(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 143 600***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 13789**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 C 45/72*** *(2023.01), C 07 C 45/82, 49/603*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 19.12.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 21.06.24 Bulletin 24/25.

(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 SA* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** RUPPIN Christophe et BOISSON Claudine.

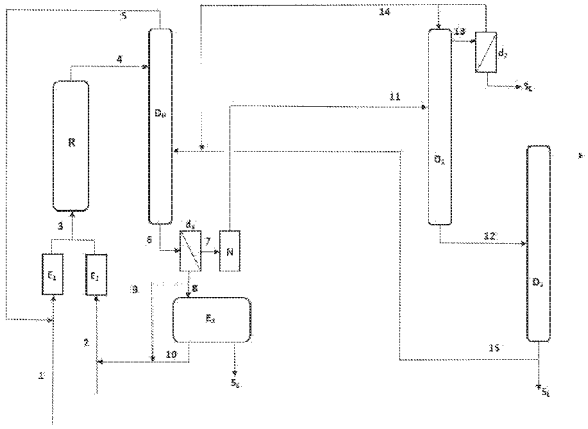
(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA France SA.

(74) **Mandataire(s) :** BANDPAY & GREUTER.

(54) Procédé de synthèse d'isophorone en phase liquide avec recyclage du catalyseur alcalin par électrodialyse.

(57) La présente invention porte sur un procédé de synthèse en phase liquide d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone comprenant les étapes successives suivantes :a) réaction de condensation de l'acétone au sein d'un réacteur en milieu alcalin puisb) distillation, éventuellement réactive, du mélange réactionnel issu du réacteur, puisc) séparation du flux récupéré en pied de la colonne de distillation, éventuellement réactive, de l'étape b) de manière à séparer la phase aqueuse alcaline de la phase organique, puisd) extraction et/ou purification de la phase organique de manière à récupérer l'isophorone, caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes successives suivantes :e) traitement par électrodialyse de la phase aqueuse alcaline récupérée à l'issue de l'étape c) f) recyclage vers le réacteur de l'étape a) de la phase aqueuse issue de l'électrodialyse qui présente une teneur en hydroxyde alcalin supérieure à la teneur en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse récupérée à l'issue de l'étape c).

[Fig. 1]



FR 3 143 600 - A1

Description

Titre de l'invention : Procédé de synthèse d'isophorone en phase liquide avec recyclage du catalyseur alcalin par électrodialyse

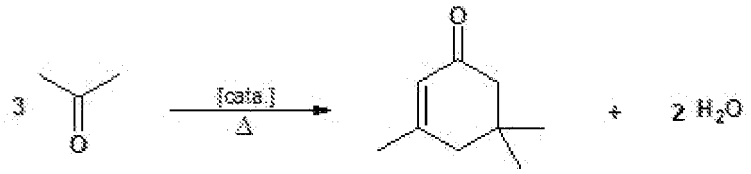
Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de synthèse en phase liquide d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone comprenant le traitement par électrodialyse d'un effluent aqueux généré lors de la synthèse.

Arrière-plan technique

[0002] L'isophorone (ou 3,5,5-triméthylcyclohex-2-énone) est une cétone cyclique α,β-insaturée d'utilisation croissante comme intermédiaire de synthèse, notamment pour la fabrication de l'isophorone diamine utilisée en tant que durcisseur de résines époxy, de l'isophorone diisocyanate utilisé en tant que monomère de polyuréthanes, du 3,5-xylénol utilisé comme précurseur du PCMX (agent antimicrobien), de la céto-isophorone, qui est un intermédiaire de synthèse de la vitamine E et du 3,5,5-triméthycyclohexanol utilisé en tant que précurseur de l'homosalate (absorbeur UV). L'isophorone est également un excellent solvant de haut point d'ébullition de nombreuses résines naturelles et synthétiques. Elle est également utilisée en tant que solvant dans l'industrie des peintures, des encres et des vernis, et aussi dans l'agrochimie pour la formulation de concentrés émulsifiables de pesticides.

[0003] L'isophorone est classiquement obtenue par autocondensation catalytique de 3 molécules d'acétone, selon la réaction suivante :



[0004] La réaction est opérée en phase liquide ou en phase gaz.

[0005] Les procédés en phase gaz décrits dans la littérature mettent en œuvre essentiellement des catalyseurs hétérogènes solides, alors que les procédés en phase liquide utilisent des systèmes catalytiques homogènes ou hétérogènes.

[0006] La synthèse de l'isophorone par condensation de l'acétone en phase liquide est réalisée quasi exclusivement dans des conditions alcalines à température élevée et sous haute pression ; la catalyse alcaline étant effectuée le plus souvent par mise en œuvre d'une solution aqueuse de soude ou de potasse.

[0007] Du fait de la faible solubilité de la base minérale dans l'acétone, il est recherché des procédés visant à favoriser le contact de l'acétone avec le catalyseur. Ainsi, il est connu du document US 2,344,226 de réaliser la synthèse en réacteur agité. Le

document FR 1 238 954 divulgue une synthèse utilisant un réacteur tubulaire avec garnissage interne. Le document US 2,399,976 divulgue une synthèse utilisant un réacteur tubulaire équipé d'un système de recirculation. Les documents CN 102367223 et CN 102516051 divulguent une synthèse utilisant un système de prémélange, tel qu'un mélangeur statique. Il est également connu du document FR 1042057 de remplacer la solution aqueuse alcaline par une solution alcoolique alcaline.

[0008] La synthèse peut être opérée en continu en réacteur tubulaire sans équipement particulier de mélangeage via la mise en œuvre de très faibles concentrations pondérales de soude ou de potasse. Généralement, les concentrations en catalyseur sont inférieures à 1 % en poids, voire de l'ordre de 0,1 % en poids par rapport au poids total du mélange réactionnel. Cette faible concentration permet un mélange monophasique. Ces procédés sont décrits dans les documents FR 1 316 515, DD145096, EP 2 649 032, EP 2 707 352, EP 2 837 618.

[0009] La synthèse peut également être réalisée par distillation réactive via l'injection d'acétone et d'une solution aqueuse de soude ou de potasse dans une colonne de distillation réactive de façon à maintenir une faible concentration en soude ou en potasse (< 0,1 % en poids par rapport au poids total du mélange réactionnel) et à faire réagir l'acétone à contre-courant avec la soude ou la potasse. Ce procédé est décrit dans les documents FR 1 315 788, FR 2 271 191 et FR 2 328 686.

[0010] La réaction d'autocondensation de l'acétone et/ou l'hydrolyse des intermédiaires réactionnels et des sous-produits de polycondensation génère un effluent aqueux alcalin. Outre la solution aqueuse alcaline initiale mise en œuvre, cet effluent comprend l'eau résultant de la réaction d'autocondensation de l'acétone en isophorone et contient de faibles quantités de produits organiques (principalement l'isophorone). Cet effluent doit faire l'objet d'un traitement spécifique coûteux pour limiter son impact environnemental lors de son rejet.

[0011] Il est connu du document US 8,889,914 B2 un procédé dans lequel la phase aqueuse de la colonne d'hydrolyse est traitée par distillation et par évaporation flash, afin de recycler une partie des composés organiques et de l'eau contenue dans ce flux. Ce procédé permet de récupérer la majeure partie des organiques et de l'eau, mais pas le catalyseur. Ainsi, la totalité du catalyseur injecté dans la réaction est perdue. Le problème de gestion de l'effluent aqueux résiduel se pose toujours : il doit être neutralisé, puis les sels issus de cette neutralisation doivent être éliminés avant rejet de l'eau dans le milieu naturel.

[0012] Il existe donc un besoin pour un procédé de synthèse d'isophorone plus économique en réactif, plus économique en énergie et plus respectueux pour l'environnement. Le procédé recherché doit générer moins de déchets, sans pour autant perdre en sélectivité, ni en productivité.

Brève description de l'invention

[0013] La présente invention porte sur un procédé, de préférence continu, de synthèse en phase liquide d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone comprenant les étapes successives suivantes :

a) réaction de condensation de l'acétone au sein d'un réacteur en milieu alcalin puis

b) distillation, éventuellement réactive, du mélange réactionnel issu du réacteur, puis

c) séparation du flux récupéré en pied de la colonne de distillation, éventuellement réactive, de l'étape b) de manière à séparer la phase aqueuse alcaline de la phase organique, puis

d) extraction et/ou purification de la phase organique de manière à récupérer l'isophorone,

caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes successives suivantes :

e) traitement par électrodialyse, en continu ou en batch, de la phase aqueuse alcaline récupérée à l'issue de l'étape c)

f) recyclage vers le réacteur de l'étape a) de la phase aqueuse issue de l'électrodialyse qui présente une teneur en hydroxyde alcalin supérieure à la teneur en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse récupérée à l'issue de l'étape c).

[0014] D'autres caractéristiques avantageuses du procédé selon l'invention sont précisées dans la suite :

[0015] -l'électrodialyseur comporte au moins une membrane échangeuse d'ions comprenant une matrice à base de polymères comprenant au moins un polymère ou copolymère fluoré, de préférence du PVDF,

[0016] -l'électrodialyseur présente une surface active totale d'échange comprise entre 1 et 10 m^2 par tonne de phase aqueuse alcaline à traiter, et de préférence comprise entre 2 et 5 m^2 par tonne de phase aqueuse alcaline à traiter,

[0017] -une densité de courant comprise entre 20 et 200 mA/cm^2 et de préférence comprise entre 30 et 100 mA/cm^2 est appliquée à l'électrodialyseur,

[0018] -l'électrodialyseur comprend plusieurs unités d'électrodialyse en parallèle ou en série,

[0019] -la solution aqueuse d'hydroxyde alcalin est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium,

[0020] -la concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse présente au sein du réacteur est supérieure ou égale à 50 g/L, de préférence comprise entre 50 et 200 g/L, de préférence entre 80 et 150 g/L et plus préférentiellement entre 100 et 150 g/L,

[0021] -le rapport du débit pondéral du flux de solution aqueuse d'hydroxyde alcalin alimentée (Qhydroxyde alcalin) et du débit pondéral du flux organique alimenté (Qorga) est compris entre 0,25 et 1,0, de préférence entre 0,4 et 0,8 et plus préférentiellement entre 0,5 et 0,7,

[0022] -la concentration de la solution aqueuse en hydroxyde alcalin à l'alimentation est comprise entre 5 et 40 g/L, de préférence entre 10 et 40 g/L, et plus préférentiellement entre 15 et 35 g/L.

[0023] L'invention porte également sur l'utilisation d'un électrodialyseur tel que défini ci-dessus, pour traiter au moins un effluent alcalin aqueux issu d'un procédé de synthèse d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone en phase liquide.

Brève description de la figure

[0024] [Fig.1] est un schéma du dispositif mettant en œuvre le procédé revendiqué.

Description détaillée

[0025] D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui suit.

[0026] Il est précisé que les expressions « de …à … » et « compris entre … et …. » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

[0027] Le procédé selon l'invention comprend les étapes consécutives suivantes.

[0028] *Etape a) Réaction de condensation de l'acétone au sein d'un réacteur en milieu alcalin*

[0029] La synthèse peut être opérée par injection, de préférence en continu, d'un flux d'une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin et d'un flux d'une solution organique comprenant de l'acétone au travers d'un réacteur R.

[0030] Avantageusement, le rapport du débit pondéral du flux de solution aqueuse d'hydroxyde alcalin alimentée (Qhydroxyde alcalin) et du débit pondéral du flux organique alimenté (Qorga) est compris entre 0,25 et 1,0, de préférence entre 0,4 et 0,8 et plus préférentiellement entre 0,5 et 0,7.

[0031] La concentration de la solution aqueuse en hydroxyde alcalin à l'alimentation peut être comprise entre 5 et 40 g/L, de préférence entre 10 et 40 g/L, et plus préférentiellement entre 15 et 35 g/L.

[0032] Les flux peuvent être préchauffés au préalable à l'aide d'échangeurs de chaleur.

[0033] La température réactionnelle au sein du réacteur peut être comprise entre 180 et 250 °C, et de préférence entre 200 et 230 °C, et sous une pression absolue comprise entre 30 et 50 bars, de préférence entre 35 et 45 bars, et encore plus préférentiellement entre 38 et 42 bars.

[0034] Le réacteur R est de préférence un réacteur tubulaire, et plus particulièrement un réacteur tubulaire en position verticale. De plus, il peut, le cas échéant, être constitué de plusieurs réacteurs tubulaires alimentés en parallèle.

[0035] De préférence, la concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse présente au sein du réacteur est supérieure ou égale à 50 g/L, de préférence comprise entre 50 et

200 g/L, de préférence entre 80 et 150 g/L et plus préférentiellement entre 100 et 150 g/L.

[0036] Le mélange réactionnel est récupéré en sortie du réacteur et conduit vers une colonne à distiller.

[0037] *Etape b) : Distillation*

[0038] Le mélange réactionnel récupéré en sortie du réacteur est distillé au travers d'une colonne, éventuellement réactive.

[0039] Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, le procédé comporte une distillation réactive d'hydrolyse, permettant d'hydrolyser les produits lourds. Selon cette éventualité, le procédé peut comporter deux ou trois distillations successives, de manière à purifier à chaque distillation la fraction comportant majoritairement l'isophorone.

[0040] Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, le procédé ne comporte pas de distillation réactive, mais une succession de distillations non réactives. De préférence, le procédé comporte quatre à six distillations successives, de manière à purifier à chaque distillation la fraction comportant majoritairement l'isophorone. Les produits lourds isolés grâce à ces distillations peuvent être recyclés.

[0041] A l'issue de la première distillation, réactive ou non, l'acétone non convertie est récupérée en tête de colonne et le brut réactionnel concentré est soutiré en pied de colonne. L'acétone récupérée en tête de colonne peut être recyclée vers le réacteur R.

[0042] *Etape c) : Séparation*

[0043] Le brut réactionnel concentré soutiré en pied de la première colonne de distillation est séparé, de préférence par décantation. La phase aqueuse alcaline peut être séparée de la phase organique riche en isophorone à l'aide d'un décanteur.

[0044] *Eventuelle neutralisation de la phase organique.*

[0045] L'hydroxyde alcalin éventuellement présent dans la phase organique riche en isophorone récupérée à l'étape de séparation c) peut être neutralisé. Cette neutralisation peut être réalisée par toute technique connue de l'homme de l'art, mais de préférence au moyen d'un acide minéral procurant un effet tampon. De préférence, l'acide phosphorique est utilisé.

[0046] *Etape d) : Extraction et/ou purification*

[0047] La phase organique riche en isophorone récupérée à l'étape de séparation, puis éventuellement neutralisée, est purifiée. De préférence, elle est distillée, de préférence sous pression réduite afin d'extraire majoritairement en pied de colonne les sous-produits de polycondensation et de récupérer en tête de colonne un flux constitué majoritairement d'isophorone.

[0048] *Distillation(s) ultérieure(s)*

[0049] Le flux constitué majoritairement d'isophorone récupéré à l'étape précédente peut

subir plusieurs distillations successives de manière à obtenir un degré de purification élevé.

[0050] *Etape e) : Traitement par électrodialyse*

[0051] Le flux aqueux sortant de l'étape de séparation c), de préférence sortant d'un décanteur subit un traitement par électrodialyse.

[0052] Cette étape de traitement peut être effectuée en batch ou en continu.

[0053] Cette phase aqueuse alcaline est traitée par électrodialyse afin de récupérer :

-une phase aqueuse présentant une teneur en hydroxyde alcalin supérieure à la teneur en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse récupérée à l'issue de l'étape c) ; et

- une phase aqueuse présentant une teneur en hydroxyde alcalin inférieure à la teneur en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse récupérée à l'issue de l'étape c).

[0054] En d'autres termes, l'électrodialyseur permet l'obtention d'une phase enrichie en catalyseur et d'une phase appauvrie en catalyseur.

[0055] L'électrodialyse est réalisée dans tout équipement connu de l'homme de l'art permettant la migration d'ions à travers des membranes échangeuses d'ions sélectives (anioniques ou cationiques) sous l'action d'un champ électrique appliqué perpendiculairement aux membranes. L'électrodialyseur comprend au moins une unité d'électrodialyse comportant au moins au minimum 2 électrodes : une anode et une cathode, et des membranes anioniques et cationiques disposées alternativement en parallèle de façon à constituer au moins un compartiment de concentration et au moins un compartiment de dilution. Avantageusement, l'électrodialyseur est constitué de plusieurs unités d'électrodialyse en parallèle ou en série.

[0056] Dans le cas de la phase aqueuse alcaline chargée en hydroxyde alcalin, les cations alcalins traversent les membranes cationiques, notées MEC ci-après et les anions OH^- traversent les membranes anioniques, notées MEA ci-après. Ainsi, dans le cas de la phase aqueuse alcaline chargée en hydroxyde de sodium, les cations Na^+ traversent les membranes cationiques (MEC), et les anions OH^- traversent les membranes anioniques (MEA). Dans le cas de la phase aqueuse alcaline chargée en hydroxyde de potassium, les cations K^+ traversent les membranes cationiques (MEC) et les anions OH^- traversent les membranes anioniques (MEA). Ces membranes échangeuses d'ions comprennent une matrice polymérique sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels, préférentiellement de type sulfonique $-(SO_3)^-$ ou phosphorique $-(PO_3)^{2-}$ pour les MEC et préférentiellement de type alkyl ammonium $-(NR_3)^+$, $-(NHR_2)^+$, $-(NH_2R)^+$ ou alkylsulfonium $-(SR_2)^+$ pour les MEA ; le ou les groupes R, identiques ou différents, désignant un groupe alkyle saturé en C_1-C_6.

[0057] De préférence, les membranes échangeuses d'ions comprennent des matrices à base de polymères pouvant notamment comprendre des polymères ou copolymères fluorés, dont en particulier du PVDF.

[0058] De préférence, la surface active totale d'échange constituée par l'ensemble des membranes échangeuses d'ions de l'électrodialyseur est comprise entre 1 et 10 m^2 par tonne de phase aqueuse alcaline à traiter, et de préférence comprise entre 2 et 5 m^2 par tonne de phase aqueuse alcaline à traiter.

[0059] De préférence, une densité de courant comprise entre 20 et 200 mA/cm^2 et en particulier comprise entre 30 et 100 mA/cm^2 est appliquée à l'électrodialyseur.

[0060] Selon un mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, l'électrodialyseur présente une surface active totale d'échange comprise entre 1 et 10 m^2 par tonne de phase aqueuse alcaline à traiter et une densité de courant comprise entre 20 et 200 mA/cm^2.

[0061] Selon un mode de mise en œuvre préféré du procédé selon l'invention, l'électrodialyseur présente une surface active totale d'échange comprise entre 2 et 5 m^2 par tonne de phase aqueuse alcaline à traiter et une densité de courant comprise entre 30 et 100 mA/cm^2 est appliquée à l'électrodialyseur.

[0062] Le traitement par électrodialyse des effluents aqueux permet de recycler le catalyseur et d'éviter ainsi sa perte dans les eaux usées, et par conséquent le traitement de ces eaux usées. Ce traitement permet également d'éliminer du procédé l'eau en excès.

[0063] Cette quantité d'eau en excès correspond à l'eau formée dans le réacteur moins l'eau consommée dans la colonne d'hydrolyse, moins l'eau solubilisée dans l'isophorone brute qui est éliminée en tête de l'une des colonnes à distiller ultérieures.

[0064] Le flux aqueux appauvri en catalyseur en sortie de l'électrodialyse peut être envoyé sur une installation de traitement des eaux résiduaires S_E.

[0065] *Etape f) : Recyclage*

[0066] La phase aqueuse enrichie en catalyseur issue de l'électrodialyseur, c'est-à-dire présentant une teneur en hydroxyde alcalin supérieure à la teneur en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse récupérée à l'issue de l'étape c) est recyclée vers l'étape réactionnelle.

[0067] *Utilisation*

[0068] L'invention a également pour objet une utilisation d'un électrodialyseur tel que défini ci-dessus pour traiter au moins un effluent aqueux alcalin issu d'un procédé de synthèse d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone en phase liquide. La phase aqueuse enrichie en catalyseur alcalin obtenue peut être recyclée au niveau du réacteur de la réaction d'autocondensation de l'acétone.

[0069] Par effluent aqueux, on entend au sens de la présente invention toute solution aqueuse alcaline produite par le procédé de synthèse d'isophorone. De préférence, le procédé de synthèse est tel que défini ci-dessus, c'est-à-dire qu'il comprend les étapes a) à d) définies ci-dessus.

[0070] L'invention concerne également un procédé de traitement d'au moins un effluent

aqueux alcalin tel que défini ci-dessus issu d'un procédé de synthèse d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone en phase liquide tel que défini ci-dessus, comprenant une étape de traitement par un électrodialyseur tel que défini ci-dessus.

Description de la figure

[0071] [Fig.1] représente un mode de réalisation du procédé selon l'invention.

[0072] L'acétone est introduite via la conduite 1 dans l'échangeur de chaleur E1. La solution aqueuse d'hydroxyde alcalin est introduite via la conduite 2 dans l'échangeur de chaleur E2. Les flux préchauffés sont récupérés dans une conduite 3 et introduits dans le réacteur tubulaire R.

[0073] Le mélange réactionnel issu du réacteur tubulaire R est introduit dans la colonne de distillation réactive d'hydrolyse D_H via la conduite 4. L'hydrolyse du mélange réactionnel est effectuée sous pression réduite.

[0074] L'acétone n'ayant pas été convertie au sein du réacteur tubulaire R est récupérée en tête de la colonne D_H. Cette fraction est recyclée via la conduite 5 vers la conduite 1.

[0075] Le brut réactionnel concentré est récupéré en pied de la colonne D_H et est amené vers le décanteur d1 via la conduite 6.

[0076] Le décanteur d1 sépare la phase aqueuse de la phase organique.

[0077] La phase aqueuse alcaline est éliminée via la conduite 8. Cette conduite 8 amène tout ou partie de la phase aqueuse vers l'électrodialyseur E_d. La phase aqueuse restante éventuelle, qui n'est pas amenée à l'électrodialyseur est recyclée telle quelle à l'étape réactionnelle via la conduite 9 vers la conduite 10.

[0078] La phase aqueuse alcaline est traitée par électrodialyse au sein de E_d afin :

[0079] -de récupérer une phase aqueuse enrichie en catalyseur (hydroxyde alcalin), recyclée à l'étape réactionnelle via la conduite 10, et

[0080] -d'éliminer une phase aqueuse appauvrie en catalyseur, envoyée vers un traitement d'eaux résiduaires S_E.

[0081] La phase organique issue du décanteur d1 est amenée au neutraliseur N via la conduite 7. La phase organique neutralisée est amenée à la colonne à distiller D1 via la conduite 11.

[0082] La distillation sous pression réduite à l'aide de la colonne à distiller D1 permet de récupérer en tête de la colonne D1 l'eau résiduelle et les impuretés organiques légères éventuelles et en pied de colonne un flux comprenant majoritairement de l'isophorone, qui est transféré via la conduite 12 vers la colonne à distiller D2.

[0083] Le flux extrait en tête de la colonne D1 est conduit via une conduite 13 vers un décanteur d_2 afin de séparer une phase aqueuse envoyée vers un traitement d'eaux résiduaires S_E et une phase organique renvoyée au reflux de la colonne D1 et, le cas échéant, recyclée pour partie dans la colonne d'hydrolyse $D_H$via la conduite 14 vers la conduite 15.

[0084] La distillation sous pression réduite à l'aide de la colonne à distiller D2 permet de récupérer en tête de la colonne D2 l'isophorone d'une pureté supérieure à 99 % et en pied de colonne des sous-produits de polycondensation $C_{3n}H_{(4n+2)}O$. Ces sous-produits sont recyclés, en tout ou partie, via la conduite 15 vers la colonne réactive D_H. La partie de la fraction récupérée comportant les sous-produits de polycondensation $C_{3n}H_{(4n+2)}O$, qui n'est pas recyclée est récupérée (S_L).

[0085] De préférence, la concentration pondérale en isophorone du flux à l'alimentation de D_1 est supérieure à 70 %, de préférence supérieure à 75 %.

[0086] De préférence, la concentration pondérale en isophorone du flux à l'alimentation de D_2 est supérieure à 75 %, de préférence supérieure à 80 %.

[0087] Les exemples, qui suivent permettent d'illustrer la présente invention, mais ne sont en aucun cas limitatifs.

Exemples

[0088] Ces exemples illustrent la mise en œuvre de la récupération du catalyseur sur la base d'une production unitaire d'isophorone pure de 1 t/h , en utilisant l'hydroxyde de sodium comme catalyseur.

[0089] Le débit de flux de phase aqueuse alcaline en sortie du décanteur d_1 en pied de la colonne d'hydrolyse D_H est de 4,67 t/h et les concentrations pondérales en hydroxyde de sodium (catalyseur) et en isophorone de cette phase aqueuse sont respectivement de 2,8 % et de 0,85 %.

[0090] **Ex.1** (comparatif, hors invention): Sans aucun recyclage de la phase aqueuse.

[0091] En éliminant la totalité de la phase aqueuse alcaline vers un traitement d'eaux résiduaires, la consommation à l'alimentation de l'étape réactionnelle du procédé de synthèse de l'isophorone est de 131 kg d'hydroxyde de sodium et de 4,3 m^3 d'eau par tonne d'isophorone pure produite, et la perte en isophorone contenue dans la phase aqueuse alcaline est de 39,7 kg par tonne d'isophorone pure.

[0092] **Ex.2** (comparatif, hors invention): Avec recyclage partiel de la phase aqueuse alcaline mais sans traitement de concentration de la purge.

[0093] Après avoir effectué une purge de 0,24 t/h sur le flux de phase aqueuse alcaline afin d'éliminer l'eau excédentaire générée par la réaction, la partie restante majoritaire du flux, soit 4,43 t/h, est recyclée à l'étape réactionnelle et la purge est éliminée telle quelle vers un traitement d'eaux résiduaires.

[0094] La consommation à l'alimentation de l'étape réactionnelle du procédé de synthèse de l'isophorone est alors de 7 kg d'hydroxyde de sodium (tenant compte également de la perte en NaOH solubilisé dans le flux d'isophorone brute et représentant environ 0,25 kg par tonne d' isophorone pure). L'appoint d'hydroxyde de sodium étant réalisé sous forme d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium d'une concentration pondérale de 30,5 %, la consommation en eau est alors de 16 litres d'eau par tonne d'isophorone

pure. Et la perte en isophorone contenue dans la purge de la phase aqueuse alcaline représente 2,0 kg par tonne d'isophorone pure.

Ex.3 (conforme à l'invention):

[0095] Le flux de phase aqueuse alcaline de 4,67 t/h sortant du décanteur d1 est traité au sein d'un électrodialyseur alimenté par un courant électrique continu constant de 60 mA/cm ^{2} de façon à éliminer un flux aqueux d'un débit de 0,23 t/h appauvri en NaOH et à récupérer un flux de 4,44 t/h de phase aqueuse alcaline enrichie en catalyseur (NaOH) et recyclé tel quel à l'alimentation de l'étape réactionnelle. L'électrodialyseur est constitué de 34 cellules fournissant une surface d'échange de 13,3m^2. L'efficacité de l'électrodialyseur est suivie par mesure de la conductivité des différents flux de phase aqueuse sodée : environ 140 mS/cm pour la phase aqueuse alcaline concentrée (2,9 % NaOH) et 16 mS/cm pour la phase aqueuse alcaline diluée (0,3 % NaOH).

[0096] La composition pondérale du flux aqueux appauvri en catalyseur est de 0,05 % d'acétone, 0,85 % d'isophorone, 0,3 % NaOH et 98,8 % d'eau. Ce flux est orienté vers un traitement d'eaux résiduaires S_E.

[0097] Les concentrations pondérales en NaOH et en isophorone de la solution aqueuse enrichie en catalyseur sont respectivement de 2,9 % et de 0,85 %.

[0098] Avec un tel recyclage du catalyseur, la consommation à l'alimentation de l'étape réactionnelle du procédé de synthèse de l'isophorone se limite à 0,95 kg de NaOH (correspondant à 0,7 kg éliminé vers S_E en sortie de l'électrodialyse et à 0,25 kg de NaOH solubilisé dans le flux d'isophorone brute) et à 2 litres d'eau par tonne d'isophorone pure produite. La perte en isophorone contenu dans le flux aqueux éliminé vers le traitement d'eaux résiduaires est de 2 kg par tonne d'isophorone pure.

[0099] L'invention permet donc d'économiser :

[0100] -130 kg de soude, 38 kg d'isophorone et 4,3 m^3 d'eau par tonne d'isophorone, par rapport à un procédé sans aucun recyclage de la phase aqueuse ;

[0101] -6 kg de soude et 14 litres d'eau par tonne d'isophorone par rapport à un procédé avec recyclage via une simple purge de la phase aqueuse.

[0102] L'invention permet ainsi de recycler 99,2 % du catalyseur mis en œuvre dans le procédé de synthèse de l'isophorone et 95 % de l'isophorone contenue dans la phase aqueuse alcaline en sortie de la colonne d'hydrolyse.

[0103] De plus, ce procédé permet d'économiser une quantité d'énergie de 129 kWh par rapport à un procédé qui éliminerait l'eau excédentaire (~230 kg) par un processus d'évaporation thermique qui nécessiterait 135 kWh ; l'électrodialyse ne consommant que 6 kWh par tonne d'isophorone.

[0104] De manière plus générale, la quantité d'eau à éliminer dans le procédé selon l'invention est comprise entre 200 et 250 kg par tonne d'isophorone, selon la quantité de sous-produits formés, le taux d'hydrolyse et la quantité d'eau entraînée avec

l'isophorone brute. La concentration pondérale en eau du flux S_E est supérieure à 98,5 %, outre le catalyseur résiduel, le complément correspond essentiellement à de l'isophorone et à des traces d'acétone.

[0105] Bilan de l'exemple 3 sur l'ensemble du processus : de l'alimentation à l'isophorone finale

[0106] Un flux d'acétone de débit 1,4t/h et un flux d'une solution aqueuse comportant 30% de catalyseur et 70% d'eau de débit 0,003 t/h sont introduits dans le réacteur. Le réacteur est également alimenté par deux flux de recyclage, définis ci-après.

[0107] Le débit du flux du milieu réactionnel en sortie de réacteur est de 14,8t/h.

[0108] Le débit du flux de la phase organique en sortie de colonne réactive et de décanteur est de 1,28t/h. Cette phase organique comporte plus de 79% d'isophorone.

[0109] Le débit du flux de la fraction d'isophorone purifiée en sortie de colonne de distillation est de 1t/h.

[0110] Le débit du flux de la fraction légère provenant de la colonne réactive, qui recycle cette fraction vers le réacteur est de 9t/h.

[0111] Le débit du flux de la phase aqueuse en sortie de colonne réactive et de décanteur est de 4,67t/h. Cette phase aqueuse comporte 2,8% de catalyseur, 0,9% de composés organiques, le reste étant de l'eau. Cette phase aqueuse est introduite dans l'électrodialyseur.

[0112] En sortie d'électrodialyseur, le débit du flux de la phase appauvrie en catalyseur est de 0,23t/h. La phase appauvrie en catalyseur comporte 0,9% de composés organiques, 0,3% de catalyseur, le reste étant de l'eau. Le débit du flux de la phase enrichie en catalyseur et recyclée à l'alimentation du réacteur est de 4,44t/h. La phase enrichie en catalyseur comporte 2,9% de catalyseur, 0,9% de composés organiques, le reste étant de l'eau.

[0113] Ainsi, l'utilisation de l'électrodialyseur et le recyclage de la phase enrichie en catalyseur permet une consommation d'eau et de catalyseur réduite (0,003t/h), un volume d'effluent aqueux minimisé (0,23t/h), une teneur en catalyseur dans l'effluent divisé par 10 et une consommation énergétique réduite.

Revendications

[Revendication 1] Procédé, de préférence continu, de synthèse en phase liquide d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone comprenant les étapes successives suivantes :
a) réaction de condensation de l'acétone au sein d'un réacteur en milieu alcalin puis
b) distillation, éventuellement réactive, du mélange réactionnel issu du réacteur, puis
c) séparation du flux récupéré en pied de la colonne de distillation, éventuellement réactive, de l'étape b) de manière à séparer la phase aqueuse alcaline de la phase organique, puis
d) extraction et/ou purification de la phase organique de manière à récupérer l'isophorone,
caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes successives suivantes :
e) traitement par électrodialyse, en continu ou en batch, de la phase aqueuse alcaline récupérée à l'issue de l'étape c)
f) recyclage vers le réacteur de l'étape a) de la phase aqueuse issue de l'électrodialyse qui présente une teneur en hydroxyde alcalin supérieure à la teneur en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse récupérée à l'issue de l'étape c).

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrodialyseur comporte au moins une membrane échangeuse d'ions comprenant une matrice à base de polymères comprenant au moins un polymère ou co-polymère fluoré, de préférence du PVDF.

[Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrodialyseur présente une surface active totale d'échange comprise entre 1 et 10 m^2 par tonne de phase aqueuse alcaline à traiter, et de préférence comprise entre 2 et 5 m^2 par tonne de phase aqueuse alcaline à traiter.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une densité de courant comprise entre 20 et 200 mA/cm^2 et de préférence comprise entre 30 et 100 mA/cm^2 est appliquée à l'électrodialyseur.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrodialyseur comprend plusieurs unités d'électrodialyse en parallèle ou en série.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'hydroxyde alcalin est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium.

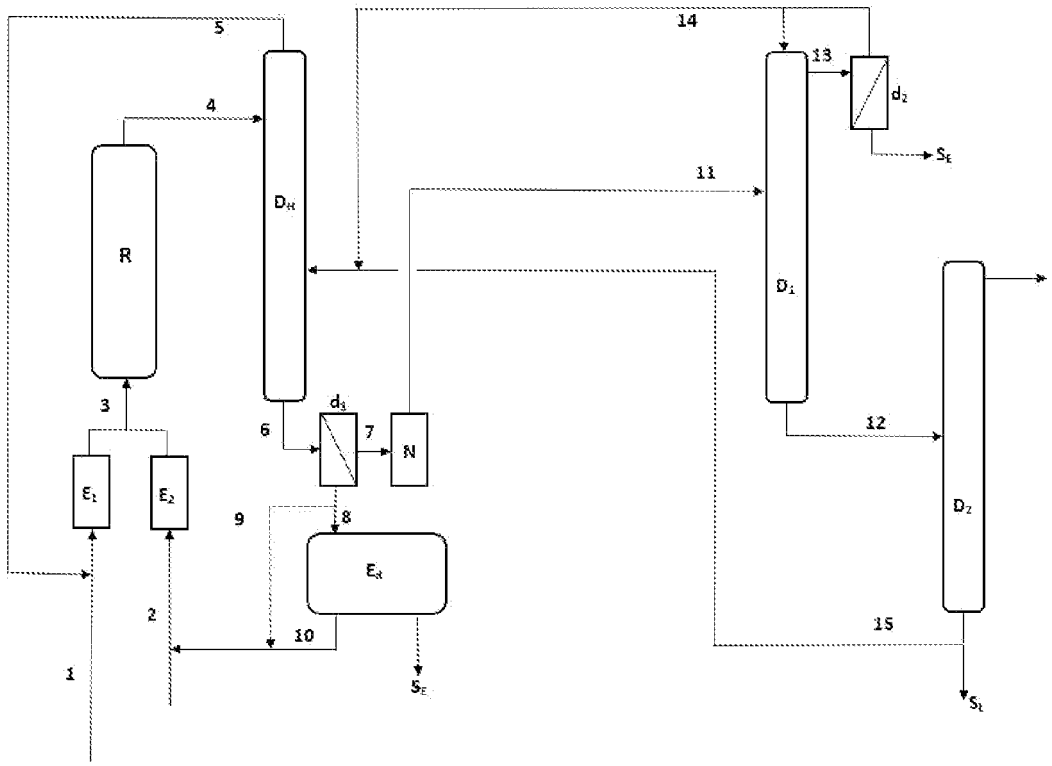
[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en hydroxyde alcalin de la phase aqueuse présente au sein du réacteur est supérieure ou égale à 50 g/L, de préférence comprise entre 50 et 200 g/L, de préférence entre 80 et 150 g/L et plus préférentiellement entre 100 et 150 g/L.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport du débit pondéral du flux de solution aqueuse d'hydroxyde alcalin alimentée (Qhydroxyde alcalin) et du débit pondéral du flux organique alimenté (Qorga) est compris entre 0,25 et 1,0, de préférence entre 0,4 et 0,8 et plus préférentiellement entre 0,5 et 0,7.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration de la solution aqueuse en hydroxyde alcalin à l'alimentation est comprise entre 5 et 40 g/L, de préférence entre 10 et 40 g/L, et plus préférentiellement entre 15 et 35 g/L.

[Revendication 10] Utilisation d'un électrodialyseur, tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour traiter au moins un effluent alcalin aqueux issu d'un procédé de synthèse d'isophorone par autocondensation alcaline de l'acétone en phase liquide.

[Fig. 1]



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 914007
FR 2213789

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		
A,D	US 8 889 914 B2 (ORSCHEL MATTHIAS [DE]; JANSEN ROBERT [DE] ET AL.) 18 novembre 2014 (2014-11-18)	1-10	C07C45/72 C07C45/82 C07C49/603
A	CN 111 377 806 B (WANHUA CHEMICAL GROUP CO LTD; WANHUA CHEMICAL NINGBO CO LTD) 12 juillet 2022 (2022-07-12) * revendication 1 *	1-10	
A	US 3 337 632 A (KARL SCHMITT ET AL) 22 août 1967 (1967-08-22) * revendication 1 *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
3 juillet 2023	Matés Valdivielso, J

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

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

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213789 FA 914007

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 03-07-2023
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 8889914 B2	18-11-2014	CN 102531866 A	04-07-2012
		CN 103228604 A	31-07-2013
		DE 102010062587 A1	14-06-2012
		EP 2649032 A1	16-10-2013
		ES 2669845 T3	29-05-2018
		JP 6230913 B2	15-11-2017
		JP 2014507379 A	27-03-2014
		US 2013261343 A1	03-10-2013
		WO 2012076314 A1	14-06-2012
CN 111377806 B	12-07-2022	AUCUN	
US 3337632 A	22-08-1967	CH 415598 A	30-06-1966
		DE 1144269 B	28-02-1963
		DK 107419 C	29-05-1967
		GB 1000574 A	04-08-1965
		LU 40825 A1	15-01-1962
		NL 272258 A	03-07-2023
		US 3337632 A	22-08-1967

EPO FORM P0465