(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
24 juin 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/052825 A2

(51) Classification internationale des brevets[7] : C07C 67/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003598

(22) Date de dépôt international :
5 décembre 2003 (05.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/15348 5 décembre 2002 (05.12.2002) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ATOFINA** [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(71) Déposant *(pour US seulement)* : **BURTIN, Elie** [FR/FR]; 5, rue de Vernon, F-57740 Longeville-les-Saint-Avold (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **TRETJAK, Serge** [FR/FR]; 80, avenue de la Paix, F-57520 Rouhling (FR). **TEISSIER, Rémy** [FR/FR]; 5, impasse des Bruyères, F-69340 Francheville (FR).

(74) Mandataire : **OHRESSER, François**; ATOFINA, DRDC / DPI, 4-8, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :
— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour toutes les désignations*
— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :
— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** CONTINUOUS ETHYL LACTATE PREPARATION METHOD

(54) **Titre :** PROCEDE CONTINU DE PREPARATION DE LACTATE D'ETHYLE

(57) **Abstract:** The invention relates to a continuous method of preparing ethyl lactate by means of lactic acid esterification using ethanol in the presence of a catalyst. The inventive method consists in continuously extracting a mixture comprising ethyl lactate, ethanol, water and different heavy products from an esterification reaction medium at partial lactic acid conversion rate and, subsequently, subjecting said mixture to a reduced-pressure flash separation, thereby producing an overhead stream containing a mixture of ethyl lactate, ethanol and water, the lower part of said mixture supplying a fractional distillation column.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle par estérification d'acide lactique au moyen de l'éthanol, en présence d'un catalyseur qui consiste à extraire en continu, du milieu réactionnel d'estérification à un taux de conversion partielle de l'acide lactique, un mélange comprenant du lactate d'éthyle, de l'éthanol, de l'eau et divers produits lourds puis à soumettre ce mélange à une séparation flash, sous pression réduite, de laquelle sort un flux de tête comprenant un mélange de lactate d'éthyle, d'éthanol et d'eau lequel mélange alimente, dans sa partie basse, une colonne de distillation fractionnée.

WO 2004/052825 A2

PROCEDE CONTINU DE PREPARATION DE LACTATE D'ETHYLE

La présente invention concerne un procédé de préparation de lactate d'éthyle ayant une pureté supérieure à 97 % à partir d'acide lactique ou d'une composition d'acide lactique.

Le lactate d'éthyle peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres solvants, comme agents de nettoyage et de dégraissage en machine et en milieu non aqueux de surfaces solides telles que les pièces métalliques, les céramiques, le verre, les matières plastiques ayant été souillées par des huiles ou des graisses d'usinage et/ou de leur protection temporaire.

Il peut être également utilisé pour le défluxage des circuits imprimés, opération qui consiste à éliminer le flux de soudure.

Les méthodes les plus utilisées industriellement pour obtenir le lactate d'éthyle consistent en une réaction d'estérification catalysée le plus souvent par des acides, selon la réaction :

$$CH_3CH(OH)CO_2H + EtOH \rightleftharpoons CH_3CH(OH)CO_2CH_2CH_3 + H_2O \qquad (1)$$

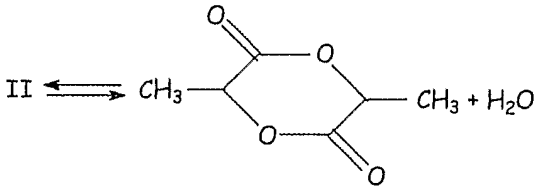
Cependant, la mise en œuvre de cette réaction se trouve compliquée du fait de la présence d'un groupe hydroxyle sur la molécule d'acide lactique.

L'estérification peut donc se faire entre deux molécules d'acide lactique, puis se poursuivre pour donner des oligomères d'acide lactique selon les schémas suivants :

$$2CH_3CH(OH)CO_2H \rightleftharpoons \underset{\text{II}}{HOCH(CH_3)CO_2CH(CH_3)CO_2H} + H_2O \qquad (2)$$

$$II + CH_3CH(OH)CO_2H \rightleftharpoons \underset{\text{III}}{HOCH(CH_3)CO_2[-CH(CH_3)CO_2]_2H} + H_2O \qquad (3)$$

ou



$$\text{IV} \qquad (4)$$

$$nCH_3CH(OH)CO_2H \rightleftharpoons \underset{\text{V}}{HOCH(CH_3)CO_2[CH(CH_3)CO_2]_{n-1}H} + H_2O \qquad (5)$$

Selon les conditions opératoires généralement utilisées, le lactide (IV) ne se forme pas. Par contre, les oligomères (II), (III) et/ou (V) ont été détectées pour la bonne raison qu'industriellement, on utilise des solutions commerciales d'acide lactique.

Par composition d'acide lactique, on entend présentement toute solution aqueuse d'acide lactique, quels que soient son procédé d'obtention et ses caractéristiques, ladite solution ayant une pureté en acide lactique très variable.

Il peut s'agir en particulier de solutions du commerce à 50, 80, 87 ou 90 % de composés organiques, étant entendu que de telles solutions sont en fait des mélanges d'eau, de monomères, de dimères et d'oligomères supérieurs d'acide lactique.

Donc, pour fabriquer de façon productive le lactate d'éthyle (I), il faut, non seulement, estérifier l'acide lactique monomère mais également dépolycondenser les oligomères d'acide lactique.

Sinon, on obtient, par estérification des oligomères de l'acide lactique, des oligomères du lactate d'éthyle selon la réaction :

$$CH_3CH(OH)CO_2[CH(CH_3)CO_2]_n\,H + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CH(OH)CO_2[CH(CH_3)C(O)]_nOC_2H_5 + H_2O \qquad (6)$$

Aussi, pour minimiser, voire supprimer, la formation des oligomères du lactate d'éthyle, provenant de la réaction (6), il est nécessaire d'utiliser un excès important d'éthanol, et, généralement on utilise un rapport molaire éthanol / acide lactique au moins égal à 2,5.

Par ailleurs, il y a lieu de noter que lors de la purification du lactate d'éthyle brut obtenu par estérification de l'acide lactique avec l'éthanol, une réaction de transestérification entre deux molécules de lactate d'éthyle peut se produire selon la réaction :

$$2CH_3CH(OH)CO_2CH_2CH_3 \xrightarrow{CATALYSEUR} CH_3CH(OH)CO_2CH(CH_3)CO_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2OH \qquad (7)$$

Cette réaction de transestérification (7) est généralement conduite en présence de catalyseurs basiques, d'orthotitanates d'alkyle ou de complexes à base de zirconium.

Ainsi, l'estérification de l'acide lactique en lactate d'éthyle est rendue plus compliquée par :

- la présence d'oligomères de l'acide lactique dans les compositions d'acide lactique de départ qu'il s'agit de dépolycondenser pour obtenir l'acide lactique,
- la compétition entre l'estérification attendue (acide lactique, éthanol) et deux estérifications qui conduisent à la formation de lactate d'éthyle oligomère (une estérification entre l'acide lactique et le lactate d'éthyle, une autre entre l'éthanol et un oligomère de l'acide lactique).

En outre, la demanderesse a constaté qu'il pouvait se former un azéotrope binaire eau - lactate d'éthyle compliquant ainsi l'élimination de l'eau du lactate d'éthyle.

Une solution consisterait donc à produire lors de l'estérification de l'acide lactique par l'éthanol, un lactate d'éthyle ayant une teneur en eau aussi faible que possible pour le soumettre à une purification consistant en une distillation sous pression réduite.

C'est ainsi que la demanderesse a trouvé qu'il était possible d'obtenir un lactate d'éthyle ne contenant quasiment plus d'eau, en extrayant en continu du milieu réactionnel d'estérification à un taux de conversion partielle de l'acide lactique un mélange comprenant du lactate d'éthyle, l'éthanol, de l'eau et des produits lourds constitués par de l'acide lactique non transformé et des oligomères du lactate d'éthyle, en soumettant ce mélange à une séparation flash sous pression réduite de laquelle elle obtenait deux flux :

- en pied, de la séparation flash, un flux comprenant de l'acide lactique et des oligomères, (lequel peut être avantageusement recyclé dans le milieu réactionnel) ;
- en tête, de la séparation flash, un flux comprenant un mélange de lactate d'éthyle, d'éthanol et d'eau ; puis en soumettant ce flux de tête à une distillation fractionnée dans certaines conditions de laquelle elle obtenait un lactate d'éthyle ne contenant quasiment plus d'eau.

La présente invention a donc pour objet un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle (I) par estérification d'acide lactique [- ou d'une composition d'acide lactique] au moyen de l'éthanol selon la réaction (1) :

$$CH_3CH(OH)CO_2H + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons \underset{I}{CH_3CH(OH)CO_2CH_2CH_3} + H_2O \qquad (1)$$

qui consiste à faire réagir ledit acide lactique avec l'éthanol selon un rapport molaire éthanol/acide lactique au moins égal à 2,5 et, de préférence allant de 2,5 à 4,5 en présence d'un catalyseur, à une température allant de 50°C à 90°C et, de

préférence, allant de 80°C à 90°C, à pression atmosphérique ; ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- l'on extrait, en continu, à pression atmosphérique, du milieu réactionnel, à un taux de conversion de l'acide lactique au plus égal à 80 %, un mélange comprenant du lactate d'éthyle, de l'acide lactique non transformé, de l'éthanol, de l'eau et de faibles quantités de produits lourds ; puis que
- l'on soumet ce mélange à une séparation flash, à une température comprise entre 80°C et 90°C et sous une pression inférieure ou égale à 65 mbar, et que,
- d'une part, l'on soumet le flux de tête comprenant du lactate d'éthyle, de l'éthanol et de l'eau, à une distillation fractionnée en continu, à pression atmosphérique, en introduisant ledit flux sur un plateau déterminé d'une colonne de distillation ;
- d'autre part, l'on recycle en continu le flux de pied, constitué essentiellement d'acide lactique non transformé et de produits lourds, au milieu réactionnel d'estérification ;

et que l'on récupère, en tête de la distillation fractionnée un mélange d'éthanol et d'eau, et, en pied de la distillation fractionnée, un lactate d'éthyle ayant une teneur en eau au plus égale à 0,3 %, une teneur en éthanol inférieure à 0,5 % et une pureté supérieure à 94 %.

Selon la présente invention, le mélange est extrait du milieu réactionnel lorsque l'on a atteint un taux de conversion de l'acide lactique au plus égal à 80 % et, de préférence, lorsque ce taux de conversion est compris entre 65 % et 75 %.

Ce mélange peut être extrait du milieu réactionnel agité par simple débordement puis acheminé vers un dispositif de séparation flash.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur soluble ou insoluble dans le milieu réactionnel d'estérification.

A titre d'exemple de catalyseurs solubles utilisables selon la présente invention, on citera H_2SO_4 98 %, H_3PO_4, acide méthanesulfonique.

De préférence, on utilisera H_2SO_4 98 %.

Le catalyseur, selon l'invention est utilisé à des teneurs molaires allant de 0,1 % à 4 % et, de préférence, à des teneurs allant de 0,2 % à 3 % par rapport à l'acide lactique 100 % mis en œuvre.

Selon la présente invention, on peut opérer dans un réacteur agité ou selon une technologie en lit fixe. Dans ce dernier cas, on utilisera des catalyseurs solides tels que les résines échangeuses d'ions du type Amberlyst 15.

Selon la présente invention, le flux de tête sortant de la séparation flash alimente une colonne de distillation fractionnée à un endroit approprié de ladite colonne, se situant préférentiellement dans la partie basse de ladite colonne. Cet endroit sera déterminé par l'homme du métier par le calcul, en tenant compte notamment du nombre de plateaux théoriques de la colonne, du taux de reflux, du fractionnement désiré. La distillation est réalisée à pression atmosphérique à une température de pied de colonne allant de 152°C à 165°C.

Les têtes de ladite distillation comprennent de l'éthanol en des quantités au plus égales à 85 % (en poids), de l'eau et des traces de lactate d'éthyle. Ce mélange peut être déshydraté et l'alcool, sous forme d'azéotrope, peut être recyclé dans le milieu réactionnel d'estérification. Le lactate d'éthyle obtenu en pied de la distillation fractionnée à une teneur en eau au plus égale à 0,3 % et peut être soumis à une purification par distillation sous pression réduite (élimination de composés lourds tels que le dimère du lactate d'éthyle et de traces d'acide lactique).

Le procédé selon la présente invention s'applique tout particulièrement à l'estérification par l'éthanol de l'acide lactique contenu dans des compositions d'acide lactique commerciales telles que définies précédemment.

De préférence, on utilisera des compositions d'acide lactique à 87 % en poids d'acide lactique.

Le lactate d'éthyle provenant du pied de la distillation fractionnée ne contient quasiment ni eau ni éthanol, ce qui permet d'obtenir, après une purification aisée, un lactate d'éthyle pur.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en œuvre dans un dispositif tel que représenté sur la figure 1.

Ce dispositif comprend :

- un réacteur (1), éventuellement muni d'une agitation, d'une sonde de température, d'alimentations en acide lactique (2), en éthanol (3) et en catalyseur (4) ;
- une colonne de séparation flash (5) alimentée en phase extraite du réacteur (1) par la conduite d'alimentation (6) ;
- une colonne de distillation fractionnée (7), alimentée en flux de tête de la colonne (5), via la conduite d'alimentation (8) ; munie d'une sortie en tête (9) du mélange éthanol-eau et d'une sortie en pied (10) du lactate d'éthyle ;
- une alimentation du réacteur en lourds (11) provenant du pied de la colonne de séparation flash (5).

L'exemple qui suit illustre l'invention.

EXEMPLE :

Avec le dispositif tel que schématisé sur la figure 1, on effectue l'estérification d'une composition d'acide lactique à 87 % en poids d'acide lactique.

La colonne de distillation (7) a un diamètre de 70cm et est remplie d'un garnissage Sulzer B X 70. Elle possède 35 plateaux théoriques.

Conduite de l'essai

On introduit dans le réacteur (1) :

- une composition d'acide lactique à 87 %,
- de l'éthanol absolu,
- de l'acide sulfurique à 98 %.

Le rapport molaire éthanol/acide lactique est égal à 2,5. L'estérification est réalisée à 80° C sous pression atmosphérique. L'avancement de la réaction est effectué par dosage de l'acide lactique par CPV. Lorsque la conversion dudit acide lactique a atteint 70 %, on extrait en continu du réacteur (1) un mélange comprenant :

- du lactate d'éthyle, de l'éthanol, de l'acide lactique et de l'eau.

Ce mélange est soumis à une séparation flash dans la colonne (5) à 85° C sous une pression de 50 m bar. Le flux de la tête comprenant :

- du lactate d'éthyle, de l'éthanol, de l'acide lactique et de l'eau.

Ce mélange est soumis à une séparation flash dans la colonne (5). Le flux de la tête, comprenant 44 % d'éthanol, 42 % de lactate d'éthyle et 14 % d'eau, est soumis à une distillation fractionnée dans la colonne (7) qui est alimentée par ledit flux de tête au 13ème plateau théorique.

On opère à une température de pied de colonne de 155° C. La température de tête est de 77,2°C. Le taux de reflux est fixé à 1,3. On obtient en tête un mélange comprenant (en poids) 76 % d'éthanol et 24 % d'eau et des traces de lactate d'éthyle (< 0,3 %). En pied, sort le lactate d'éthyle avec une pureté supérieure à 94,6 % et contenant moins de 1 % d'eau et moins de 1 % d'éthanol.

Ce lactate d'éthyle brut est soumis à une purification par distillation fractionnée sous pression réduite.

REVENDICATIONS

1. La présente invention concerne un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle (I) par estérification d'acide lactique [- ou d'une composition d'acide lactique] au moyen de l'éthanol selon la réaction (1) :

$$CH_3CH(OH)CO_2H + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons \underset{(I)}{CH_3CH(OH)CO_2CH_2CH_3} + H_2O \quad (1)$$

qui consiste à faire réagir ledit acide lactique avec l'éthanol selon un rapport molaire éthanol/acide lactique au moins égal à 2,5, en présence d'un catalyseur, à une température allant de 50° C à 90° C et, de préférence allant de 80° C à 90° C, à pression atmosphérique ; ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- l'on extrait, en continu, à pression atmosphérique, du milieu réactionnel, à un taux de conversion de l'acide lactique au plus égal à 80 %, un mélange comprenant du lactate d'éthyle, de l'acide lactique non transformé, de l'éthanol, de l'eau et de faibles quantités de produits lourds ; puis que,
- l'on soumet ce mélange à une séparation flash à une température comprise entre 80° C et 90° C et sous une pression inférieure ou égale à 65 mbar, et que,
- d'une part, l'on soumet le flux de tête comprenant du lactate d'éthyle, de l'éthanol et de l'eau, à une distillation fractionnée en continu, à pression atmosphérique, en introduisant ledit flux sur un plateau déterminé d'une colonne de distillation ;
- d'autre part, l'on recycle en continu le flux de pied, constitué essentiellement d'acide lactique non transformé et de produits lourds, au milieu réactionnel d'estérification ; et que,
- l'on récupère, en tête de la distillation fractionnée un mélange d'éthanol et d'eau, et, en pied de la distillation fractionnée, un lactate d'éthyle ayant une teneur en eau permettant sa purification ultérieure.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un rapport molaire éthanol/acide lactique allant de 2,5 à 4,5.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le mélange est extrait en continu du milieu réactionnel lorsque le taux de conversion de l'acide lactique est compris entre 65 % et 75 %.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le flux de tête sortant de la séparation flash alimente une colonne de distillation fractionnée en un point situé dans la partie basse de ladite colonne.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la distillation fractionnée du flux de tête, issu de la séparation flash, est réalisée à une température de pied de colonne allant de 152° C à 165° C ;

6. Lactate d'éthyle obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en eau au plus égale à 0,3 %.

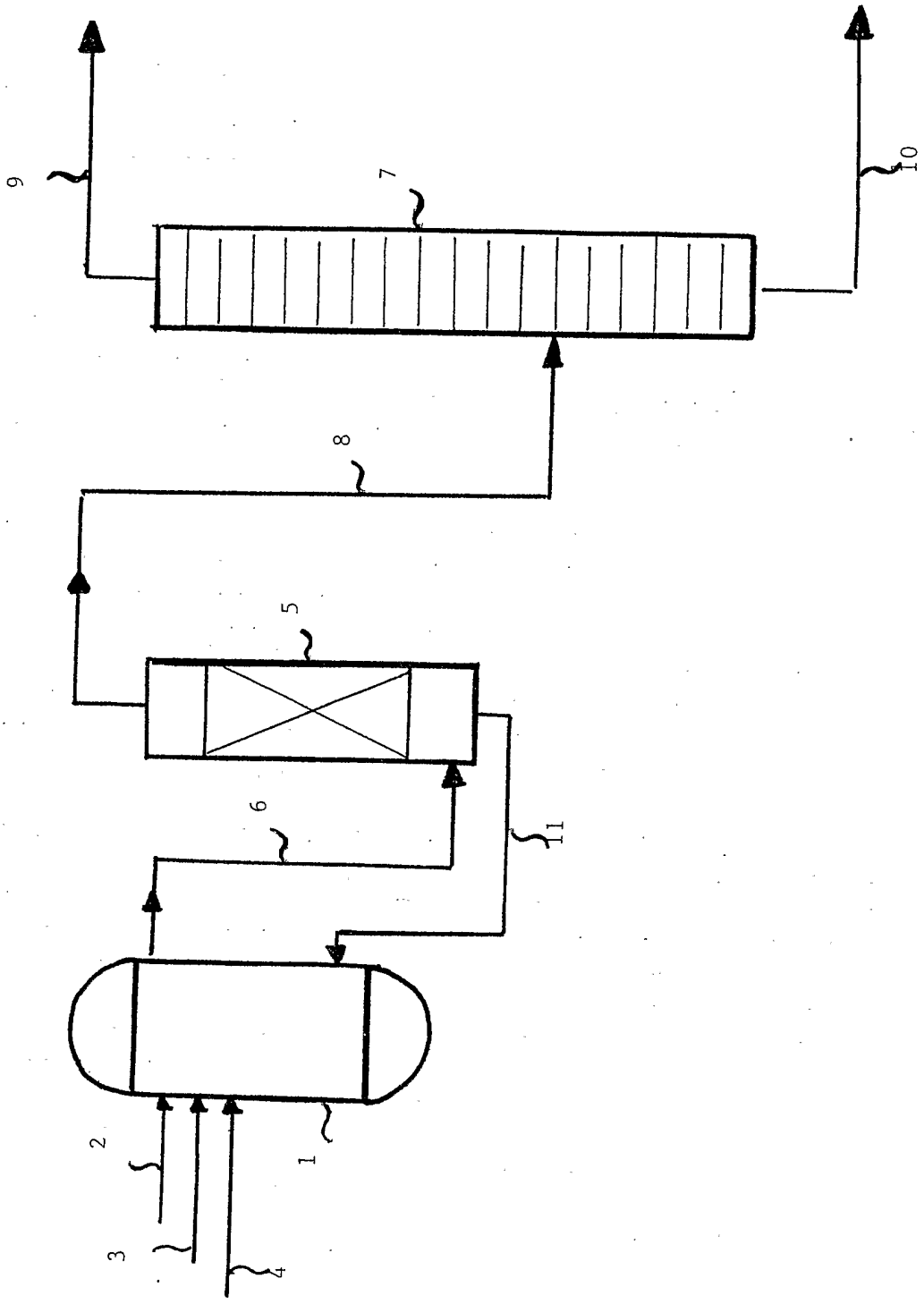


FIGURE 1