

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 147 565**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **23 03387**

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

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 05.04.23.

③③ Priorité :

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

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

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

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

⑦④ Mandataire(s) : **ARKEMA FRANCE.**

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

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de fabri-
cation d'acides carboxyliques α -B insaturés biosourcés à
partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalca-
noate), comprenant une étape de thermolyse de ladite bio-
masse, en présence d'inhibiteurs de polymérisation, suivie
de plusieurs étapes conduisant à l'obtention d'acides car-
boxyliques α -B insaturés.

FR 3 147 565 - A1



Description

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

Domaine technique

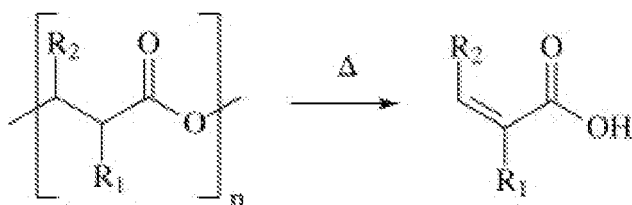
[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate), comprenant une étape de thermolyse de ladite biomasse, en présence d'inhibiteurs de polymérisation, suivie de plusieurs étapes conduisant à l'obtention d'acides carboxyliques α - β insaturés.

Art antérieur et problème technique

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

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

[0004] [Chem.1]



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Résumé de l'invention

- [0022] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un acide carboxylique α - β insaturé biosourcé à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- [0023] - mélanger ladite biomasse avec au moins un inhibiteur de polymérisation ;
- [0024] - soumettre ledit mélange biomasse - inhibiteur à une étape de thermolyse conduisant à obtenir d'une part, ledit acide carboxylique α - β insaturé en phase vapeur, et d'autre part, un résidu solide ;
- [0025] - séparation des deux phases formées en une phase gazeuse et une phase solide ;
- [0026] - purification de ladite phase gazeuse pour obtenir un acide carboxylique α - β insaturé purifié ;
- [0027] - traitement du résidu en phase solide.
- [0028] Selon diverses réalisations, ledit procédé comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés. Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement. Dans les fourchettes de valeurs indiquées, les bornes sont comprises.
- [0029] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse comprends un seul type de motifs 3-hydroxyalcanoate et le produit formé est donc composé d'un unique acide carboxylique α - β insaturé.
- [0030] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxypropionate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide acrylique.
- [0031] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxybutyrate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide crotonique.
- [0032] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxyisobutyrate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide méthacrylique.
- [0033] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse comprends plusieurs motifs 3-hydroxyalcanoate différents et le produit formé est donc composé d'un mélange de différents acides carboxyliques α - β insaturés. Des exemples de copolymères de P3HA sont le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate, le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (poly-3-HB-co-3HV).
- [0034] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxypropionate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide acrylique.
- [0035] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxybutyrate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide crotonique.
- [0036] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contient le motif 3-hydroxyisobutyrate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide méthacrylique.
- [0037] Selon un mode de réalisation, l'hôte de la biomasse est une bactérie, une levure, un

champignon, une algue, une cyanobactérie ou un mélange de deux ou plusieurs de ces éléments.

- [0038] La biomasse est soumise à une réaction de thermolyse, qui a lieu en présence d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation.
- [0039] Selon un mode de réaction, la biomasse est mélangée intimement avec un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation avant la thermolyse.
- [0040] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape de condensation des vapeurs du ou des acides carboxyliques α - β insaturés obtenus par la réaction de thermolyse de la biomasse, suivie d'une ou plusieurs étapes de purification. Les opérations de purification peuvent comprendre généralement des distillations, des extractions liquide/liquide, des séparations à l'aide d'un évaporateur à film, ou des cristallisations.
- [0041] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape de traitement dudit résidu obtenu en fin de thermolyse, par exemple en valorisant ce dernier par gazéification hydrothermale en méthane.
- [0042] La présente invention répond au besoin exprimé dans l'état de la technique. Elle permet de prévenir les risques d'encrassement du réacteur de thermolyse et de la phase gazeuse en cas de condensation fortuite en permettant d'obtenir une phase gazeuse riche en un ou plusieurs acides carboxyliques α - β insaturés et contenant également des inhibiteurs de polymérisation ainsi qu'un résidu solide qui peut être valorisé.
- [0043] Cette solution présente deux avantages : on économise la distillation du solvant, qui est couteuse énergétiquement, et on opère la thermolyse du P3HA contenu dans la biomasse, à l'état solide, et non pas en solution, ce qui diminue le coût énergétique et environnemental du procédé.
- [0044] L'invention va maintenant être décrite plus en détails dans la description qui suit.

Exposé détaillé de l'invention

- [0045] L'invention vise à produire à l'échelle industrielle des acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés par thermolyse de poly(3-hydroxyalcanoates) contenus dans de la biomasse, en limitant les problèmes d'encrassement du réacteur de thermolyse et/ou la présence d'impuretés dans le produit final.
- [0046] Le terme « thermolyse » du poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA) signifie sa décomposition chimique en acide carboxylique α - β insaturé obtenue sous l'effet de la température. Ce terme est synonyme de pyrolyse.
- [0047] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0048] - mélanger ladite biomasse avec au moins un inhibiteur de polymérisation, à l'état solide ;

- [0049] - soumettre ledit mélange biomasse - inhibiteur à une étape de thermolyse conduisant à obtenir d'une part, ledit acide carboxylique α - β insaturé en phase vapeur, et d'autre part, un résidu solide ;
- [0050] - séparation des deux phases formées en une phase gazeuse et une phase solide ;
- [0051] - purification de ladite phase gazeuse pour obtenir un acide carboxylique α - β insaturé purifié ;
- [0052] - traitement du résidu en phase solide.
- [0053] Selon un mode de réalisation, ledit procédé de fabrication d'acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA) comprend les étapes suivantes :
- [0054] - Introduction de la biomasse (sous forme de poudre) et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans un mélangeur (en phase solide) au moyen d'une conduite ou par un convoyeur du type vis sans fin.
- [0055] - Mélange de la biomasse et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans un mélangeur convoyeur comprenant plusieurs vis sans fin actionnées dans un fourreau ou directement dans un réacteur appelé réacteur de thermolyse.
- [0056] - Thermolyse de ce mélange à une température donnée et à une pression contrôlée dans un système adapté au traitement du résidu fondu ou pâteux afin de générer une phase vapeur et une phase pâteuse et/ou solide.
- [0057] - Séparation des deux phases formées dans un séparateur gaz liquide.
- [0058] - Traitement du résidu pour valorisation en épandage, par combustion ou par gazéification hydrothermale
- [0059] - Condensation de la phase gazeuse réalisée par un ajustement de température de condensation successive par la mise en série d'un ou plusieurs condenseurs et séparation des phases gazeuses et liquides obtenues contenant de l'acide carboxylique α - β insaturé et des contaminants qui peuvent être recyclés à nouveau dans le réacteur ou envoyés vers le système de purification.
- [0060] - Traitement de la phase condensée pour obtenir l'acide carboxylique α - β insaturé par la mise en œuvre d'une à plusieurs colonnes à distiller permettant, d'une part, de séparer l'acide carboxylique α - β insaturé des produits plus lourds que ce dernier, et d'autre part d'obtenir des produits plus légers que ce dernier.
- [0061] - Purification de l'acide carboxylique α - β insaturé obtenu par une méthode de séparation liquide/solide comme la cristallisation ou par une méthode de séparation gaz/liquide comme de la distillation.
- [0062] L'invention est basée sur l'utilisation d'un mélange de biomasse contenant un P3HA et d'au moins un inhibiteur de polymérisation en mettant en œuvre une technologie de mélange de solides et de traitement thermique de ce mélange.
- [0063] Le terme « biomasse » signifie une matière organique d'origine végétale

(microalgues incluses), animale, bactérienne ou fongique (champignons), utilisable comme source de matières premières biosourcées, à l'opposé des matières premières d'origine fossile.

- [0064] Dans le procédé selon l'invention, la première étape met en œuvre de la biomasse hôte génétiquement modifiée, issue du génie génétique. Selon un mode de réalisation, l'hôte de la biomasse est une bactérie, une levure, un champignon, une algue, une cyanobactérie ou un mélange de deux ou plusieurs de ces éléments.
- [0065] La biomasse est obtenue par une étape préalable de culture d'un hôte recombinant avec une matière première renouvelable. Selon un mode de réalisation, la matière première renouvelable est choisie parmi le glucose, le fructose, le saccharose, l'arabinose, le maltose, le lactose, le xylose, l'éthanol, le méthanol, le glycérol, les acides gras, les huiles végétales et le gaz de synthèse dérivé de la biomasse ou une combinaison de ceux-ci.
- [0066] Selon un mode de réalisation, la biomasse utilisée dans le procédé selon l'invention provient d'un processus de fermentation bactérienne de sucres ou lipides.
- [0067] En fonction des conditions de cultures et de la variété du micro-organisme utilisé, des homo- ou copolymères poly(3-hydroxyalcanoates) (P3HA) avec différents acides 3-hydroxyalcanoïques sont formés.
- [0068] Le procédé selon l'invention comprend avantageusement une étape préalable de préparation de la biomasse, où celle-ci est traitée par des opérations de lavage, séchage et broyage, pour conduire à une biomasse solide (par exemple, sous forme de poudre) contenant au moins 30% en poids de P3HA, de préférence au moins 50% en poids de P3HA.
- [0069] La biomasse est mélangée à au moins un inhibiteur de polymérisation choisis parmi les inhibiteurs classiquement utilisés dans les procédés industriels existant de production d'acides carboxyliques α - β insaturés. Ceux-ci comprennent les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone (HQ) et ses dérivés tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone (EMHQ), le 2,6-di-terbutyl-4-méthyl phénol (BHT) ou le 2,4-diméthyl-6-terbutyl phénol (Topanol A) ; la phénothiazine et ses dérivés ; les composés nitroxydes comme le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-oxyl (4-OH-TEMPO) ; et les composés aminés comme les dérivés de paraphénylènediamine.
- [0070] Selon un mode de réalisation préféré, au moins un desdits inhibiteurs de polymérisation est l'éther méthylique de l'hydroquinone (EMHQ).
- [0071] Selon un mode de réalisation, la teneur massique en inhibiteur dans le mélange est comprise entre 0,1% et 5% de préférence 1% à 3%.
- [0072] Selon un mode de réalisation, les étapes de mélange et de thermolyse sont effectuées en continu.

- [0073] Le mélange de la biomasse et d'au moins un inhibiteur de polymérisation est ensuite soumis à une thermolyse à l'état solide ou partiellement fondu.
- [0074] La thermolyse du mélange biomasse – inhibiteur est effectuée dans des conditions de température et de pression permettant la décomposition chimique du P3HA et la génération d'un ou plusieurs acides carboxyliques α - β insaturés à l'état gazeux.
- [0075] Selon un mode de réalisation, le système d'alimentation de la biomasse et d'au moins un inhibiteur de polymérisation peut être une conduite, une vis sans fin, un tapis convoyeur ou une trémie, un transport pneumatique, un transporteur vibrant, une extrudeuse. En outre, ils peuvent être couplés à un dispositif doseur.
- [0076] Le système selon l'invention pour le chauffage du mélange biomasse - inhibiteur comprend également un réacteur adapté pour le chauffage en vue de la thermolyse de P3HA. Par exemple, le chauffage peut être réalisé par une exposition du mélange à des micro-ondes, à des champs électriques pulsés ou à de la vapeur d'eau ou un gaz inerte chauffé préalablement, par un solide comme du sable chauffé préalablement, par contact avec une surface chaude comme dans une extrudeuse, un convoyeur à vis, un tambour tournant ou un plateau. La surface chaude peut être chauffée par différents moyens : chauffage électrique direct, chauffage par fluide caloporteur (vapeur d'eau, huile ou sels fondus).
- [0077] Selon un mode de réalisation, l'apport de chaleur est fait à travers une surface chaude chauffée par un fluide caloporteur et notamment de la vapeur d'eau sous pression.
- [0078] Le réacteur peut être un convoyeur mais aussi tout type de sécheurs connus de l'homme du métier, décrit par exemple sur le site :
- [0079] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42665210-production-des-medicaments-industrialisation/download/j2455/sechage-industriel.html>
- [0080] Selon un mode de réalisation, ledit réacteur est un réacteur adapté pour la pyrolyse, pour la pyrolyse haute température, ou un réacteur fluidisé ou un réacteur adapté pour la solvolyse ou encore un réacteur constitué de plaques creuses chauffées par un fluide caloporteur circulant dans les plaques. Néanmoins, il a été identifié des réacteurs permettant des gains de rendement supérieurs en acide acrylique tels que : un convoyeur, un tambour tournant et/ou un ensemble de plaques chauffantes.
- [0081] Selon un mode de réalisation, ledit réacteur est un dispositif de type mélangeur convoyeur, par exemple du type séchoir à hélice (Paddle Dryer). Ce dispositif comprend un réacteur dans lequel des hélices ou des pales rotatives sont disposées. L'hélice permet de mélanger et d'homogénéiser les arrivées de biomasse et d'inhibiteur de polymérisation. Ce mélangeur-convoyeur présente également l'avantage de permettre le traitement de grandes quantités de mélange. Il permet également un bon transfert de chaleur entre la paroi et le mélange. Un tel dispositif est utilisé habituellement à une température moyenne pour sécher un solide, mais dans le

cadre de l'invention, en augmentant la température, il est possible de réaliser la thermolyse.

- [0082] Selon un mode de réalisation, ledit réacteur est un dispositif de type mélangeur convoyeur, par exemple du type convoyeur à vis. Ce dispositif comprend un réacteur dans lequel deux vis sans fin fonctionnent en opposition. Le chauffage du mélange se fait à travers la paroi chaude à l'aide d'un fluide caloporteur, comme la vapeur d'eau. Le mouvement des deux vis permet de mélanger et d'homogénéiser les arrivées biomasse et d'inhibiteur de polymérisation, puis en augmentant la température de réaliser la thermolyse.
- [0083] Selon un mode de réalisation, la température dans le réacteur de thermolyse est comprise entre 20°C et 250°C, de préférence entre 150 et 200°C, pour permettre la thermolyse du P3HA. Cette température peut également être contrôlée au moyen de capteurs de température placés dans le mélangeur. Un tel chauffage modéré permet de liquéfier tout ou partie du mélange, tout en évitant la polymérisation de l'acide carboxylique α - β insaturé.
- [0084] Selon un mode de réalisation, la pression dans le réacteur de thermolyse est comprise entre 3 kPa et 101 kPa, de préférence entre 15 kPa et 40 kPa.
- [0085] Selon un mode de réalisation, le temps de séjour dans le réacteur de thermolyse est compris entre 0,5 h et 5 h, de préférence entre 2-4 h.
- [0086] Le mélange entre la biomasse et l'inhibiteur, et la réaction de thermolyse peuvent être réalisés de façon consécutive ou simultanée.
- [0087] Dans le réacteur de thermolyse, le mélange biomasse - inhibiteur est, sous l'action de la chaleur, transformé en composés gazeux comprenant un ou plusieurs acides carboxyliques α - β insaturés.
- [0088] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse comprend un seul type de motifs 3-hydroxyalcanoate et le produit formé est donc composé d'un unique acide carboxylique α - β insaturé.
- [0089] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse est le poly(3-hydroxypropionate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide acrylique.
- [0090] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse est le poly(3-hydroxybutyrate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide crotonique.
- [0091] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse est le poly(3-hydroxyisobutyrate) et l'acide carboxylique α - β insaturé produit est l'acide méthacrylique.
- [0092] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse comprends plusieurs motifs 3-hydroxyalcanoate différents et le produit formé est donc

composé d'un mélange de différents acides carboxyliques α - β insaturés. Des exemples de copolymères de P3HA sont le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate, le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (poly-3-HB-co-3HV).

- [0093] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse contient le motif 3-hydroxypropionate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide acrylique.
- [0094] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse contient le motif 3-hydroxybutyrate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide crotonique.
- [0095] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) contenu dans la biomasse contient le motif 3-hydroxyisobutyrate et au moins l'un des acides carboxyliques α - β insaturés produits est l'acide méthacrylique.
- [0096] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention permet la fabrication de plusieurs acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés à partir des poly(3-hydroxyalcanoate) contenus dans la biomasse.
- [0097] Les gaz contenant le ou les acides carboxyliques α - β insaturés peuvent être dirigés vers un système de refroidissement afin d'être condensés. Le condensat obtenu peut alors être collecté vers une chambre prévue à cet effet. L'enceinte du réacteur ainsi que la chambre sont de préférence en dépression. Le système de condensation peut être muni d'une injection d'un ou de plusieurs inhibiteurs. Afin de permettre la récupération d'un ou plusieurs acides carboxyliques α - β insaturés purifiés, le système peut comprendre un dispositif de purification par exemple une ou plusieurs colonnes à distiller, un ou plusieurs équipements d'extraction liquide, de cristallisation ou de séparation membranaire.
- [0098] Le résidu solide est ensuite valorisé, par exemple par gazéification hydrothermale ou sous forme d'énergie par combustion.
- [0099] Selon un mode de réalisation, la condensation est réalisée par un ajustement de pression successive et séparation des phases gazeuses et liquides obtenues contenant de l'acide carboxylique α - β insaturé et des contaminants qui peuvent être recyclés à nouveau dans le réacteur.
- [0100] Selon l'invention, la condensation est réalisée par un ajustement de température de condensation successive réalisé par la mise en série d'un ou plusieurs condenseurs tubulaires ou spiralés et séparation des phases gazeuses et liquides obtenues contenant de l'acide carboxylique α - β insaturé et des contaminants qui peuvent être recyclés à nouveau dans le réacteur ou envoyés vers le système de purification.
- [0101] Selon un mode de réalisation, un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation sont ajoutés au condenseur.
- [0102] Selon un mode de réalisation, il n'y a pas d'ajout d'inhibiteur au condenseur.

- [0103] Selon un mode de réalisation, cette condensation peut être réalisée par mise en contact de l'acide carboxylique α - β insaturé à l'état gazeux avec un ou plusieurs acides carboxyliques α - β insaturés à l'état liquide. Cette mise en contact peut par exemple être réalisée dans un dispositif de type douche, par aspersion un ou plusieurs acides carboxyliques α - β insaturés liquides dans une enceinte recueillant ces acides carboxyliques α - β insaturés à l'état gazeux.
- [0104] Selon un mode de réalisation, la condensation de la phase gazeuse se fait par un système d'au moins un condenseur du type condenseur tubulaire à la pression de la thermolyse, en la refroidissant et en collectant la phase liquide obtenue dans un réservoir de stockage agité, avec optionnellement un ajout d'un ou plusieurs inhibiteurs supplémentaires.
- [0105] Selon un mode de réalisation, lesdits produits plus lourds que l'acide carboxylique α - β insaturé sont recyclés en amont du réacteur de thermolyse, ou sont mélangés au résidu solide issu de la thermolyse.
- [0106] Selon un mode de réalisation, lesdits produits plus légers que l'acide carboxylique α - β insaturé sont valorisés par combustion ou gazéification.
- [0107] Selon un mode de réalisation, le résidu obtenu après l'étape de thermolyse est valorisé par gazéification hydrothermale.
- [0108] Selon le mode de réalisation, la gazéification hydrothermale est réalisée à une température de 350-450 °C et une pression de 25 MPa.
- [0109] Selon un mode de réalisation, l'acide carboxylique α - β insaturé obtenu est purifié par une opération de cristallisation fractionnée comprenant plusieurs étages de séparation pour obtenir de l'acide carboxylique α - β insaturé de haute pureté et un résidu à valoriser en énergie.
- [0110] Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

PARTIE EXPERIMENTALE

- [0111] Exemple 1 : Cette expérience à l'échelle laboratoire a pour but d'observer la consistance du résidu après une opération de thermolyse pour déterminer si celui-ci pourra être manipulé après en sortie du réacteur de thermolyse.
- [0112] Les exemples 1-4 sont réalisés sur de la biomasse contenant 60% en poids de P3HP. L'acide carboxylique α - β insaturé obtenu après thermolyse est l'acide acrylique (AA).
- [0113] L'étape de mélange de la biomasse contenant le P3HP avec l'inhibiteur est réalisée en introduisant 2 g de cette biomasse et 0 ou 20 mg d'EMHQ ou dans un ballon bicol de 50 mL équipé d'un barreau aimanté. Le milieu est agité à l'aide d'un agitateur magnétique afin de répartir l'inhibiteur dans le solide.
- [0114] Au début de l'expérience, le système est placé sous la pression désirée puis le ballon contenant la biomasse est placé dans un système de chauffage permettant d'établir la

température de thermolyse désirée (bain d'huile ou chauffe-ballon électrique).

[0115] Dès que le réacteur de thermolyse atteint plus de 170 °C, on observe la formation de vapeurs d'AA qui se condensent majoritairement dans le condenseur latéral. Après 4 h de chauffe, la formation de vapeurs d'AA dans le réacteur de thermolyse s'amenuise et on arrête alors l'expérience. L'état d'encrassement ainsi que la consistance du résidu de thermolyse sont jugés visuellement en fin d'expérience.

[0116] On constate que l'ajout de l'inhibiteur permet de transformer un solide très dur en un solide pâteux et collant qui pourra être valorisé dans l'invention.

[0117] Les conditions opératoires des essais 1-3 figurent dans le tableau 1.

[0118] [Tableaux1]

Essai	Inhibiteur	Pression opératoire (kPa)	Résidu de thermolyse
1	EMHQ	100	Solide pâteux visqueux
2	EMHQ	55	Solide pâteux visqueux
3	EMHQ	20	Solide pâteux visqueux
4	NON	100	Solide très dur

Essai d'Analyse thermogravimétrique

[0119] Cet essai a pour objet de nous renseigner sur les conditions opératoires nécessaires pour réaliser la thermolyse du P3HA contenu dans la biomasse. Afin d'évaluer au mieux le taux de thermolyse, cet essai est réalisé avec du P3HP extrait de la biomasse.

[0120] 10 g de P3HP pur ont été soumis à une analyse thermogravimétrique. Cette analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température donnée. Pour ce faire, pour chaque condition de température, 1g de P3HP est placé sur la balance de l'appareil sous balayage d'azote et la perte de poids au cours du temps est alors enregistrée. On constate que la perte de masse devient significative et rapide à partir de 170°C.

[0121] D'un point de vue thermolyse, les conditions de fonctionnement les moins sévères seraient : T° de 180°C pour un temps de séjour de 3h, pour obtenir un taux de craquage supérieur à 95%. Le tableau 2 indique les conditions de température et les temps requis pour obtenir différents taux de craquage, de 10% au craquage complet.

[0122] [Tableaux2]

	Temps requis pour :		
T	10% craquage	50% craquage	Craquage complet (>95%)
120°C	>24h	>24h	>24h
130°C	14h	>24h	>24h
140°C	6h	24h	>24h
150°C	2h	8h	15h
160°C	1h30	6h	10h
170°C	1h	4h	8h
180°C	45min	2h	3h
190°C	30min	1h15	1h45
200°C	<30min	45min	1h
210°C	<30min	40min	50min
220°C	<30min	35min	40min

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de fabrication d'un acide carboxylique α - β insaturé biosourcé à partir d'une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- mélanger ladite biomasse avec au moins un inhibiteur de polymérisation, à l'état solide ;
 - soumettre ledit mélange biomasse - inhibiteur à une étape de thermolyse conduisant à obtenir d'une part, ledit acide carboxylique α - β insaturé en phase vapeur, et d'autre part, un résidu solide ;
 - séparation des deux phases formées en une phase gazeuse et une phase solide ;
 - purification de ladite phase gazeuse pour obtenir un acide carboxylique α - β insaturé purifié ;
 - traitement du résidu en phase solide.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, comprenant les étapes suivantes :
- Introduction de la biomasse (sous forme de poudre) et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans un mélangeur (en phase solide) au moyen d'une conduite ou par un convoyeur du type vis sans fin.
 - Mélange de la biomasse et d'au moins un inhibiteur de polymérisation dans un mélangeur convoyeur comprenant plusieurs vis sans fin actionnées dans un fourreau ou directement dans un réacteur appelé réacteur de thermolyse.
 - Thermolyse de ce mélange à une température donnée et à une pression contrôlée dans un système adapté au traitement du résidu fondu ou pâteux afin de générer une phase vapeur et une phase pâteuse et/ou solide.
 - Séparation des deux phases formées dans un séparateur gaz liquide.
 - Traitement du résidu pour valorisation en épandage, par combustion ou par gazéification hydrothermale.
 - Condensation de la phase gazeuse réalisée par un ajustement de température de condensation successive par la mise en série d'un ou plusieurs condenseurs et séparation des phases gazeuses et liquides obtenues contenant de l'acide carboxylique α - β insaturé et des contaminants qui peuvent être recyclés à nouveau dans le réacteur ou envoyés vers le système de purification.
 - Traitement de la phase condensée pour obtenir l'acide carboxylique α - β insaturé par la mise en œuvre d'une à plusieurs colonnes à distiller

permettant, d'une part, de séparer l'acide carboxylique α - β insaturé des produits plus lourds que ce dernier, et d'autre part d'obtenir des produits plus légers que ce dernier.

- Purification de l'acide carboxylique α - β insaturé obtenu par une méthode de séparation liquide/solide comme la cristallisation ou par une méthode de séparation gaz/liquide comme de la distillation.

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

- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le réacteur de thermolyse est choisi parmi : un convoyeur, un mélangeur convoyeur, un sécheur, un tambour tournant et/ou un ensemble de plaques chauffantes.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction de thermolyse est effectuée à une température entre 150°C et 200°C.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction de thermolyse est effectuée pendant deux à quatre heures.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction de thermolyse est effectuée à une pression comprise entre 15kPa et 40kPa.
- [Revendication 16] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le réacteur de thermolyse est un dispositif de type mélangeur convoyeur, par exemple du type séchoir à hélice.
- [Revendication 17] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le réacteur de thermolyse est un dispositif constitué de plaques creuses, chauffées par un circuit de fluide caloporteur.
- [Revendication 18] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le réacteur de thermolyse est un convoyeur à vis.
- [Revendication 19] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le mélange entre la biomasse et l'inhibiteur et la thermolyse peuvent être réalisés de façon consécutive ou simultanée.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 918311
FR 2303387

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2016/039618 A1 (UNIV PUTRA MALAYSIA [MY]) 17 mars 2016 (2016-03-17) * exemples 1-4 *	1-19	C07C 51/09 C07C 57/08
X	US 2015/183708 A1 (HARRIS STEPHEN [US] ET AL) 2 juillet 2015 (2015-07-02)	1-19	
Y	* alinéas [0087], [0153]; exemples 1-5 *	1-19	
X	US 2014/018574 A1 (RAITH CHRISTIAN [DE] ET AL) 16 janvier 2014 (2014-01-16)	1-19	
Y	* alinéas [0105] - [0108], [0399] - [0402] *	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 octobre 2023		Matés Valdivielso, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2303387 FA 918311**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-10-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016039618	A1	17-03-2016	AUCUN	

US 2015183708	A1	02-07-2015	BR 112014030203 A2	11-05-2021
			CN 104350034 A	11-02-2015
			US 2015183708 A1	02-07-2015
			WO 2013185009 A1	12-12-2013

US 2014018574	A1	16-01-2014	AU 2013292147 A1	05-02-2015
			BR 112015000892 A2	27-06-2017
			CN 104619678 A	13-05-2015
			DE 102012212424 A1	16-01-2014
			EP 2872476 A1	20-05-2015
			JP 6238984 B2	29-11-2017
			JP 2015522595 A	06-08-2015
			KR 20150032579 A	26-03-2015
			RU 2015104903 A	27-08-2016
			SG 11201408547Q A	27-02-2015
			TW 201410647 A	16-03-2014
			US 2014018574 A1	16-01-2014
			WO 2014012856 A1	23-01-2014
			ZA 201501000 B	25-05-2016
