

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 913 975**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 53895**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 47/22 (2006.01), C 07 C 45/35, 57/055, 323/58**

①②

DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITE

A3

②② Date de dépôt : 19.03.07.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.09.08 Bulletin 08/39.

⑤⑥ Les certificats d'utilité ne sont pas soumis à la
procédure de rapport de recherche.

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : DUBOIS JEAN-LUC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **PROCEDE AMELIORE DE PRODUCTION D'ACROLEINE ET/OU D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE
PROPYLENE.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé amélioré
de production d'acroléine et/ou d'acide acrylique à partir de
propylène, caractérisé en ce que l'on ajoute un composé
basique dans le gaz de réaction contenant du propylène. Ce
procédé permet de réduire de façon significative la forma-
tion des sous-produits indésirables propanaldéhyde et/ou
acide propionique.

FR 2 913 975 - A3



La présente invention concerne un procédé amélioré de production d'acroléine et/ou d'acide acrylique à partir de propylène, permettant de réduire la formation des sous-produits propanaldéhyde et/ou acide propionique.

Dans le procédé de production d'acroléine et/ou d'acide acrylique par oxydation du propylène, le propanaldéhyde et l'acide propionique sont respectivement des impuretés indésirables.

L'oxydation du propylène en acroléine a pour inconvénient majeur de produire du propanaldéhyde comme sous-produit, généralement à des teneurs supérieures à 1000 ppm. La présence de propanaldéhyde pose problème dans les applications de l'acroléine, en particulier pour la synthèse de la méthionine, acide aminé de synthèse utilisée comme complément de l'alimentation animale qui s'est imposé comme substitut des farines de poisson.

Dans le procédé de production de l'acide acrylique, consistant en une oxydation du propylène en acroléine suivie de l'oxydation de l'acroléine en acide acrylique, le propanaldéhyde issu de la première étape est oxydé en acide propionique. La présence de cet acide pose des problèmes dans certaines applications de l'acide acrylique lorsqu'il est présent en de trop grandes quantités. L'acide propionique ne peut pas polymériser avec l'acide acrylique et contribue aux émissions de composés organiques volatils (COV). Ces émissions polluantes de COV sont de plus en plus limitées par la législation. Il est donc nécessaire de réduire ces impuretés à la source.

Le propanaldéhyde et l'acide propionique ont des points d'ébullition très proches de ceux de l'acroléine et de l'acide acrylique respectivement, ce qui ne permet pas une purification par distillation.

La séparation de ces impuretés peut se faire par cristallisation. Cependant, cette technique est fortement consommatrice d'énergie et conduit à deux flux, l'un appauvri en impuretés, l'autre enrichi en impuretés. Cette technique n'est donc appropriée que lorsque plusieurs qualités de produits peuvent co-exister.

Pour pallier ces inconvénients, des solutions ont été recherchées pour réduire la teneur en propanaldéhyde et/ou acide propionique lors de la synthèse de l'acroléine et de l'acide acrylique.

Le document JP 10-218831 décrit une méthode pour réduire la proportion d'acide propionique dans un flux contenant de l'acide acrylique issu de l'oxydation du propylène et/ou du propane, selon un procédé en une étape ou deux étapes. Cette méthode consiste à envoyer le flux sur un lit catalytique spécifique à base d'oxydes de molybdène et bismuth, à haute température. L'acide propionique est dégradé dans ces conditions, mais cette méthode présente l'inconvénient de mettre en œuvre un étage catalytique supplémentaire.

Dans le document JP 2000-053611, une méthode similaire est proposée avec un lit catalytique contenant du molybdène et au moins un élément choisi parmi le fer, le cobalt et le nickel.

Dans les documents JP 11-035519 et JP 2000-169420, il est proposé des catalyseurs spécifiques de conversion de l'acroléine en acide acrylique permettant de contrôler de façon sélective la formation d'acide propionique.

Les solutions proposées dans l'état de la technique ont trait essentiellement au problème de la formation d'acide propionique lors de la conversion de l'acroléine en acide acrylique en mode co-alimenté, en présence d'oxygène moléculaire. Ces solutions consistent, soit à mettre en œuvre un catalyseur d'oxydation d'acroléine plus sélectif, soit à ajouter un lit catalytique supplémentaire permettant d'oxyder l'essentiel de l'acide propionique sans dégrader l'acide acrylique. Cette dernière configuration présente de nombreux inconvénients en terme de surcoût en matière d'investissement et de frais de fonctionnement, mais aussi en terme de productivité car le principe est basé sur une moindre dégradation de l'acide acrylique par rapport à l'acide propionique. Par ailleurs, les exigences environnementales sont de plus en plus sévères au niveau de l'émission des composés organiques volatils, ce qui nécessite de limiter encore davantage les impuretés indésirables.

La Société déposante a maintenant découvert de façon surprenante qu'il est possible de limiter la formation de propanaldéhyde lors de la synthèse de l'acroléine et la formation d'acide propionique lors de la synthèse de l'acide acrylique, en ajoutant un composé basique en faible quantité dans le flux de réactifs.

La présente invention a donc pour objet un procédé de production d'acroléine et/ou d'acide acrylique par oxydation catalytique du propylène, caractérisé en que l'on ajoute un composé basique dans le gaz de réaction contenant du propylène.

5 L'invention porte aussi sur l'utilisation d'un composé basique dans le gaz de réaction contenant du propylène pour limiter la formation de propanaldéhyde et/ou d'acide propionique dans un procédé de production d'acroléine et/ou d'acide acrylique par oxydation du propylène.

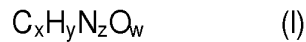
La solution apportée par l'invention peut être appliquée quelle que soit la
10 nature du catalyseur et n'ajoute pas de surcoût en terme d'investissement. Sans que la demanderesse soit tenue à une quelconque explication, le composé basique présent dans le flux contenant le propylène n'est pas impliqué dans la production de l'acroléine et/ou de l'acide acrylique, mais il intervient directement sur la production des produits secondaires tels que le
15 propanaldéhyde et l'acide propionique. Dans le procédé de production de l'acide acrylique, consistant en une oxydation du propylène en acroléine suivie de l'oxydation de l'acroléine en acide acrylique, la réduction de la teneur en acide propionique résulte en partie de la réduction de la production de propanaldéhyde au cours de la première étape.

20 L'effet du composé basique est réversible. En effet, si l'ajout de composé basique est interrompu pendant une durée assez longue (par exemple pendant plus de 24 heures), le catalyseur retrouve ses performances initiales en absence de composé basique. De même, lorsqu'un traitement de régénération du catalyseur à haute température est effectué, et que l'ajout de composé
25 basique est interrompu, le catalyseur retrouve ses performances initiales en absence de composé basique.

Par composé basique, on entend un composé azoté présentant un pKa pour la forme protonée allant de 5 à 12, de préférence de 8 à 11, lorsqu'il est mesuré dans l'eau ou le méthanol à 25°C, selon le standard IUPAC pour la
30 dissociation des amines protonées.

De préférence, le composé est soluble dans l'eau.

De préférence, le composé basique répond à la formule brute :



avec

- x compris entre 0 et 12, bornes incluses,
 y compris entre 2 et 27, bornes incluses,
 5 z compris entre 1 et 3, bornes incluses,
 w compris entre 0 et 2, bornes incluses.

De préférence,

- x est compris entre 0 et 5, plus particulièrement 0 et 4, bornes incluses,
 y est compris entre 2 et 13, plus particulièrement 2 et 11, bornes
 10 incluses,
 z est compris entre 1 et 3, plus particulièrement 1 et 2, bornes incluses,
 w est compris entre 0 et 2, plus particulièrement 0 et 1, bornes incluses.

- Les composés pouvant convenir dans le procédé selon l'invention sont
 par exemple, l'ammoniac sous forme gazeuse ou sous forme aqueuse,
 15 l'hydrazine, l'hydroxylamine, la pyridine, une alkylamine telle que la
 méthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, l'isopropylamine, la
 diisopropylamine, la n-butylamine, la dibutylamine, la tributylamine, la
 monoamylamine, ou une alkyl alcanolamine telle que la méthyléthanol amine,
 la diméthyléthanol amine, l'éthyléthanol amine, la méthyldiéthanol amine, la
 20 diéthyléthanol amine, , la diméthyl-2-propanol amine, l'isopropyléthanol amine,
 la diisopropyléthanol amine, la butyléthanol amine, la dibutyléthanol amine, la
 butyldiéthanol amine, la tert-butyléthanol amine.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention, si l'on ajoute un mélange de
 ces composés.

- 25 On préfère utiliser l'ammoniac ou un composé susceptible de libérer de
 l'ammoniac dans le milieu réactionnel. De manière plus préférée, on utilise
 l'ammoniac sous forme aqueuse (ammoniaque), qui peut être facilement dosée
 et ajoutée au flux gazeux.

- 30 Le gaz de réaction pour l'oxydation catalytique du propylène est
 généralement constitué de propylène, de vapeur d'eau, d'un gaz inerte pouvant
 être de l'azote ou de l'argon, et d'oxygène moléculaire ou d'un gaz contenant de
 l'oxygène moléculaire.

Le composé basique peut être ajouté en continu au gaz de réaction, mais il n'est pas nécessaire de faire un ajout en continu pour obtenir un effet significatif sur la production des impuretés. Le composé basique peut être ajouté en discontinu.

5 Dans le procédé de production de l'acide acrylique, le composé basique peut en outre être ajouté dans le gaz de réaction issu de l'étape d'oxydation du propylène en acroléine qui contient du propylène non réagi et qui peut contenir des traces de propanaldéhyde.

De préférence, le composé basique est ajouté en continu à des teneurs
10 allant de 1 ppm à 10 000 ppm par rapport au débit molaire total de réactifs, plus particulièrement de 1 à 1000 ppm, et de préférence de 1 à 250 ppm.

Quand il est ajouté en discontinu, le composé basique est utilisé à des teneurs allant de 1 à 250 ppm, de préférence de 10 à 100 ppm.

La production d'acroléine et/ou d'acide acrylique par oxydation
15 catalytique du propylène dans le procédé selon l'invention s'effectue selon des conditions bien connues de l'homme du métier, en faisant passer le mélange gazeux réactif sur un catalyseur d'oxydation du propylène pour obtenir un mélange gazeux riche en acroléine. Le catalyseur est généralement de type molybdate de bismuth et la température voisine de 320°C. Puis, la réaction
20 d'oxydation sélective de l'acroléine en acide acrylique s'effectue sur un catalyseur adapté d'oxydation de l'acroléine, généralement de type oxydes mixtes contenant comme constituants essentiels du molybdène, du vanadium, ainsi qu'éventuellement du cuivre, de l'antimoine et d'autres éléments, à une température de l'ordre de 260°C.

25 Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans des réacteurs multitubulaires en lit fixe. Il est possible aussi d'utiliser un réacteur/échangeur à plaques avec un agencement modulaire du catalyseur tel que décrit dans les documents EP 995491, EP 1147807 ou US 2005/0020851.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en présence d'un
30 ballast thermique, comme décrit par exemple dans le document EP 293 224 A1, permettant la mise en œuvre d'un débit de propylène plus élevé.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir de l'acroléine et/ou de l'acide acrylique comportant de faibles teneurs en propanaldéhyde et acide propionique, typiquement des teneurs inférieures à 500 ppm. L'acroléine ainsi produite peut être utilisée avantageusement pour la synthèse de la méthionine.

REVENDEICATIONS

1) Procédé de production d'acroléine et/ou d'acide acrylique par oxydation catalytique du propylène, caractérisé en ce que l'on ajoute un composé
5 basique dans le gaz de réaction contenant du propylène.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé basique est un composé azoté présentant un pKa pour la forme protonée allant de 5 à 12, de préférence de 8 à 11, lorsqu'il est mesuré dans l'eau ou le méthanol à 25°C.

10 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé basique est soluble dans l'eau.

4) Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé basique répond à la formule brute :



15 avec x compris entre 0 et 12, bornes incluses,
y compris entre 2 et 27, bornes incluses,
z compris entre 1 et 3, bornes incluses,
w compris entre 0 et 2, bornes incluses.

20 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que dans la formule (I) :

x est compris entre 0 et 5, de préférence 0 à 4, bornes incluses,
y est compris entre 2 et 13, de préférence 2 et 11, bornes incluses,
z est compris entre 1 et 3, de préférence 1 et 2, bornes incluses,
w est compris entre 0 et 2, de préférence entre 0 et 1, bornes incluses.

25 6) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé basique est l'ammoniac sous forme gazeuse ou sous forme aqueuse, l'hydrazine, l'hydroxylamine, la pyridine, une alkylamine telle que la méthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, l'isopropylamine, la diisopropylamine, la n-butylamine, la dibutylamine, la
30 tributylamine, la monoamylamine, ou une alkyl alcanolamine telle que la méthyléthanol amine, la diméthyléthanol amine, l'éthyléthanol amine, la méthyldiéthanol amine, la diéthyléthanol amine, , la diméthyl-2-propanol amine,

l'isopropyléthanol amine, la diisopropyléthanol amine, la butyléthanol amine, la dibutyléthanol amine, la butyldiéthanol amine, la tert-butyléthanol amine.

7) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé basique est l'ammoniac sous forme aqueuse.

5 8) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé basique est ajouté en continu à une teneur allant de 1 à 10 000 ppm par rapport au débit molaire total de réactifs, de préférence à une teneur allant de 1 à 1000 ppm par rapport au débit molaire total de réactifs.

10 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans un échangeur à plaques.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'un ballast thermique.

15 11) Utilisation d'un composé basique dans le gaz de réaction contenant du propylène pour limiter la formation de propanaldéhyde et/ou d'acide propionique dans un procédé de production d'acroléine et/ou d'acide acrylique par oxydation du propylène.

12) Utilisation de l'acroléine obtenue selon le procédé de l'une des revendications 1 à 9 pour la synthèse de la méthionine.