

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 147 566**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **23 03388**

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.

③0 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*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : ARKEMA France Société anonyme —
FR.

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

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA France Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

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

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabri-
cation d'acides carboxyliques α -B insaturés biosourcés à
partir de la biomasse contenant un poly(3-hydroxyalca-
noate) (P3HA), ou d'un poly(3-hydroxyalcanoate) solide
préalablement extrait de cette biomasse, par thermolyse du-
dit polymère majoritairement en acide carboxylique α -B in-
saturé. Cette invention décrit plus précisément l'étape de
thermolyse de la biomasse, ou du P3HA, puis les étapes de
purification permettant d'obtenir l'acide carboxylique α -B in-
saturé et le recyclage des produits intermédiaires.

FR 3 147 566 - A1



Description

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

Domaine technique

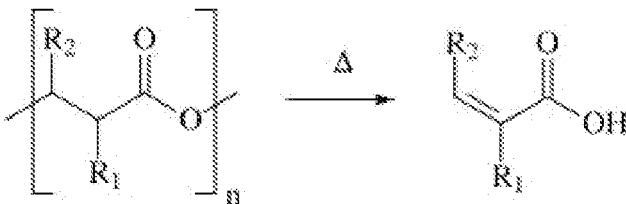
[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acides carboxyliques α - β insaturés biosourcés à partir de la biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate), ou d'un poly(3-hydroxyalcanoate) solide préalablement extrait de cette biomasse, par thermolyse dudit polymère majoritairement en acide carboxylique α - β insaturé. Cette invention décrit plus précisément l'étape de thermolyse de la biomasse ou du P3HA, puis les étapes de purification permettant d'obtenir l'acide carboxylique α - β insaturé et le recyclage des produits intermédiaires.

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 R1=H et R2 = éthyle :
- [0010] - Poly(3-hydroxyalcanoate) est le poly(3-hydroxyvalérate) (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] 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. 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 7179875. Ces documents décrivent des techniques habituellement utilisées pour obtenir de l'acide acrylique par oxydation du propylène.
- [0015] 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.

- [0016] Dans sa demande FR 2208914, la société demanderesse propose de réaliser la thermolyse du P3HA en absence de catalyseur et en présence d'un inhibiteur de polymérisation ; de manière caractéristique, la pression de vapeur d'au moins un des inhibiteurs à la température de thermolyse est au moins le double de la pression à laquelle la thermolyse est effectuée, ce qui a pour effet d'éviter la formation de polymères dans le réacteur ainsi que dans la phase gazeuse en cas de condensation fortuite ou au moment de la condensation des vapeurs d'acide acrylique en tête de colonne.
- [0017] 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.
- [0018] Il a maintenant été découvert qu'il est possible d'obtenir de l'acide acrylique de grande pureté en associant à la thermolyse de la biomasse contenant du P3HA, ou à la thermolyse du P3HA solide et d'au moins un inhibiteur de polymérisation, un système de condensation étagée des gaz de thermolyse, une distillation fractionnée et éventuellement une cristallisation.
- [0019] En conséquence, l'invention propose de fournir une solution simple et facile à mettre en œuvre permettant d'obtenir des acides carboxyliques α - β insaturés à partir de biomasse contenant du P3HA, ou à partir du PH3HA solide, en mettant en œuvre un réacteur de thermolyse couplé à un procédé de purification optimisé.

Résumé de l'invention

- [0020] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un acide carboxylique α - β insaturé biosourcé ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0021] - mélanger une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA), ou du P3HA solide, avec au moins un inhibiteur de polymérisation ;
- [0022] - soumettre ledit mélange biomasse - inhibiteur ou P3HA - inhibiteur à une étape de thermolyse conduisant à obtenir d'une part, ledit acide carboxylique α - β insaturé en phase vapeur, et d'autre part, un résidu fondu ou solide ;
- [0023] - condenser en une ou plusieurs étapes, les gaz issus de la thermolyse, puis alimenter une colonne à distiller avec les gaz de thermolyse obtenus,

- [0024] - fractionner les gaz de thermolyse en produits légers valorisés, en produits lourds recyclés au réacteur de thermolyse et en acide carboxylique α - β insaturé ayant une pureté supérieure à 98% pouvant être cristallisé pour atteindre une pureté > 99,5%,
- [0025] - traiter le résidu en phase solide.
- [0026] 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.
- [0027] 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.
- [0028] Selon un mode de réalisation, le poly(3-hydroxyalcanoate) utilisé dans le procédé comprends un seul type de motif 3-hydroxyalcanoate et le produit formé est donc composé d'un unique acide carboxylique α - β insaturé.
- [0029] 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.
- [0030] 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.
- [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) utilisé dans le procédé comprends plusieurs motifs 3-hydroxyalcanoate différents et le produit formé est donc composé d'un mélange de différents acides carboxyliques α - β insaturés. Des exemples de copolymères de P3HA sont le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate (poly-3HB-co-3HP) ou le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (poly-3HB-co-3HV).
- [0033] 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.
- [0034] 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.
- [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, 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.

- [0037] Selon un mode de réalisation, la biomasse mise en œuvre est traitée au préalable par des opérations de lavage, séchage et broyage, pour conduire à une biomasse contenant de 30% jusqu'à 90% en poids de PHA, le reste étant constitué de la membrane cellulaire.
- [0038] Selon un mode de réalisation, 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 réalisation, le P3HA d'une pureté supérieure à 95% en poids, utilisé dans le procédé selon l'invention, provient de l'extraction du P3HA par un solvant, évaporation de ce dernier et élimination de la membrane cellulaire par filtration et centrifugation.
- [0040] Selon un mode de réalisation, la réaction de thermolyse a lieu en présence d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation.
- [0041] Selon un mode de réalisation, mélange, et thermolyse sont effectuées en continu par étapes successives ou simultanément.
- [0042] Selon un mode de réalisation, le mélange comprenant la biomasse comprend au moins 0,01% d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation jusqu'à 5% et de préférence moins de 1% d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation (teneurs massiques).
- [0043] Selon un mode de réalisation, le mélange comprenant le P3HA comprend au moins 0,01% d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation jusqu'à 90% d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation (teneurs massiques) et de préférence entre 1% et 70% d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation.
- [0044] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une à plusieurs étapes de condensation des vapeurs du ou des acides carboxyliques α - β insaturés obtenus par la réaction de thermolyse de poly(3-hydroxyalcanoate).
- [0045] Selon un mode de réalisation, les condensats obtenus peuvent être recyclés dans le réacteur de thermolyse et vers la colonne de séparation.
- [0046] Selon un mode de réalisation, un ou plusieurs inhibiteurs sont également injectés aux condenseurs.
- [0047] Selon un mode de réalisation, il n'y a pas d'inhibiteurs injectés aux condenseurs.
- [0048] Selon un mode de réalisation, une ou plusieurs colonnes à distiller peuvent être utilisées pour purifier l'acide carboxylique α - β insaturé.
- [0049] Selon un mode de réalisation, les condensats obtenus peuvent être soumis à un traitement de rectification ou de cristallisation avant d'être recyclés au réacteur de thermolyse.
- [0050] Selon un mode de réalisation, l'alimentation de la colonne de séparation s'effectue en

phase gazeuse.

- [0051] Selon un mode de réalisation, le pied de la colonne à distiller est recyclé au réacteur de thermolyse.
- [0052] Selon un mode de réalisation, le pied de colonne de séparation est soumis à une rectification ou à une opération de cristallisation avant d'être recyclé au réacteur de thermolyse.
- [0053] Selon un mode de réalisation, l'acide carboxylique α - β insaturé obtenu en tête ou en soutirage latéral à une pureté d'au moins 98% en poids.
- [0054] Selon un mode de réalisation, cet acide carboxylique α - β insaturé peut encore être purifié dans une étape ultérieure de cristallisation.
- [0055] Selon un mode de réalisation, la pureté de l'acide carboxylique α - β insaturé après cristallisation est supérieure à 99,5% en poids.
- [0056] Selon un mode de réalisation, les produits de tête de colonne sont envoyés à une station biologique d'épuration.
- [0057] Selon un mode de réalisation, ces produits de tête de colonne sont valorisés en méthane par gazéification hydrothermale
- [0058] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape de traitement du résidu solide ou fondu en fin de thermolyse en valorisant ce dernier par un recyclage en amont du réacteur de thermolyse ou par un traitement externe comme de la gazéification.
- [0059] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit, en référence aux figures 1 et 2 annexées.
- [0060] La [Fig.1] représente le schéma de principe d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, lorsqu'il est appliqué à un mélange P3HA – inhibiteur.
- [0061] La [Fig.2] représente le schéma de principe d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, lorsqu'il est appliqué à un mélange biomasse – inhibiteur.

Exposé détaillé de l'invention

- [0062] A titre d'exemple, l'illustration de l'invention sera réalisée en décrivant le procédé appliqué à du poly(3-hydroxypropionate) (P3HP) extrait de la membrane cellulaire, ou à la biomasse contenant encore du P3HP, permettant d'obtenir de l'acide carboxylique α - β insaturé (dans ce cas de l'acide acrylique) ayant une pureté supérieure à 99,5% en poids.
- [0063] L'invention vise à produire à l'échelle industrielle de l'acide acrylique par thermolyse de poly(3-hydroxypropionate), en limitant les problèmes d'encrassement du réacteur de thermolyse et en permettant d'obtenir cet acide avec une pureté >98% voire >99,5% en poids.
- [0064] Selon un mode de réalisation, ledit procédé d'obtention d'acide acrylique biosourcé

comprenant les étapes suivantes qui peuvent être réalisées de façon séquencée ou simultanément :

- [0065] - Introduction de la biomasse (sous forme de poudre) ou de P3HP 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.
- [0066] - Mélange du P3HP ou 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.
- [0067] - 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 visqueuse voire solide.
- [0068] - Séparation des deux phases formées dans un séparateur gaz liquide.
- [0069] - Traitement du résidu pour valorisation en épandage, par combustion ou par gazéification hydrothermale ou par recyclage en amont du réacteur de thermolyse
- [0070] - Condensation étagée de la phase gazeuse réalisée par un ajustement de températures de condensation successives par la mise en série d'un ou plusieurs condenseurs et séparation des phases gazeuses et liquides obtenues contenant de l'acide acrylique et des contaminants qui peuvent être recyclés à nouveau dans le réacteur ou envoyés vers le système de purification.
- [0071] - Traitement de la phase condensée pour obtenir l'acide acrylique par la mise en œuvre d'une à plusieurs colonnes à distiller permettant, d'une part, de séparer l'acide acrylique des produits plus lourds que ce dernier, et d'autre part d'obtenir des produits plus légers que ce dernier.
- [0072] - Purification de l'acide acrylique obtenu par une méthode de séparation liquide/solide comme la cristallisation ou par une méthode de séparation gaz/liquide comme de la distillation.
- [0073] L'invention est basée sur l'utilisation d'un mélange de biomasse contenant un P3HA, ou de P3HA solide, 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.
- [0074] 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.
- [0075] 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.
- [0076] 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.

- [0077] 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.
- [0078] 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.
- [0079] 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.
- [0080] Selon un premier mode de réalisation de l'invention représenté à la [Fig.1], le flux 1 représente l'apport d'un ou plusieurs inhibiteurs dans le réacteur de thermolyse. Les inhibiteurs de polymérisation utilisés dans le procédé selon l'invention sont 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.
- [0081] Le flux 2 est constitué de P3HA extrait préalablement de la biomasse. Il alimente via une conduite le réacteur de thermolyse.
- [0082] Le flux 1 et le flux 2 sont amenés dans le réacteur de thermolyse par 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.
- [0083] Selon un mode de réalisation préféré, au moins un desdits inhibiteurs de polymérisation est l'éther méthylique de l'hydroquinone (EMHQ).
- [0084] La proportion massique d'inhibiteur dans le mélange avec le P3HA ou avec la biomasse est au moins de 0.01% et peut atteindre 90% ; de préférence la teneur en inhibiteur dans ledit mélange est de 1% à 70%.
- [0085] Lorsque le flux 2 est du P3HA extrait de sa membrane cellulaire, le réacteur de

thermolyse est un réacteur de solvolysse utilisée également pour dépolymériser des composites ou un réacteur de type polycondensation en milieu fondu. Ce réacteur est équipé d'un système de chauffage et d'une agitation par une pompe et une recirculation externe à travers un échangeur ou un arbre à entraînement magnétique de type double ruban hélicoïdal.

- [0086] Selon un mode de réalisation, la température dans le réacteur de thermolyse est comprise entre 20 °C et 250 °C, de préférence de 150 °C à 200 °C. Cette température peut également être contrôlée au moyen de capteurs de température placés dans le réacteur. Un tel chauffage modéré permet de liquéfier tout ou partie du mélange tout en éviter la polymérisation de l'acide carboxylique α - β insaturé.
- [0087] 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.
- [0088] 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 h et 4 h.
- [0089] Le flux 3 en sortie du réacteur de thermolyse est envoyé pour tout ou partie vers une unité de valorisation ou recyclé en amont du réacteur de thermolyse.
- [0090] Le flux 5 alimente un premier condenseur C1 qui va refroidir les gaz à une température au moins 20 °C plus basse que la température du réacteur de thermolyse et générer un flux liquide 12 qui est recyclé au réacteur de thermolyse ou qui peut être purifié par cristallisation (non représenté) avant recyclage au réacteur de thermolyse. Les gaz non-condensés sortis de ce condenseur C1 par le flux 8 sont condensés dans un condenseur C2 à une température inférieure au moins de 20 °C de celle du condenseur C1. Cette température est ajustée de façon que la teneur massique en inhibiteur dans le flux 11 soit inférieure à 3%.
- [0091] Le flux 11 peut être gazeux ou liquide après condensation (non figuré) avant d'entrer dans la colonne de séparation (COL) qui va permettre de récupérer de l'acide carboxylique α - β insaturé avec une pureté supérieure à 98.5% à une température inférieure de 5 °C, de préférence 10 °C en dessous du point de bulle de l'alimentation de cette colonne de séparation.
- [0092] Les flux 9 et 12 peuvent être pour tout ou partie recyclé au réacteur de thermolyse ou envoyé à un cristalliseur (non représenté) pour être séparé et purifié de façon à obtenir d'une part partie des impuretés lourdes et l'inhibiteur que l'on pourra recycler au réacteur de thermolyse et d'autre part de l'acide acrylique que l'on pourra envoyé à l'alimentation de la colonne de séparation (COL).
- [0093] Les condenseurs C1 et C2 peuvent être également alimentés par une solution d'au moins un inhibiteur en solution dans de l'acide carboxylique α - β insaturé (flux 6 et 7).
- [0094] La colonne de séparation est équipée d'un soutirage latéral et comporte un nombre de plateaux théoriques compris entre 10 et 30, de préférence entre 20 et 25. Cette colonne

unique fonctionne sous une pression réduite généralement comprise entre 3 kPa et 30 kPa, de préférence entre 9 kPa et 20 kPa.

- [0095] La colonne de séparation est constituée de tout type de plateaux et/ou d'internes vrac et/ou de garnissages structurés disponibles pour la rectification de mélanges et adaptés à la distillation de composés polymérisables. Elle peut être une colonne de distillation classique pouvant comprendre au moins un garnissage, tel que par exemple un garnissage vrac et/ou une combinaison de sections équipées de garnissages vrac et structurés, et/ou des plateaux tels que par exemple des plateaux perforés, des plateaux à clapets fixes, des plateaux à clapets mobiles, des plateaux à calottes, ou leurs combinaisons. De préférence, la colonne est équipée de plateaux perforés.
- [0096] La stabilisation de la colonne (flux 17) est généralement effectuée à l'aide de stabilisants bien connus de l'homme de l'art, éventuellement avec injection d'air ou d'air appauvri en oxygène (flux 16).
- [0097] L'alimentation de la colonne s'effectue dans le premier quart du bas de la colonne, de préférence au niveau d'un plateau allant des plateaux 1 à 7, de préférence des plateaux 3 à 5.
- [0098] Le flux 4 riche en composés légers, est distillé en tête de colonne et valorisé par gazéification hydrothermale ou à une station de traitement biologique après condensation.
- [0099] L'acide carboxylique α - β insaturé ayant une pureté > 98% soutiré en phase liquide ou en phase gazeuse, de préférence au premier tiers du haut de la colonne de séparation, en particulier entre les plateaux théoriques 1 à 5 plateaux situés en dessous de la tête de colonne. De préférence, l'acide carboxylique α - β insaturé de grade polymère est soutiré en phase liquide (flux 18). Ce flux 18 peut encore être purifié davantage par une opération de cristallisation effectuée dans le cristalliseur (CRIS), pour atteindre une pureté en acide carboxylique α - β insaturé > 99,5% et compatible avec les spécifications commerciales.
- [0100] Selon un mode de réalisation, cette dernière opération permettant d'obtenir de l'acide carboxylique α - β insaturé de très haute pureté est effectuée par cristallisation fractionnée. Celle-ci peut être mise en œuvre sous différentes formes : cristallisation dynamique, cristallisation statique ou cristallisation en suspension.
- [0101] Selon un mode de réalisation, la cristallisation est en film tombant, opérée dans un échangeur multitubulaire ; en pratique, chaque tube est alimenté en continu par le flux 18 en tête, un flux de fluide caloporteur. Cette opération comprend en fait 3 étapes : d'abord la cristallisation à une température contrôlée de l'ordre de 14 °C par exemple pour l'acide acrylique, puis le ressuage par une montée en température progressive du fluide caloporteur pour éliminer les impuretés incluses dans les cristaux, et enfin la fusion par une montée de température rapide au-delà de la température de fusion de

l'acide carboxylique α - β insaturé contrôlée (environ 14 °C pour l'acide acrylique), mais de préférence en deçà de 35-40 °C.

- [0102] Le pied de la colonne de séparation (COL) est un flux d'acide carboxylique α - β insaturé comportant l'essentiel des impuretés lourdes et une grande proportion de l'inhibiteur est recyclé en tout ou partie au réacteur de thermolyse.
- [0103] Selon un mode de réalisation, le rapport massique entre le flux soutiré latéralement et le flux d'alimentation de la colonne est compris entre 60 et 95%, de préférence entre 75% et 90%.
- [0104] Selon un mode de réalisation, le rapport massique entre le flux soutiré en pied et le flux d'alimentation de la colonne est compris entre 5% et 30%, de préférence entre 5% et 10%.
- [0105] Selon un mode de réalisation particulier, la colonne est équipée d'un condenseur et d'une alimentation liquide en tête (non représentés), qui assure un reflux liquide dans la colonne. Le taux de reflux, que l'on peut définir comme étant le débit de recyclage de la tête de colonne vers la colonne de séparation (COL) rapporté à celui de soutirage latéral, est compris entre 1 et 3, de préférence entre 1 et 2, par exemple est égal à 1,2. Ces conditions permettent de conduire au meilleur compromis entre la taille de la colonne / nombre d'étages de séparation à utiliser et l'énergie à mettre en œuvre pour assurer la distillation efficace.
- [0106] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention représenté à la [Fig.2], le flux 1 représente l'apport d'un ou plusieurs inhibiteurs dans le réacteur de thermolyse, tels que décrits ci-dessus.
- [0107] Le flux 2 est constitué de biomasse. Il alimente également le réacteur de pyrolyse qui est dans ce cas un mélangeur convoyeur du type séchoir à hélice (Paddle Dryer).
- [0108] Les flux 1 et 2 sont amenés dans le réacteur de thermolyse par 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.
- [0109] Selon un mode de réalisation préféré, au moins un desdits inhibiteurs de polymérisation est l'éther méthylique de l'hydroquinone (EMHQ).
- [0110] La proportion massique d'inhibiteur dans le mélange avec la biomasse est de moins de 1%.
- [0111] Selon un mode de réalisation, la température dans le réacteur de thermolyse est comprise entre 20 °C et 250 °C, de préférence 150 °C-200 °C et la pression dans le réacteur est comprise entre 3 kPa et 101 kPa, de préférence entre 15 kPa et 40 kPa.
- [0112] Selon un mode de réalisation, le temps de séjour dans le réacteur est compris entre 0,5 h et 5 h, de préférence entre 2 h et 4 h.
- [0113] Le flux 3 sortie du réacteur de thermolyse est envoyé pour tout ou partie vers une unité de valorisation, par combustion, épandage ou gazéification.

- [0114] Selon le mode de réalisation, le résidu est mélangé avec l'eau nécessaire et valorisé par gazéification hydrothermale.
- [0115] Le flux 5 alimente un premier condenseur C1 qui va refroidir les gaz à une température inférieure en dessous de la température du plateau d'alimentation dans la colonne de séparation (COL).
- [0116] Le flux 11 liquide entre dans la colonne de séparation à une température inférieure à 5 °C de préférence 10 °C en dessous du point de bulle de l'alimentation de la colonne.
- [0117] Le condenseurs C1 peut être également alimenté par une solution d'au moins un inhibiteur en solution dans de l'acide carboxylique α - β insaturé (flux 6).
- [0118] La colonne de séparation est équipée d'un soutirage latéral et comporte un nombre de plateaux théoriques compris entre 10 et 30, de préférence entre 20 et 25. Cette colonne unique fonctionne sous une pression réduite généralement comprise entre 3 kPa et 30 kPa, de préférence entre 9 kPa et 20 kPa.
- [0119] La colonne de séparation est constituée de tout type de plateaux et/ou d'internes vrac et/ou de garnissages structurés disponibles pour la rectification de mélanges et adaptés à la distillation de composés polymérisables. De préférence, la colonne est équipée de plateaux perforés.
- [0120] La stabilisation de la colonne (flux 17) est généralement effectuée à l'aide de stabilisants bien connus de l'homme de l'art, éventuellement avec injection d'air ou d'air appauvri en oxygène (flux 16).
- [0121] L'alimentation de la colonne s'effectue dans le premier quart du bas de la colonne, de préférence au niveau d'un plateau allant des plateaux 3 à 10, de préférence des plateaux 4 à 8.
- [0122] Le flux 4 riche en composés légers, est distillé en tête de colonne et valorisé par gazéification hydrothermale ou à la station biologique après condensation.
- [0123] L'acide carboxylique α - β insaturé ayant une pureté > 98% soutiré en phase liquide ou en phase gazeuse, de préférence au premier quart du bas de la colonne de séparation, en particulier entre les plateaux théoriques 10 à 20 plateaux situés en dessous de la tête de colonne. De préférence, l'acide carboxylique α - β insaturé de grade polymère est soutiré en phase liquide (flux 18). Après un refroidissement supplémentaire, ce flux 18 peut encore être purifié plus avant par une opération de cristallisation dans un cristalliseur (CRIS) pour atteindre une pureté en acide carboxylique α - β insaturé > 99,5% et compatible avec les spécifications commerciales.
- [0124] Cette dernière opération permettant d'obtenir de l'acide carboxylique α - β insaturé de très haute pureté est effectuée par cristallisation fractionnée.
- [0125] En pied de la colonne de séparation (COL) un flux d'acide carboxylique α - β insaturé comportant l'essentiel des impuretés lourdes et une grande proportion de l'inhibiteur est recyclé en tout ou partie au réacteur de thermolyse.

- [0126] Selon le mode de réalisation, le rapport massique entre le flux soutiré latéralement et le flux d'alimentation de la colonne est compris entre 60 et 95%, de préférence entre 75% et 90%.
- [0127] Selon le mode de réalisation, le rapport massique entre le flux soutiré en pied et le flux d'alimentation de la colonne est compris entre 5% et 30%, de préférence entre 5% et 10%.
- [0128] Selon un mode de réalisation particulier, COL est équipée d'un condenseur et d'une alimentation liquide en tête (non représentés), qui assure un reflux liquide dans la colonne. Le taux de reflux, que l'on peut définir comme le débit de recyclage de la tête de colonne vers la colonne de séparation (COL) rapporté à celui de soutirage latéral, est compris entre 1 et 3, de préférence entre 1 et 2, par exemple est égal à 1,2.
- [0129] Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Procédés selon l'invention

- [0130] Les simulations ont été réalisées sur le cas de la thermolyse du P3HA poly(3-hydroxypropionate) (P3HP) donnant comme acide carboxylique α - β insaturé de l'acide acrylique (AA), en mettant en œuvre le logiciel Aspen Tech V12.1 et les banques de données thermodynamiques d'Arkema.
- [0131] Les composés pris en compte pour représenter la phase gazeuse issue de la thermolyse sont listés ci-après. Les pourcentages sont exprimés en pourcentages massiques.
- [0132] Les abréviations suivantes sont utilisées dans les tableaux :
- [0133] AA : acide acrylique
- [0134] ACOH : acide acétique
- [0135] H2O : eau
- [0136] PTZ : phénothiazine
- [0137] EMHQ : éther méthylique d'hydroquinone
- [0138] ACETAL: Acétaldéhyde
- [0139] PROH : acide propanoïque

Procédé de condensation sortie suivant la

- [0140] Le tableau 1 présente les flux entrant et sortant des condenseurs C1 et C2 lorsque l'alimentation de C1 flux 5 est composé par 30% d'AA et 70% d'EMHQ à 200 °C et 26,7 kPa. C1 condense partiellement les gaz à 150 °C et C2 à 125 °C.
- [0141] L'utilisation de deux condenseurs étagés permet d'obtenir un acide acrylique (flux 11) avec une teneur en inhibiteur de 3%.
- [0142] Dans le cas étudié, les flux 6 et 7 ont été nuls.

[0143] [Tableaux1]

FLUX		5	12	8	9	11
Température	°C	200,00	150,00	150,00	125,00	125,00
Pression	kPa	27	27	27	27	27
Débit Massique total	kg/h	100,00	79,50	20,50	4,96	15,54
Débit AA	kg/h	30,00	12,99	17,01	1,97	15,04
débit EMHQ	kg/h	70,00	66,52	3,48	2,98	0,50
Fraction Massique						
AA		0,30	0,16	0,83	0,40	0,97
EMHQ		0,70	0,84	0,17	0,60	0,03

Procédé de distillation suivant la Figure 1

[0144] Le tableau 2 présente les flux entrant et sortant de la colonne de séparation. Celle-ci comporte 25 étages théoriques. L'alimentation est effectuée au plateau 20, le soutirage de l'acide acrylique s'effectue au plateau 17 et les légers sont éliminés en tête de colonne.

[0145] Dans cette simulation les flux 14, 16 et 17 ont été nuls.

[0146] Comme le montre la composition du flux de soutirage 18, l'acide acrylique a une pureté supérieure à 98%.

[0147] Le bilan de récupération de l'acide acrylique pour la purification est de 98%. En effet, seul l'acide acrylique présent dans le flux 4 sera valorisé dans la gazéification hydrothermale.

[0148] [Tableaux2]

Flux		11	15	4	18
Température	C	50	110	30	90
Pression	kPa	200,00	20,00	20,00	20,00
Débit Massique	kg/h	100,00	6,00	10,00	84,00
FORMOL	kg/h	1,32	0,00	1,31	0,01
ACETAL	kg/h	0,04	0,00	0,03	0,00
ACRO	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	kg/h	4,87	0,00	4,56	0,31
ACOH	kg/h	3,15	0,00	2,19	0,95
AA	kg/h	87,42	3,06	1,90	82,46
PROH	kg/h	0,28	0,02	0,00	0,26
EMHQ	kg/h	2,92	2,92	0,00	0,00
Fractions Massiques					
FORMOL		0,01	0,00	0,13	0,000
ACETAL		0,00	0,00	0,00	0,000
H2O		0,05	0,00	0,46	0,004
ACOH		0,03	0,00	0,22	0,011
AA		0,87	0,51	0,19	0,982
PROH		0,00	0,00	0,00	0,003
EMHQ		0,03	0,49	0,00	0,000

Procédé de condensation suivant la figure 2

[0149] Le tableau 3 présente les flux entrant et sortant du condenseur C1 lorsque l'alimentation de C1 flux 5 est composée par 99% d'AA et 1% d'EMHQ à 200 °C et 26,7 kPa. C1 condense partiellement les gaz à 80 °C. La condensation est totale à 80 °C soit à une température inférieure au point de bulle du plateau d'alimentation de la colonne.

[0150] [Tableaux3]

Flux		5	11
Température	C	200	80
Pression	kPa	27	27
Débit Massique	kg/h	100	100
AA	kg/h	99	99
EMHQ	kg/h	1	1
Fractions Massiques			
AA		0,99	0,99
EMHQ		0,01	0,01

Procédé de distillation suivant la Figure 2

- [0151] Le tableau 4 présente les flux entrant et sortant de la colonne de séparation. Celle-ci comporte 25 étages théoriques. L'alimentation est effectuée au plateau 20, le soutirage de l'acide acrylique s'effectue au plateau 17 et les légers sont éliminés en tête de colonne.
- [0152] Dans cette simulation les flux 14, 16 et 17 ont été nuls.
- [0153] Comme le montre la composition du flux de soutirage 18, l'acide acrylique a une pureté supérieure à 98%.
- [0154] Le bilan de récupération de l'acide acrylique pour la purification est de 98,3%. En effet seul l'acide acrylique présent dans le flux 4 sera valorisé dans la gazéification hydrothermale.

[0155] [Tableaux4]

Flux	Unité	11	4	15	18
Température	C	50	30	98	90
Pression	kPa	200	20	20	20
Débit Massique	kg/h	100,00	10,00	6,00	84,00
FORMOL	kg/h	1,35	1,34	0,00	0,01
ACETAL	kg/h	0,04	0,04	0,00	0,00
H2O	kg/h	4,97	4,65	0,00	0,31
ACOH	kg/h	3,21	2,24	0,00	0,97
AA	kg/h	89,15	1,73	4,98	82,45
PROH	kg/h	0,29	0,00	0,03	0,26
EMHQ	kg/h	0,99	0,00	0,99	0,00
Fractions Massiques					
FORMOL		0,014	0,134	0,000	0,000
ACETAL		0,000	0,004	0,000	0,000
H2O		0,050	0,465	0,000	0,004
ACOH		0,032	0,224	0,000	0,011
AA		0,892	0,173	0,829	0,982
PROH		0,003	0,000	0,005	0,003
EMHQ		0,010	0,000	0,166	0,000

[0156] Procédé de distillation suivant la [Fig.2] : Effet d'un soutirage latéral en phase gazeuse ou liquide

[0157] Le tableau 5 présente les flux de soutirage latéral en phase gazeuse ou liquide. La colonne comporte 25 étages théoriques. L'alimentation est effectuée au plateau 20, le soutirage de l'acide acrylique s'effectue au plateau 17 et les légers sont éliminés en tête de colonne. Dans cette simulation les flux 14, 16 et 17 ont été nuls. La configuration la plus favorable pour récupérer de l'acide acrylique ayant une pureté > 98% est celle ayant un soutirage latéral en phase liquide.

[0158] [Tableaux5]

Flux	Unités	PHASE LIQUIDE	PHASE GAZ
Température	C	90	91
Pression	kPa	20	20
Débit Massique	kg/h	84,00	84,00
FORMOL	kg/h	0,01	0,44
ACETAL	kg/h	0,00	0,01
H2O	kg/h	0,31	1,78
ACOH	kg/h	0,97	1,58
AA	kg/h	82,45	79,93
PROH	kg/h	0,26	0,26
EMHQ	kg/h	0,00	0,00
Fractions Massiques			
FORMOL		0,000	0,01
ACETAL		0,000	0,00
H2O		0,004	0,02
ACOH		0,011	0,02
AA		0,982	0,95
PROH		0,003	0,00
EMHQ		0,000	0,00

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de fabrication d'un acide carboxylique α - β insaturé biosourcé ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- mélanger une biomasse contenant un poly(3-hydroxyalcanoate) (P3HA), ou du P3HA solide, avec au moins un inhibiteur de polymérisation ;
- soumettre ledit mélange biomasse - inhibiteur ou P3HA - inhibiteur à une étape de thermolyse conduisant à obtenir d'une part, ledit acide carboxylique α - β insaturé en phase vapeur, et d'autre part, un résidu fondu ou solide ;
- condenser, en une ou plusieurs étapes, les gaz issus de la thermolyse, puis alimenter une colonne à distiller avec les gaz de thermolyse condensés obtenus,
- fractionner les gaz de thermolyse en produits légers, en produits lourds recyclés au réacteur de thermolyse et en acide carboxylique α - β insaturé ayant une pureté supérieure à 98% pouvant être cristallisé pour atteindre une pureté > 99,5%,
- traiter le résidu en phase solide ou le recycler à l'entrée du réacteur de thermolyse

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, d'obtention d'acide acrylique biosourcé comprenant les étapes suivantes qui peuvent être réalisées de façon séquencée ou simultanément:

- Introduction de la biomasse (sous forme de poudre) ou de P3HP 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 du P3HP ou 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 visqueuse voire solide.
- Séparation des deux phases formées dans un séparateur gaz liquide.
- Traitement du résidu pour valorisation en épandage, par combustion, par gazéification hydrothermale ou recyclage en amont du réacteur de

pyrolyse.

- Condensation étagée 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 acrylique et des contaminants qui peuvent être recyclés à nouveau dans le réacteur ou envoyés vers le système de purification.

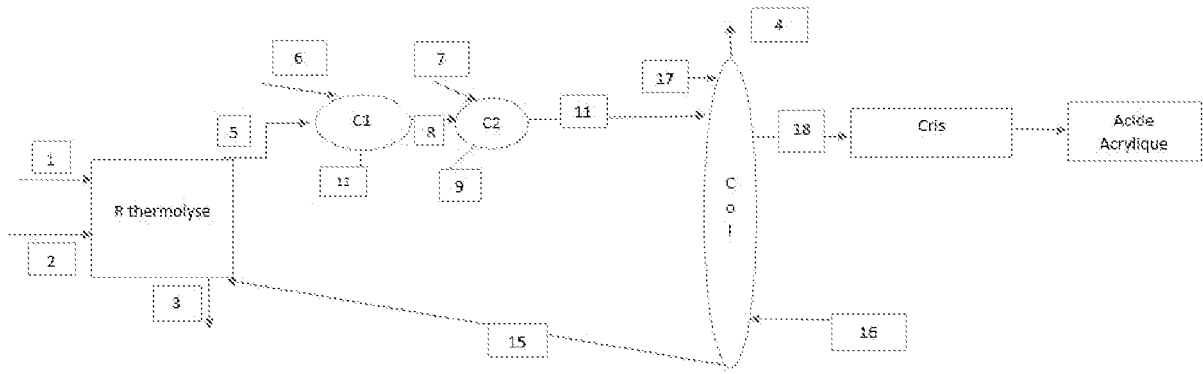
- Traitement de la phase condensée pour obtenir l'acide acrylique par la mise en œuvre d'une à plusieurs colonnes à distiller permettant, d'une part, de séparer l'acide acrylique des produits plus lourds que ce dernier, et d'autre part d'obtenir des produits plus légers que ce dernier.

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

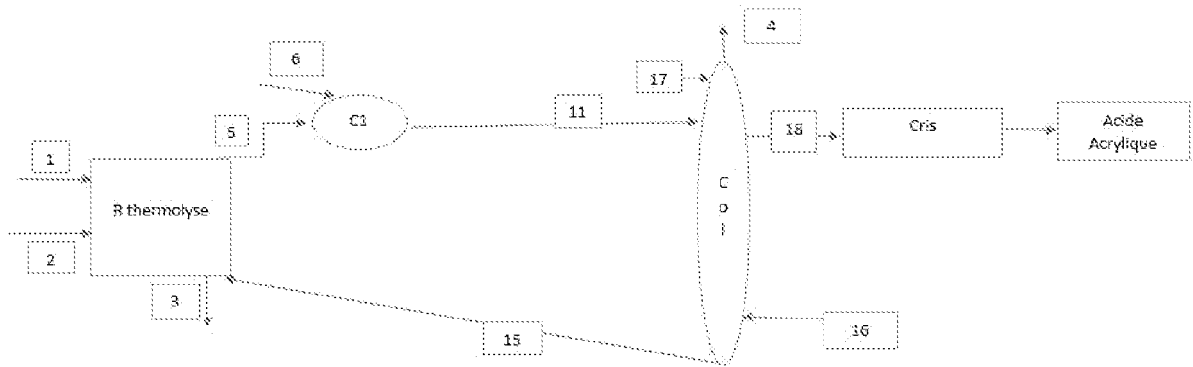
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la biomasse mise en œuvre est traitée au préalable par des opérations de lavage, séchage ou broyage, pour conduire à une biomasse contenant au moins 30% en poids de P3HA, de préférence au moins 50% en poids de P3HA.
- [Revendication 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 le réacteur de thermolyse est un réacteur de solvolysé utilisée également pour dépolymériser des composites ou un réacteur de type polycondensation en milieu fondu.
- [Revendication 14] 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 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction de thermolyse est effectuée pendant deux à quatre heures.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction de thermolyse est effectuée à une pression comprise entre 15 kPa et 40 kPa.
- [Revendication 17] Procédé selon les revendications 1 à 3 dans laquelle la colonne de séparation est équipée d'un soutirage latéral et comporte un nombre de plateaux théoriques compris entre 10 et 30, de préférence entre 20 et 25.
- [Revendication 18] Procédé selon les revendications 1 à 3 dans laquelle la colonne de séparation fonctionne sous une pression réduite généralement comprise entre 3 kPa et 30 kPa, de préférence entre 9 kPa et 20 kPa.
- [Revendication 19] Procédé selon les revendications 1 à 3 dans laquelle le soutirage de la colonne de séparation est effectuée en phase liquide.
- [Revendication 20] 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.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 918312
FR 2303388

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, D	<p>US 2015/183708 A1 (HARRIS STEPHEN [US] ET AL) 2 juillet 2015 (2015-07-02)</p> <p>* alinéa [0007] - alinéa [0016] *</p> <p>* figures 6-7 *</p> <p>* alinéa [0047] - alinéa [0051] *</p> <p>* alinéa [0072] - alinéa [0089] *</p> <p>* alinéa [0094] *</p> <p>* alinéa [0144] - alinéa [0153] *</p> <p>-----</p>	1-20	<p>C07C 51/09</p> <p>C07C 57/08</p>
Y	<p>US 2014/018574 A1 (RAITH CHRISTIAN [DE] ET AL) 16 janvier 2014 (2014-01-16)</p> <p>* alinéa [0105] - alinéa [0109] *</p> <p>* alinéa [0340] - alinéa [0399] *</p> <p>* revendications 1, 23 *</p> <p>-----</p>	1-20	
Y	<p>JP 2015 067567 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 13 avril 2015 (2015-04-13)</p> <p>* alinéa [0030] - alinéa [0041] *</p> <p>* alinéa [0062] - alinéa [0075] *</p> <p>-----</p>	1-20	
A	<p>JP 5 678663 B2 (KYUSHU INST TECHNOLOGY) 4 mars 2015 (2015-03-04)</p> <p>* alinéa [0072] *</p> <p>-----</p>	2	
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>C07C</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 octobre 2023		Patteux, Claudine	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>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.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>.....</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2303388 FA 918312**

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 **16-10-2023**
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
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		

JP 2015067567 A	13-04-2015	JP 6078447 B2	08-02-2017
		JP 2015067567 A	13-04-2015

JP 5678663 B2	04-03-2015	JP 5678663 B2	04-03-2015
		JP WO2010071019 A1	24-05-2012
		WO 2010071019 A1	24-06-2010
