016 (14.10.2016) FR

(71) Déposants : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ;
1 & 4, avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison
(FR). COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSE-

MENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12, cours Sablon, 63000
Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeurs : JACQUIN, Marc ; 0049, rue Auguste Comte,
69002 Lyon (FR). PACHECO, Nuno ; Manufacture Fran-
caise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - LA-
DOUX, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). DASTIL-
LUNG, Rejane ; 0008, imp des Cytises, 69005 Lyon
(FR). COUDERC, Sophie ; 0010, rue Edouard Nortier,
92200 Neuilly sur Seine (FR). FAUVARQUE-NUYT-
TEN, Claire ; Manufacture Francaise des Pneumatiques
Michelin, DGD/PI - F35 - LADOUX, 63040 Clermont-Fer-
rand Cedex 9 (FR).

(74) Représentant commun : IFP ENERGIES NOUVELLES
; 1 & 4, avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison
(FR).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AND PURIFYING 1,3-BUTADIENE

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE 1,3-BUTADIENE ET PURIFICATION

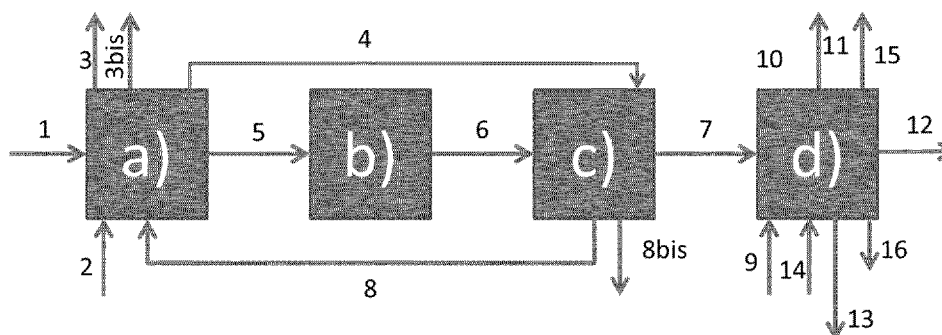


Figure 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing butadiene supplied by a butanediol feedstock, said method comprising at least: a) an esterification step comprising: a reaction section; a separation section producing a butanediol diester effluent and a carboxylic acid effluent; b) an esterification pyrolysis step; c) a separation step comprising at least: a cooling section producing a liquid pyrolysis effluent and a steam pyrolysis effluent; a gas-liquid scrubbing section supplied at the head by a fraction of the carboxylic acid obtained from the separation section of step a) and at the bottom by said steam pyrolysis effluent and producing at the head a butadiene effluent and at the bottom a scrubbing effluent; wherein a flow rich in carboxylic acid comprising at least one portion of the liquid pyrolysis effluent is recycled towards step a); and d) a separation step.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production de butanédiène alimenté par une charge butanediol, ledit procédé comprenant au moins: a) une étape d'estérification comprenant: - une section de réaction; - une section de séparation produisant un effluent diester de butanediol, un effluent eau et un effluent acide carboxylique; b) une étape de pyrolyse d'estérification; c) une étape de séparation comprenant au moins: - une section de refroidissement produisant un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur; - une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par une fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) et en fond par ledit effluent de pyrolyse vapeur et produisant en tête un effluent butadiène et en fond un effluent de lavage; dans laquelle un flux riche en acide carboxylique comprenant au moins une partie de l'effluent de pyrolyse liquide est recyclé vers l'étape a); d) une étape de séparation.

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

PROCEDE DE PRODUCTION DE 1,3-BUTADIENE ET PURIFICATION

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne la production de 1,3-butadiène à partir de butanediol.

ART ANTÉRIEUR

5 Aujourd'hui, 95% de la production de 1,3-butadiène est assurée par le vapocraquage d'hydrocarbures et l'extraction subséquente des dioléfinés au sein d'une coupe de distillation C₄ par des procédés de distillation extractive.

L'évolution du prix des matières premières conduit à opérer les unités de vapocraquage avec des charges de plus en plus légères, car moins coûteuses, entraînant la diminution de production de
10 coupe C₄, et par conséquent de 1,3-butadiène. Des procédés alternatifs de production de 1,3-butadiène doivent donc être trouvés.

Un procédé de production de 1,3-butadiène à partir de 2,3-butanediol, opéré à l'échelle pilote dans les années 1945 aux USA, est décrit dans les brevets FR 859902, US 2383205, US 2372221, et dans
15 *Industrial & Engineering Chemistry*, 37 (9), 1945, p.865 à 908. Ce procédé est constitué de deux étapes principales :

- l'estérification du 2,3-butanediol par un acide carboxylique pour former le diester correspondant ;
- la pyrolyse du diester pour produire du 1,3-butadiène et de l'acide carboxylique, ce dernier étant recyclé à l'étape d'estérification.

20 Ce procédé a été mis au point car la déshydratation directe du 2,3-butanediol conduit à la formation très majoritaire de méthyl-éthyl-cétone (MEK) qui ne peut pas être déshydratée en 1,3-butadiène. Ce procédé est particulièrement intéressant car l'étape de pyrolyse du diester de 2,3-butanediol peut être réalisée avec de très bons rendements (typiquement plus de 80% mol.), et le 1,3-butadiène obtenu est de grande pureté (typiquement environ 99% pds.).

25 Néanmoins, la pureté du butadiène ainsi obtenu, bien qu'élevée, n'est pas encore suffisante pour satisfaire les spécifications actuelles. Or, cette très grande pureté est cruciale pour l'utilisation du 1,3-butadiène dans diverses applications (chimie fine, élastomère).

La présente invention permet de remédier à ce problème de l'art antérieur. En effet, la demanderesse a découvert un enchaînement d'opérations unitaires qui permet d'éliminer les quelques impuretés
30 contenues dans le flux de 1,3-butadiène, permettant de faire passer le 1,3-butadiène produit d'une

grande pureté à une très grande pureté (i.e. aux spécifications actuelles) tout en assurant des très bons rendements d'extraction du butadiène (très peu de pertes).

OBJET ET INTÉRÊT DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de production de butadiène à partir de butanediol alimenté par une charge butanediol, ledit procédé comprenant au moins :

a) une étape d'estérification comprenant :

- une section de réaction alimentée par au moins ladite charge butanediol, un flux riche en acide carboxylique issu de l'étape c) et au moins une fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) ;

- une section de séparation séparant l'effluent issu de la section de réaction en au moins un effluent diester de butanediol, un effluent eau et un effluent acide carboxylique ;

ladite section de réaction étant mise en œuvre en présence d'un catalyseur acide, à une pression comprise entre 0,01 et 1,0 MPa et à une MMH dans la section de réaction (débit molaire de diol alimentant ladite section sur le nombre de mole de catalyseur dans ladite section) comprise entre 0,05 et 25 h⁻¹ ;

b) une étape de pyrolyse comprenant un réacteur de pyrolyse alimenté au moins par ledit effluent diester de butanediol issu de l'étape a) d'estérification, opéré à une température comprise entre 400 et 650°C de manière à produire un effluent de pyrolyse ;

c) une étape de séparation dudit effluent de pyrolyse issu de l'étape b) comprenant au moins :

- une section de refroidissement dudit effluent de pyrolyse à une température inférieure à 150°C produisant un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur ;

- une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par au moins une fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) et en fond par ledit effluent de pyrolyse vapeur et produisant en tête un effluent butadiène et en fond un effluent de lavage ;

dans laquelle un flux riche en acide carboxylique comprenant au moins une partie de l'effluent de pyrolyse liquide est recyclé vers l'étape a).

d) une étape de purification alimentée par l'effluent butadiène issu de l'étape c) afin d'amener le butadiène aux spécifications requises pour son utilisation ultérieure.

Un avantage de l'invention est de produire un 1,3-butadiène de grande pureté avec un bon rendement, sans augmenter de manière drastique les investissements et les coûts opératoires. Un autre avantage de l'invention est que les opérations unitaires de purification mises en œuvre génèrent

des effluents qui peuvent être facilement recyclés vers d'autres opérations unitaires du procédé, limitant ainsi la production de déchets par le procédé dans son ensemble.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Charge

- 5 Conformément à l'invention, le procédé est alimenté par une charge butanediol comprenant au moins 90% pds de butanediol. Par butanediol on entend tous les isomères butanediols, pris seuls ou en mélange. De manière préférée, la charge est constituée de plus de 90% pds d'un butanediol choisi dans le groupe constitué par le 2,3-butanediol, le 1,4-butanediol et leur mélange. Ladite charge butanediol peut également comprendre de l'eau.

10 Étape a) d'estérification du butanediol

Le procédé de conversion selon l'invention comprend une étape d'estérification a) comprenant

- une section de réaction alimentée par au moins ladite charge butanediol, un flux riche en acide carboxylique issu de l'étape c) et au moins une fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) ;
- 15 - une section de séparation séparant l'effluent issu de la section de réaction en au moins un effluent diester de butanediol, un effluent eau et un effluent acide carboxylique ;

ladite section de réaction étant mise en œuvre en présence d'un catalyseur acide, à une pression comprise entre 0,01 et 1,0 MPa et à une MMH dans la section de réaction (débit molaire de diol alimentant ladite section sur le nombre de mole de catalyseur dans ladite section) comprise entre 0,05 et 25 h⁻¹ ;

20

De manière préférée, l'acide carboxylique utilisé est choisi dans le groupe constitué par l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide butanoïque et l'acide benzoïque. De manière très préférée, l'acide carboxylique utilisé est l'acide acétique.

Un appoint d'acide carboxylique d'origine externe au procédé pourra avantageusement être alimenté en mélange avec le flux riche en acide carboxylique issu de l'étape c) et/ou la fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) afin de compenser les pertes en acide carboxylique dans les différentes sections du procédé selon l'invention.

25

Ladite section de réaction peut être réalisée par tout mode bien connu de l'homme du métier. Elle est mise en œuvre en présence d'un catalyseur acide, qui peut être homogène ou hétérogène. La MMH dans la section de réaction (débit molaire de diol alimentant ladite section sur le nombre de mole de catalyseur dans ladite section) est comprise entre 0,05 et 25 h⁻¹, préférentiellement entre 0,15

30

et 20 h^{-1} . Elle est opérée à une pression comprise entre 0,01 et 1,0 MPa, de manière préférée entre 0,05 et 0,2 MPa, et de manière très préférée entre 0,08 et 0,12 MPa.

Le rapport des débits molaires de butanediol et d'acide carboxylique à l'entrée de ladite section de réaction est avantageusement compris entre 2 et 6, de manière préférée entre 2 et 4, de manière très préférée entre 2 et 3,5. Le calcul de ce rapport prend en compte l'ensemble des flux alimentant ladite section de réaction.

De manière préférée, la section de réaction de l'étape d'estérification comprend une colonne de distillation réactive, dans laquelle la charge butanediol est introduite dans la partie supérieure de la colonne, et l'acide carboxylique est introduit dans la partie inférieure de la colonne.

Ladite colonne de distillation réactive produit en tête un distillat constitué principalement de l'eau produite par la réaction d'estérification et d'acide carboxylique introduit en excès, et en fond un résidu constitué principalement de diester de butanediol et éventuellement d'acide carboxylique. Cette étape de conversion est telle que la conversion de butanediol en diester de butanediol est supérieure à 95% mol., de préférence supérieure à 99% mol. Les catalyseurs utilisés pour catalyser la réaction d'estérification peuvent aussi catalyser des réactions secondaires, qui génèrent des sous-produits de déshydratation de la charge butanediol, qui sont soutirés dans le distillat de ladite colonne de distillation réactive.

Dans l'arrangement préféré où l'étape d'estérification comprend une colonne de distillation réactive, si le catalyseur acide est homogène, il est introduit dans la partie supérieure de la colonne avec la charge butanediol. Si le catalyseur est hétérogène, il est maintenu dans la colonne à distiller réactive à l'aide d'un dispositif bien connu de l'homme du métier.

La température au sein de la colonne à distiller est comprise entre la température d'ébullition de l'eau produite en tête, et celle du diester de butanediol produit en fond. Dans le cas où l'acide carboxylique utilisé est l'acide acétique, la température entre la tête et le fond de la colonne à distiller varie typiquement entre 100 et 230°C .

Ladite étape d'estérification a) comprend une section de séparation traitant l'effluent de la section de réaction, avantageusement le distillat de ladite colonne de distillation réactive, ce dernier étant constitué principalement d'eau produite par la réaction d'estérification et d'acide carboxylique introduit en excès, mais aussi des sous-produits de déshydratation de la charge butanediol. Ladite section de séparation permet de produire au moins un effluent eau qui est éliminé du procédé, et un effluent acide carboxylique qui peut être recyclé vers la section de réaction. De manière optionnelle, cette section de séparation produit également un effluent contenant principalement les sous-produits. Ces sous-produits comprennent les sous-produits de déshydratation issus de l'étape a) ainsi que,

éventuellement, les impuretés produites dans l'étape b) de pyrolyse et recyclées via le flux riche en acide carboxylique.

Ces séparations peuvent être réalisées par tout mode bien connu de l'homme du métier.

De manière préférée, dans le cas où l'acide acétique est utilisé pour réaliser l'estérification du butanediol, cette séparation est réalisée par distillation azéotropique hétérogène, en utilisant un entraîneur. De façon non limitative, cet entraîneur peut-être l'isopropyl acétate, le diethyl éther ou encore l'éthyl tertibutyl éther.

Étape b) de pyrolyse du diester de butendiol

Le procédé de conversion selon l'invention comprend une étape de pyrolyse comprenant un réacteur de pyrolyse alimenté au moins par ledit effluent diester de butanediol issu de l'étape a) d'estérification, opéré à une température comprise entre 400 et 650°C de manière à produire un effluent de pyrolyse. La réaction de pyrolyse peut être mise en œuvre en présence ou non d'un catalyseur.

La réaction de pyrolyse transforme principalement une mole de diester de butanediol en une mole de 1,3-butadiène et libère ainsi deux moles d'acide carboxylique. Par principalement, on entend que plus de 70%mol du diester de butanediol est converti en 1,3-butadiène. Préférentiellement, plus de 80%mol du diester de butanediol est converti en 1,3-butadiène. Ledit réacteur de pyrolyse, appelé aussi four de pyrolyse, est opéré à une température comprise entre 400 et 650°C, de préférence entre 500 et 650°C, avantageusement entre 550 et 600°C, de manière préférée entre 575 et 585°C. Le temps de contact optimal au sein du four de pyrolyse est fonction de la pression partielle du diester de butanediol injecté dans le four de pyrolyse. Il est typiquement de 1 seconde pour une pression partielle de diester de butanediol de 0,1 MPa, et de 7 secondes pour une pression partielle de diester de butanediol de 0,04 MPa.

Un certain nombre d'impuretés sont également générées, telles que le méthyl vinyl carbinol acétate (MVCA), le méthyl éthyl cétone énoil acétate (MEKEA) et le crotyl acétate (CA) et des sous-produits tels que le vinylcyclohexène, la méthyléthylcétone (MEK) ou la méthylacétylacétone (MAA).

Étape c) de séparation

L'étape c) de séparation est alimentée par ledit effluent de pyrolyse issu de l'étape b) et comprend au moins :

- une section de refroidissement dudit effluent de pyrolyse à une température inférieure à 150°C produisant un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur ;

- une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par une fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) et en fond par ledit effluent de pyrolyse vapeur et produisant en tête un effluent butadiène et en fond un effluent de lavage.

5 Un flux riche en acide carboxylique comprenant au moins une partie de l'effluent de pyrolyse liquide est recyclé vers l'étape a).

L'effluent de pyrolyse est refroidi rapidement à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 50°C, de manière à limiter la formation de produits de dégradation, par exemple par réaction de Diels-Alder de 1,3-butadiène sur lui-même pour former du VinylCycloHexène (VCH). Cette section de refroidissement met avantageusement en œuvre une trempe. Par trempe, on entend la
10 mise en contact de l'effluent de pyrolyse avec un liquide froid pulvérisé, appelé liquide de trempe. L'effluent gaz issu de cette mise en contact constitue l'effluent de pyrolyse vapeur tandis que l'effluent liquide issu de cette mise en contact constitue l'effluent de pyrolyse liquide.

Avantageusement, ledit liquide de trempe est au moins une fraction dudit effluent de pyrolyse liquide, préalablement refroidi avant d'être réintroduit dans la section de refroidissement. De manière
15 préférée, cette fraction dudit effluent de pyrolyse liquide est refroidie en dessous de 50°C, de manière préférée en dessous de 40°C.

Dans une variante de l'invention, ladite section de refroidissement est mise en œuvre dans une tour de trempe dans laquelle un premier liquide de trempe, comprenant au moins une fraction dudit effluent de pyrolyse liquide préalablement refroidi, est introduit à une position intermédiaire au sein de
20 la tour de trempe. Un second liquide de trempe, constitué d'au moins une fraction de l'effluent de lavage issu de la section de lavage est introduit à une position située au-dessus, selon un axe vertical, dudit premier liquide de trempe.

De manière préférée, les deux liquides de trempe sont refroidis en dessous de 50°C, de manière préférée en dessous de 40°C.

25 Ledit effluent de pyrolyse vapeur comprend plus de 80% poids, de préférence plus de 90% poids de 1,3-butadiène (sans considérer l'éventuel diluant inerte utilisé pour abaisser la pression partielle de diester de butanediol au sein du four de pyrolyse). Ledit effluent de pyrolyse vapeur peut également contenir des composés organiques légers générés à l'étape de pyrolyse où lors du refroidissement de l'effluent.

30 Ledit effluent de pyrolyse vapeur alimente en fond section de lavage gaz-liquide, avantageusement une colonne de lavage gaz-liquide, qui est alimentée en tête par une fraction de l'effluent acide carboxylique produit au sein de la section de séparation de l'étape a). Le lavage avec un effluent acide carboxylique permet d'abattre les impuretés avec une efficacité surprenante, tout en utilisant un

flux interne au procédé. L'utilisation d'un flux interne au procédé permet également de minimiser les pertes, le recyclage des effluents de lavage évitant de purger des composés de valeurs, tels que le butadiène. Ladite colonne de lavage gaz-liquide produit en tête un effluent butadiène qui alimente l'étape d) de purification, et en fond un effluent de lavage. Le flux riche en acide carboxylique recyclé vers l'étape a) comprend avantageusement, outre au moins une partie de l'effluent de pyrolyse liquide, au moins une fraction dudit effluent de lavage. Une fraction de cet effluent de lavage, qui peut contenir du butadiène, alimente avantageusement la section de refroidissement de ladite étape c) en tant que liquide de trempe.

Avantageusement, ledit effluent de pyrolyse vapeur peut être comprimé et/ou refroidi avant d'être introduit dans ladite section de lavage gaz-liquide, afin d'améliorer l'efficacité du lavage gaz-liquide.

Ledit effluent de pyrolyse liquide issu de la section de refroidissement de l'étape c) est composé majoritairement d'acide carboxylique. Par majoritairement, on entend au moins 50% poids, et de préférence au moins 70% poids. Il peut également comprendre d'autres composés organiques, comme par exemple du diester de butanediol non converti, des intermédiaires de pyrolyse (c'est-à-dire des molécules de diester de butanediol ayant perdu un fragment acide carboxylique sur les deux nécessaires à la formation du 1,3-butadiène), et d'éventuels sous-produits.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le flux riche en acide carboxylique comprend l'effluent de pyrolyse liquide non purifié, c'est-à-dire sans aucune purification intermédiaire, compte tenu de sa grande pureté en acide carboxylique.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le flux riche en acide carboxylique comprend au moins une fraction de l'effluent de pyrolyse liquide purifié. C'est-à-dire que cette fraction subit au moins une étape de purification, une fraction des sous-produits générés dans l'étape de pyrolyse pouvant ainsi être éliminée. Cette purification peut être réalisée par toutes techniques connues de l'homme du métier. On peut citer de manière non limitative la distillation, la distillation avec changement de pression, la distillation azéotropique hétérogène avec l'ajout d'un entraîneur, ou encore l'adsorption sur un solide. La technique mise en œuvre dépend fortement de la charge butanediol utilisée. En effet, les sous-produits liquides générés à l'étape de pyrolyse sont fortement dépendants de l'isomère de diester de butanediol alimenté dans l'étape de pyrolyse.

Dans ce mode de réalisation, on utilise avantageusement une fraction de l'effluent liquide de pyrolyse purifié pour alimenter la section de refroidissement en tant que liquide de trempe, comme discuté plus haut. Cette mise en œuvre permet de réduire la teneur en impuretés au sein de section de refroidissement, et ainsi obtenir un effluent de pyrolyse vapeur de plus grande pureté.

Etape d) de purification

Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de purification alimentée par l'effluent butadiène issu de l'étape c) afin d'amener le butadiène aux spécifications requises pour son utilisation ultérieure. Ces spécifications dépendent de l'utilisation envisagée et sont connues de l'Homme du métier.

5 Ladite étape de purification comprend au moins :

- une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par un effluent riche en eau, et en fond par l'effluent butadiène issu de l'étape c) et produisant un effluent butadiène hydraté, et en fond un effluent de lavage aqueux ;
- une section de purification finale de l'effluent butadiène hydraté permettant d'éliminer l'eau, les butènes et les produits plus légers (exemple, hydrogène, méthane, éthane, ...) .

10

L'étape c) de séparation selon l'invention permet d'obtenir un effluent butadiène particulièrement simple à purifier du fait de l'abattement des impuretés dans la section de lavage gaz-liquide avec une efficacité surprenante. Ainsi, la purification de l'effluent butadiène peut être faite avec les technologies connues de l'Homme du métier pour amener le butadiène aux spécifications requises pour son utilisation ultérieure.

15

Ledit effluent butadiène issu de l'étape c) est très riche en 1,3-butadiène (c'est à dire plus de 90% pds) mais peut contenir des sous-produits gazeux générés dans l'étape de pyrolyse (dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, hydrogène, méthane, éthane,...) et de l'acide carboxylique.

Ledit effluent riche en eau alimentant ladite section de lavage gaz-liquide peut provenir de la section de séparation de l'étape a), mais est préférentiellement un flux d'eau externe au procédé.

20

Ledit effluent de lavage aqueux issu de ladite section de lavage gaz-liquide de l'étape d) peut avantageusement être recyclé vers ladite section de séparation de l'étape a), afin de limiter les pertes en acide carboxylique au sein du procédé, ou bien être éliminé du procédé.

Ledit effluent butadiène issu de l'étape c) peut avantageusement être comprimé et/ou refroidi avant d'être introduit dans ladite section de lavage gaz-liquide de l'étape d), afin d'améliorer l'efficacité du lavage.

25

Ladite section de purification finale de l'étape d) peut être mise en œuvre par :

- l'enchaînement d'une section de séchage, d'une distillation cryogénique et d'une séparation du type extraction liquide/liquide avec mise en œuvre d'un solvant ;
- une section de séchage suivi d'une étape de distillation extractive (avec éventuellement une distillation cryogénique intermédiaire) ;

30

- une distillation extractive dans le cas où le solvant mis en œuvre tolère la présence d'eau (avec éventuellement une distillation cryogénique intermédiaire).

La section de séchage peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier. De manière non limitative, l'effluent butadiène hydraté peut être séché par distillation azéotropique ou bien par passage sur un adsorbant. La section de séchage produit un effluent aqueux qui est éliminé du procédé, et un effluent butadiène sec.

Ladite section de distillation cryogénique produit en tête un effluent de gaz incondensables, comprenant principalement les composés dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, hydrogène, méthane, éthane, propylène...), et en fond un effluent butadiène purifié.

Ladite séparation du type extraction liquide/liquide est alimentée par l'effluent butadiène purifié issu de la distillation cryogénique dans une zone intermédiaire d'une première colonne d'extraction liquide-liquide, dans laquelle un flux de solvant polaire, préférentiellement du DMSO, est alimenté en tête. En fond, un solvant hydrocarbure saturé, préférentiellement du pentane ou du cyclohexane, est alimenté. Les débits ainsi que le ratio des débits de solvant polaire sur solvant hydrocarbure sont réglés de telle sorte que l'essentiel des butènes vont être entraînés par le solvant hydrocarbure et l'essentiel du butadiène être entraîné par le solvant polaire.

Le mélange butènes/hydrocarbure obtenu en tête de la première colonne d'extraction est ensuite traité dans une première colonne à distiller afin d'obtenir en tête un effluent butènes, et en fond le solvant hydrocarbure qui peut être recyclé.

Le mélange butadiène/solvant polaire alimente ensuite la tête d'une deuxième colonne d'extraction liquide/liquide dans laquelle le butadiène est extrait du solvant polaire par mise en contact directe avec une quantité de solvant hydrocarbure plus importante que dans la première colonne d'extraction liquide-liquide, qui est introduite en fond de ladite deuxième colonne d'extraction liquide-liquide.

Le mélange butadiène/hydrocarbure obtenu en tête de la deuxième colonne d'extraction liquide-liquide est ensuite traité dans une deuxième colonne à distiller afin d'obtenir en tête un effluent butadiène purifié, et en fond le solvant hydrocarbure qui peut être recyclé.

De manière préférée, les colonnes d'extraction liquide-liquide sont opérées à une pression comprise entre 0,1 et 1 MPa, et une température comprise entre 20 et 60°C.

Dans une configuration préférentielle, ladite section de purification finale de l'étape d) comprend une distillation extractive alimentée directement par ledit effluent butadiène sec, ou hydraté si le solvant le permet, et produisant un effluent gazeux contenant les gaz incondensables et les impuretés en C₄ type butènes, et un effluent butadiène purifié. La distillation extractive peut être réalisée de manière

non limitative avec un solvant polaire, miscible en phase liquide avec le mélange traité dans les conditions opératoires du procédé et non volatil ou peu volatil par rapport aux produits traités, avantageusement avec de la N-méthyl-pyrrolidone, du diméthyl-formamide ou de l'acétonitrile.

5 Les différentes sections de traitement et de purification du butadiène mises en œuvre dans ladite étape d) peuvent bien évidemment également co-traiter tout flux comprenant du butadiène éventuellement produits par d'autres procédés situés à proximité du procédé selon l'invention.

Description des figures

La figure 1 présente une vue schématique d'un arrangement du procédé selon l'invention.

10 La charge butanediol (1) subit une première étape d'estérification a) avec un flux riche en acide carboxylique (8) et un appoint d'acide carboxylique (2), pour produire d'une part un effluent diester de butanediol (5), et d'autre part un effluent eau (3) et un effluent sous-produits (3bis) qui sont éliminées du procédé. Un effluent acide carboxylique (4) qui alimente l'étape c) de séparation est également produit.

15 L'effluent diester de butanediol (5) alimente une étape de pyrolyse b) qui produit un effluent de pyrolyse (6) alimentant une étape de séparation c).

L'étape de séparation c) est alimentée par une fraction de l'effluent acide carboxylique produit par la section de séparation de l'étape a) et par l'effluent de pyrolyse issu de l'étape b). La fraction résiduelle de l'effluent acide carboxylique produit par la section de séparation de l'étape a) alimente la section de réaction de ladite étape a) (non représentée). L'étape c) de séparation produit un effluent riche en
20 acide carboxylique (8) qui est recyclé vers l'étape d'estérification a), un effluent butadiène (7) qui alimente une étape d) de purification, et un effluent sous-produits (8bis) qui est éliminé du procédé.

L'étape d) de purification est alimentée par un effluent riche en eau (9), par l'effluent butadiène (7) issu de l'étape c) de séparation et éventuellement par un appoint de solvant (14). L'étape d) produit un effluent de lavage aqueux (10) qui est avantageusement recyclé vers la section de séparation de
25 l'étape a), un effluent aqueux (13) qui est éliminé du procédé, un effluent de gaz incondensables (11), un soutirage de solvant à purifier (15) et éventuellement un effluent d'impuretés liquides (16) qui sont éliminés du procédé. L'étape d) produit ainsi un butadiène purifié (12).

Durant l'étape b) de pyrolyse, une faible fraction de l'acide carboxylique peut être craquée. Les produits de craquage sont éliminés de l'étape d) dans l'effluent de gaz incondensables (11). L'appoint
30 d'acide carboxylique (2), optionnel et préférentiel, introduit à l'étape a) compense les pertes en acide carboxylique à l'étape b).

La figure 2 présente un arrangement de l'étape c) selon l'invention. Les numérotations sont identiques entre les figures 1 et 2.

Un effluent de pyrolyse (6) est introduit en fond d'une tour de trempe (C1). Cette tour de trempe est alimentée par deux liquides de trempe distincts, numérotés (41) et (64). L'alimentation du liquide de trempe (41) est à une position supérieure à celle du liquide de trempe (64). Cette tour de trempe produit un effluent de pyrolyse vapeur (61) qui alimente une colonne de lavage gaz-liquide (C2) et un effluent de pyrolyse liquide (62) qui alimente une section optionnelle de purification (X). Cette section de purification (X) produit un effluent sous-produits (8bis) qui est éliminé du procédé, et un effluent de pyrolyse liquide purifié (63) dont une fraction (64) est refroidie avant d'être recyclée vers la tour de trempe (C1). L'autre fraction de l'effluent de pyrolyse liquide purifié constitue le flux riche en acide carboxylique (8) qui est recyclé à l'étape a) du procédé.

L'effluent de pyrolyse vapeur (61) est introduit en fond de la colonne de lavage gaz-liquide (C2), qui est alimentée en tête par une fraction de l'effluent acide carboxylique (4) produit par la section de séparation de l'étape a) du procédé. Ladite colonne de lavage gaz-liquide (C2) produit en tête un effluent butadiène (7) qui alimente l'étape d) de purification du butadiène, et en fond un effluent liquide (41) qui est refroidi avant d'être renvoyé en tête de la tour de trempe (C1).

La figure 3 présente un arrangement particulier de l'étape d) selon une variante de l'invention. Les numérotations sont identiques entre les figures 1, 2 et 3.

L'effluent butadiène (7) issu de l'étape c) est introduit en fond d'une colonne de lavage gaz-liquide (D1), qui est alimentée par un effluent riche en eau (9) externe au procédé ou venant de la section de séparation a) (3). La colonne de lavage gaz-liquide (D1) produit en fond un effluent de lavage aqueux (10) qui est avantageusement recyclé vers la section de séparation de l'étape a) et un effluent butadiène hydraté (71) qui alimente une section de distillation extractive, composée d'une première colonne de distillation extractive (D2), alimentée également par du solvant recyclé (72) et un appoint de solvant (14).

Cette colonne (D2) produit en tête un effluent de gaz incondensables (11) qui est éliminé du procédé et en fond un effluent butadiène purifié (73). Cet effluent alimente une colonne de distillation (D3) qui permet de récupérer en fond le solvant (72) recyclé vers la colonne (D2) et en tête le butadiène purifié sans solvant (74). Un soutirage du solvant est possible par le flux (15). Une dernière colonne de distillation (D4) permet d'éliminer du procédé les éventuelles traces d'impuretés lourdes en séparant le butadiène purifié sans solvant (74) en un butadiène purifié (12) aux spécifications requises soutiré en tête et un effluent d'impuretés lourdes (16) soutiré en fond.

EXEMPLE

Cet exemple montre que l'enchaînement des étapes d'estérification, de pyrolyse, de séparation et de purification, avec d'une part le recyclage de l'effluent de pyrolyse liquide vers l'étape d'estérification et vers l'étape de séparation du butadiène et d'autre part le recyclage de l'effluent acide carboxylique vers les étapes de purification du butadiène, conduit à la production de 150 kt/an de 1,3-butadiène à plus de 99,9 % poids de pureté et à de très faibles pertes de réactifs (durée de fonctionnement de 8000 h par an). Il y a ainsi synergie entre l'enchaînement estérification/pyrolyse et le recyclage de l'effluent liquide de pyrolyse et l'enchaînement d'étapes de séparations et de purification alimenté par l'effluent de pyrolyse.

- 10 L'exemple suivant est basé sur des simulations procédés prenant en compte les recyclages des flux, et intégrant des données thermodynamiques calées sur des points de la littérature et expérimentaux (données d'équilibre liquide-vapeur binaires). Dans chacun des exemples, le débit de charge est ajusté de manière à obtenir une production annuelle de 150 kt/an d'un butadiène ayant une pureté comprise entre 99,5 et 100% poids (en adéquation avec l'utilisation actuelle du produit), avec une
- 15 durée de fonctionnement annuelle du procédé de 8000 h.

Le rendement global du procédé simulé est de 48,9 % exprimé en tonne de butadiène par tonne de 2,3-butanediol pour un rendement théorique de la réaction de 60%. Son efficacité, soit le rapport du rendement global sur le rendement théorique, est donc de 81,6 %. La coupe butadiène en sortie du procédé simulé est à 99,98 % poids de butadiène.

20 **Etape a) d'estérification**

- Une charge butanediol constituée de 2,3-butanediol, et un flux riche en acide acétique (88,5 % poids) alimentent une étape d'estérification par distillation réactive (ratio molaire de 3) pour produire un effluent diester de butanediol comprenant le diacétate de 2,3-butanediol et un distillat acide carboxylique. Le flux riche en acide acétique est issu d'une part de l'étape de séparation c) (recycle de l'effluent de pyrolyse liquide) et d'autre part de la colonne de séparation eau/acide acétique par
- 25 distillation hétéroazéotropique qui permet d'éliminer les sous-produits formés par déshydratation, les impuretés organiques, l'eau produite par la réaction et l'acide acétique.

- Ce distillat acide carboxylique issu de la distillation réactive contient 52,6 % poids d'acide carboxylique, 30,4 % poids d'eau et 16,9 % d'impuretés. Il alimente une colonne de distillation comportant 25 plateaux théoriques et permettant d'éliminer en tête 100 % des impuretés formés par déshydratation. Le résidu de la colonne, composé de 64,1 % poids d'acide acétique et 35,9 % poids d'eau alimente, avec l'effluent de lavage aqueux issu de la colonne de lavage gaz-liquide de la section c) la colonne de séparation acide acétique / eau par distillation hétéroazéotropique avec entraîneur hétérogène.
- 30

Le flux eau en sortie de cette colonne est utilisé en partie pour le lavage gaz-liquide de l'effluent butadiène de la section c). Le flux acide acétique en fond est dirigé vers la colonne de lavage à l'acide acétique et vers la section de distillation réactive.

Etape b) de pyrolyse

- 5 L'effluent diester de butanediol issu de l'étape a) d'estérification est préchauffée de 235°C à 400°C puis introduite dans un four de pyrolyse fonctionnant à 595°C et 0,11 MPa. Le taux de conversion du diester est de 99,4 % avec une sélectivité du butadiène par rapport au diester de 81,7 % molaire.

Etape c) de séparation

- 10 L'effluent de pyrolyse subit dans un premier temps un refroidissement de 595°C à 170°C dans une colonne de trempe, ce refroidissement rapide permettant d'éviter la polymérisation du butadiène, et de stopper par conséquent les réactions de pyrolyse. A l'issue de ce refroidissement, on récupère un effluent de pyrolyse vapeur et un effluent de pyrolyse liquide. Ce refroidissement est réalisé par trempe avec une fraction de l'effluent de pyrolyse liquide préalablement refroidi à une température de 35°C.

- 15 La composition de l'effluent de pyrolyse liquide est indiquée dans le tableau 1.

	% massique	% molaire
AA	83,44 %	90,76 %
MVCA	6,73 %	3,85 %
MEKEA	2,03 %	1,16 %
CA	3,88 %	2,22 %
MAA	2,03 %	1,16 %

Tableau 1 : Composition massique et molaire de l'effluent de pyrolyse liquide. AA=acide acétique, MVCA=méthyl vinyl carbinol acétate, MEKEA=méthyl éthyl cétone énon acétate, CA=crotyl acétate, MAA=méthylacétylacétone.

- 20 Une fraction (environ 66%) de l'effluent de pyrolyse liquide est utilisée pour la trempe de l'effluent de pyrolyse. La fraction restante est envoyée vers une colonne d'adsorption avant d'être recyclé vers la section d'estérification en tant que flux riche en acide carboxylique.

- 25 La tête de la colonne de trempe, appelée effluent de pyrolyse vapeur et composée principalement de butadiène (92,2 % poids), méthane (1,8 % poids), CO₂ (5 % poids) et de quelques impuretés oxygénées, est comprimée jusqu'à 0,3 MPa, ce qui permet d'augmenter la température de ce flux à 53°C. Ce flux alimente ensuite une colonne de lavage à l'acide acétique comportant 5 plateaux

théoriques. L'acide acétique utilisé est issu du fond de la colonne de séparation eau/acide acétique par distillation hétéroazéotropique. Sa composition est donc de 99,99 % poids d'acide acétique et 0,01 % poids de diester. Ce lavage permet d'éliminer plus de 97 % des composés organiques entraîné dans l'effluent de pyrolyse vapeur, soit 125 kg/h d'impuretés telles que les intermédiaires de pyrolyse et sous-produits formés lors de l'étape de pyrolyse. Le fond de la colonne contient du butadiène (7,2 % poids), qui est donc recyclé vers la colonne de trempe. La perte en 1,3-butadiène est négligeable dans cette étape de séparation. On soutire en tête de colonne un effluent butadiène.

Etape d) de purification

L'effluent butadiène, issu de la colonne de lavage à l'acide acétique et composé de 90,4 % poids de butadiène, est lavé à l'eau dans une colonne de lavage gaz-liquide à l'eau comportant 10 plateaux théoriques, afin d'éliminer les 3 % poids d'acide acétique restant. L'effluent riche en eau utilisé pour le lavage provient de l'étape de séparation par distillation hétéroazéotropique de l'acide acétique et de l'eau. L'effluent de lavage aqueux soutiré en fond de colonne, composé principalement d'acide acétique (43 % poids) et d'eau (55 % poids) est recyclé vers la colonne de séparation par distillation hétéroazéotropique acide acétique/eau afin de minimiser l'appoint en acide acétique au niveau de la section d'estérification du butanediol.

La tête de la colonne riche en butadiène à 92.1 % est séchée sur tamis et purifiée par les méthodes de distillation extractive pour conduire à une coupe butadiène d'une pureté de 99,9 %.

Bilan des pertes en butadiène

A la sortie du four de pyrolyse, la succession d'étapes de séparation mises en œuvre afin de purifier le butadiène des composés oxygénés et récupérer l'acide acétique pour son recyclage conduit à un taux de récupération du butadiène de 99,98 %. Les pertes de butadiène sont relevées dans les flux suivants et représentent moins de 1 % de la production de butadiène finale :

Flux sortants	Perte en butadiène (kg/h)
Fond de colonne de lavage gaz-liquide à l'eau (étape d)	8,62
Purification par distillation extractive (étape d)	168,7
TOTAL	177,4

Bilan des pertes en acide acétique

Un appoint en acide acétique est nécessaire pour la réaction d'estérification en raison des pertes réactionnelles en acide acétique. La perte en acide acétique (hors pertes réactionnelles) relevée dans le flux éliminant les composés organiques type MEK, CA et MVCA reste négligeable (0,8 kg/h).

Les pertes en acide acétique au niveau du four de pyrolyse proviennent des réactions parasites. La MEK elle-même n'est pas une perte en acide acétique puisque le MEKEA relargue un deuxième acide acétique en se transformant en MEK. L'acide acétique se transforme aussi en CO₂ et CH₄ que l'on retrouve en tête de la section de purification du butadiène par distillation cryogénique ou distillation extractive. Au total la perte réactionnelle en acide acétique est de 5 355 kg/h.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de butadiène à partir de butanediol alimenté par une charge butanediol, ledit procédé comprenant au moins :

a) une étape d'estérification comprenant :

- 5
- une section de réaction alimentée par au moins ladite charge butanediol, un flux riche en acide carboxylique issu de l'étape c) et au moins une fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) ;
 - une section de séparation séparant l'effluent issu de la section de réaction en au moins un effluent diester de butanediol, un effluent eau et un effluent acide carboxylique ;

10 ladite section de réaction étant mise en œuvre en présence d'un catalyseur acide, à une pression comprise entre 0,01 et 1,0 MPa et à une MMH dans la section de réaction (débit molaire de diol alimentant ladite section sur le nombre de mole de catalyseur dans ladite section) comprise entre 0,05 et 25 h⁻¹ ;

15 b) une étape de pyrolyse comprenant un réacteur de pyrolyse alimenté au moins par ledit effluent diester de butanediol issu de l'étape a) d'estérification, opéré à une température comprise entre 400 et 650°C de manière à produire un effluent de pyrolyse ;

c) une étape de séparation dudit effluent de pyrolyse issu de l'étape b) comprenant au moins :

- 20
- une section de refroidissement dudit effluent de pyrolyse à une température inférieure à 150°C produisant un effluent de pyrolyse liquide et un effluent de pyrolyse vapeur ;
 - une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par au moins une fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a) et en fond par ledit effluent de pyrolyse vapeur et produisant en tête un effluent butadiène et en fond un effluent de lavage ;

25 dans laquelle un flux riche en acide carboxylique comprenant au moins une partie de l'effluent de pyrolyse liquide est recyclé vers l'étape a) ;

d) une étape de purification alimentée par l'effluent butadiène issu de l'étape c) comprenant au moins :

- 30
- une section de lavage gaz-liquide alimentée en tête par un effluent riche en eau, et en fond par l'effluent butadiène issu de l'étape c) et produisant un effluent butadiène hydraté, et en fond un effluent de lavage aqueux ;
 - une section de purification finale de l'effluent butadiène hydraté permettant d'éliminer l'eau, les butènes et les produits plus légers.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite charge butanediol comprend au moins 90% pds d'un butanediol choisi dans le groupe constitué par le 2,3-butanediol, le 1,4-butanediol et leur mélange.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'acide carboxylique utilisé est choisi dans le groupe constitué par l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide butanoïque et l'acide benzoïque.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rapport des débits molaires de butanediol et d'acide carboxylique à l'entrée de ladite section de réaction de ladite étape a) est avantageusement compris entre 2 et 6.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'acide carboxylique utilisé est l'acide acétique.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel ladite section de séparation de ladite étape a) est réalisée par distillation azéotropique hétérogène, en utilisant un entraîneur.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ladite section de refroidissement de ladite étape c) met en œuvre une trempe, le liquide de trempe étant au moins une fraction dudit effluent de pyrolyse liquide, préalablement refroidi.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ladite section de refroidissement de ladite étape c) met en œuvre une trempe, le liquide de trempe étant au moins une fraction dudit effluent de lavage issu de ladite section de lavage de ladite étape c).
9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8 dans lequel ladite section de refroidissement de ladite étape c) est mise en œuvre dans une tour de trempe dans laquelle un premier liquide de trempe, comprenant une fraction dudit effluent de pyrolyse liquide préalablement refroidi, est introduit à une position intermédiaire au sein de la tour de trempe, et un second liquide de trempe, constitué de l'effluent de lavage issu de la section de lavage de ladite étape c) est introduit à une position située au-dessus, selon un axe vertical, dudit premier liquide de trempe.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit flux riche en acide carboxylique recyclé vers l'étape a) comprend, outre au moins une partie de l'effluent de pyrolyse liquide, au moins une fraction dudit effluent de lavage issu de la section de lavage de ladite étape c).
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit flux riche en acide carboxylique comprend au moins une fraction de l'effluent de pyrolyse liquide purifié.

12. Procédé selon les revendications 7 et 11 dans lequel une fraction de l'effluent liquide de pyrolyse purifié est utilisée pour alimenter la section de refroidissement de ladite étape c) en tant que liquide de trempe.
- 5 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ledit flux riche en acide carboxylique comprend l'effluent de pyrolyse liquide non purifié.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un appoint d'acide carboxylique d'origine externe au procédé est alimenté en mélange avec le flux riche en acide carboxylique issu de l'étape c) et/ou la fraction de l'effluent acide carboxylique issu de la section de séparation de l'étape a).
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent riche en eau alimentant la section de lavage gaz-liquide de ladite étape d) comprend l'effluent eau issu de la section de séparation de ladite étape a).

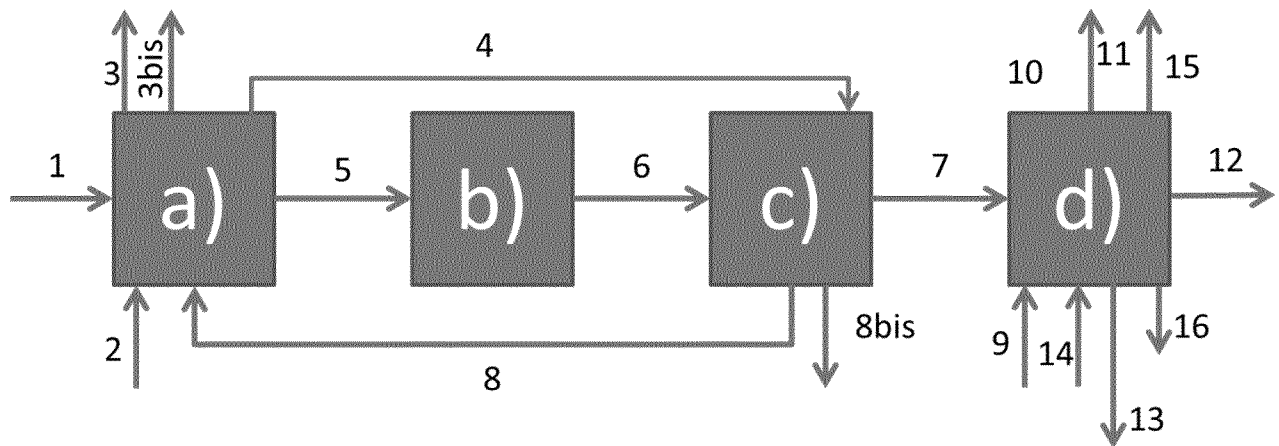


Figure 1

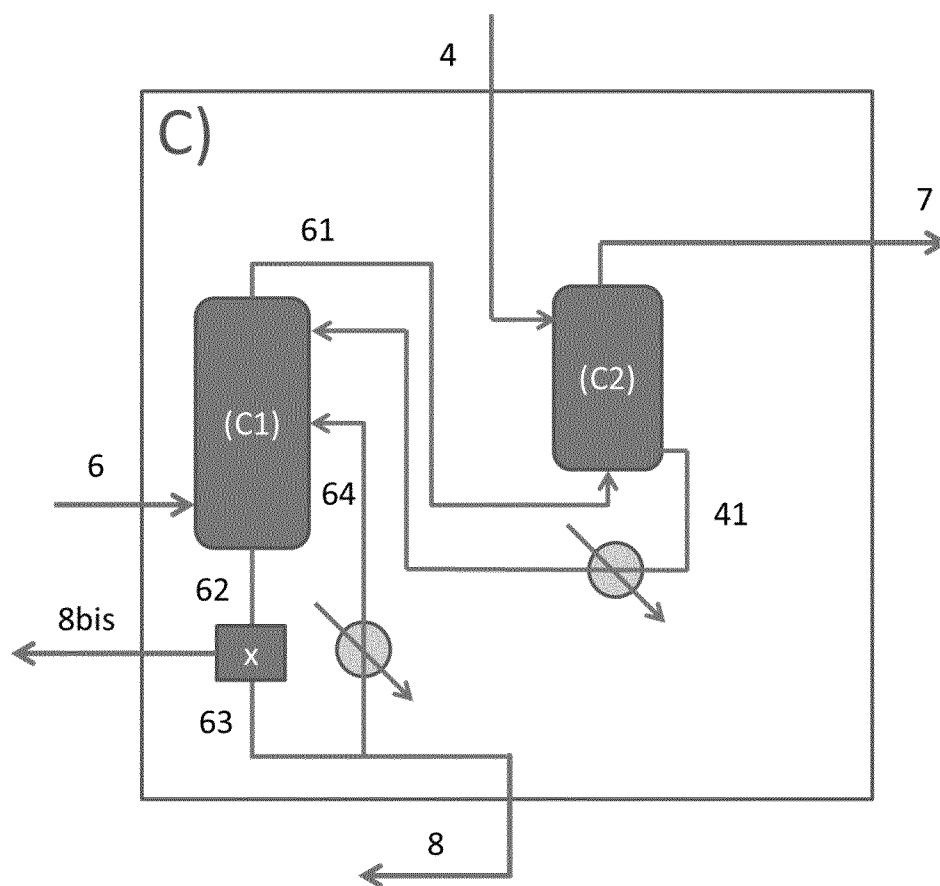


Figure 2

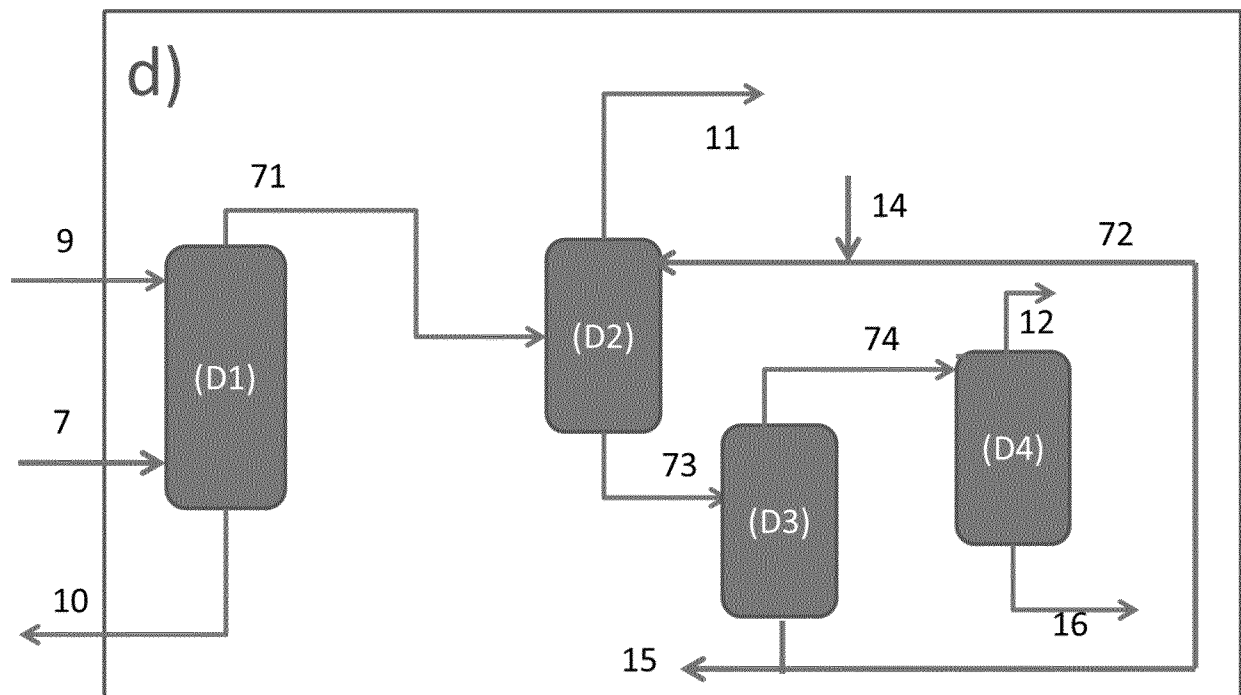


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/076057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C1/213 C07C11/167 C07C67/08 C07C69/16
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

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3 032 707 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]; MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 August 2016 (2016-08-19) page 11, line 1 - page 13, line 31 -----	1-15
A	FR 1 329 340 A (DISTILLERS CO YEAST LTD) 7 June 1963 (1963-06-07) page 1, column 1, paragraph 2 page 2, column 1, paragraph 3 example 3 claims -----	1-15
A	US 4 595 788 A (YAMAMOTO HARUHISA [JP] ET AL) 17 June 1986 (1986-06-17) column 1, paragraph 4 - column 3, paragraph 4 column 6, paragraph 8 - column 7, paragraph 1 ----- -/-	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 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

27 November 2017

Date of mailing of the international search report

04/12/2017

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

Patteux, Claudine

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/076057

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012 072086 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 12 April 2012 (2012-04-12) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/076057

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 3032707	A1	19-08-2016	FR	3032707 A1		19-08-2016
			WO	2016131845 A1		25-08-2016

FR 1329340	A	07-06-1963	FR	1329340 A		07-06-1963
			GB	946968 A		15-01-1964

US 4595788	A	17-06-1986	NONE			

JP 2012072086	A	12-04-2012	JP	5714857 B2		07-05-2015
			JP	2012072086 A		12-04-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/076057

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C1/213 C07C11/167 C07C67/08 C07C69/16 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		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 032 707 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]; MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 août 2016 (2016-08-19) page 11, ligne 1 - page 13, ligne 31 -----	1-15
A	FR 1 329 340 A (DISTILLERS CO YEAST LTD) 7 juin 1963 (1963-06-07) page 1, colonne 1, alinéa 2 page 2, colonne 1, alinéa 3 exemple 3 revendications -----	1-15
A	US 4 595 788 A (YAMAMOTO HARUHISA [JP] ET AL) 17 juin 1986 (1986-06-17) colonne 1, alinéa 4 - colonne 3, alinéa 4 colonne 6, alinéa 8 - colonne 7, alinéa 1 ----- -/-	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 27 novembre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/12/2017
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 Patteux, Claudine

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2012 072086 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 12 avril 2012 (2012-04-12) le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/076057

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3032707	A1	19-08-2016	FR 3032707 A1	19-08-2016
			WO 2016131845 A1	25-08-2016
FR 1329340	A	07-06-1963	FR 1329340 A	07-06-1963
			GB 946968 A	15-01-1964
US 4595788	A	17-06-1986	AUCUN	
JP 2012072086	A	12-04-2012	JP 5714857 B2	07-05-2015
			JP 2012072086 A	12-04-2012