

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication :

**3 069 538**

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

②① N° d'enregistrement national :

**17 57038**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 07 C 67/54** (2017.01), B 01 D 3/32, C 07 C 67/03,  
C 07 C 69/54, C 07 C 213/06, C 07 C 219/08

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ PROCÉDE DE PURIFICATION D'ESTERS (METH)ACRYLIQUES.

②② Date de dépôt : 25.07.17.

③③ Priorité :

⑥③ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 01.02.19 Bulletin 19/05.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 15.05.20 Bulletin 20/20.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : TRETJAK SERGE et ROLEZ ELOI.

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

⑦④ Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

**FR 3 069 538 - B1**



## PROCEDE DE PURIFICATION D'ESTERS (METH)ACRYLIQUES

### DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne la production d'esters (méth)acryliques selon un  
 5 procédé en continu par transestérification, et en particulier la purification d'un mélange  
 réactionnel brut comprenant un ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> à l'aide d'une colonne à  
 partition mise en œuvre dans une configuration particulière.

Cette configuration conduit à une simplification du procédé de purification avec  
 une consommation énergétique réduite et une teneur minimisée en impuretés présentes  
 10 dans l'ester (méth)acrylique purifié.

L'invention a trait également à un procédé de production d'ester (méth)acrylique  
 en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, comprenant ce procédé de récupération/purification.

### ARRIERE-PLAN TECHNIQUE ET PROBLEME TECHNIQUE

La synthèse d'esters (méth)acryliques en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> est généralement effectuée par  
 15 réaction de transestérification entre un (méth)acrylate d'alcool léger (dénommé  
 (méth)acrylate léger) et un alcool lourd (alcool en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> correspondant).

Cette réaction est une réaction catalysée équilibrée avec génération d'alcool léger  
 qu'il est nécessaire d'éliminer au cours de la réaction pour déplacer l'équilibre dans le  
 sens de la production de l'ester (méth)acrylique.

Les réactions secondaires au cours de la synthèse produisent des impuretés,  
 20 généralement des sous-produits de point d'ébullition élevé ou proche du point d'ébullition  
 de l'ester recherché, qu'il est nécessaire d'éliminer en vue d'obtenir l'ester  
 (méth)acrylique avec une pureté élevée, satisfaisant aux exigences techniques liées à son  
 utilisation finale en tant que monomère pour fabriquer des polymères utilisables dans de  
 25 nombreux domaines d'application.

Par ailleurs, les produits valorisables présents dans le mélange réactionnel,  
 notamment les réactifs non réagis et le catalyseur, sont dans la mesure du possible  
 recyclés au sein du procédé.

A ces fins, on procède généralement à un processus de séparation/purification  
 30 comportant un ensemble de distillations, d'extractions et/ou décantations, qui est à la fois

relativement complexe à mettre en œuvre, et coûteux d'un point de vue énergétique, et investissement pour un atelier industriel.

Des procédés de purification d'esters (méth)acryliques ont été largement décrits dans l'art antérieur.

5           On peut citer par exemple le document US 7,268,251 dans lequel l'effluent réactionnel provenant d'une transestérification est traité par un procédé nécessitant la mise en œuvre d'au moins quatre colonnes de distillation ou de rectification, dont un évaporateur pour séparer le catalyseur. Il s'avère que le procédé décrit dans le document  
10       US 7,268,251 est compliqué à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, du fait de l'optimisation des conditions opératoires de la succession des quatre éléments de distillation / rectification , pour obtenir un produit d'une grande pureté et une production satisfaisante. Ce procédé, très coûteux en investissement nécessite en outre une surface d'implantation importante. Il est illustré avec la fabrication d'acrylate de diméthyl aminoéthyle à partir de diméthyl aminoéthanol et d'acrylate d'éthyle.

15           Le document EP 960 877 au nom de la Société déposante, illustre un autre procédé de fabrication d'acrylate de diméthyl aminoéthyle. Ce procédé consiste en une élimination du catalyseur et des produits lourds (équeutage) suivie d'une élimination des composés légers (étêtage) et d'une rectification finale d'un mélange brut réactionnel. Ce procédé présente ainsi l'avantage de ne comporter que trois colonnes de distillation dans  
20       le train de purification du mélange réactionnel.

          Le document US 7,294,240 B2 décrit un procédé de fabrication en continu d'esters (méth)acryliques, en particulier la fabrication d'acrylate de diméthyl aminoéthyle à partir de diméthyl aminoéthanol et d'acrylate de butyle, en combinant une synthèse réalisée dans un système réactionnel comprenant deux réacteurs en série afin de limiter les  
25       réactions secondaires, une colonne permettant de séparer le catalyseur du reste du mélange réactionnel et une colonne à distiller à soutirage latéral permettant d'obtenir un acrylate de diméthyl aminoéthyle de haute pureté. La purification du mélange réactionnel met en œuvre deux colonnes de distillation et l'ester purifié est soutiré latéralement de la seconde colonne.

30           Le document WO 2013/110876 décrit un procédé de purification adapté en particulier à l'acrylate de 2-octyle, comprenant une séparation préalable du catalyseur et

la purification à l'aide de deux colonnes de distillation en série ou une colonne de distillation à soutirage latéral.

Il a par ailleurs été proposé d'utiliser une seule colonne de distillation à soutirage latéral pour purifier en une seule étape un mélange réactionnel d'acrylate d'alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>, comme décrit dans le document WO 2014/096648 au nom de la Société déposante.

De façon générale, les procédés de l'art antérieur associent une première séparation du catalyseur du milieu réactionnel, puis une distillation du mélange réactionnel exempt de catalyseur à l'aide d'une ou deux colonnes à distiller pour obtenir un ester (méth)acrylique de grande pureté.

Des procédés de purification simplifiés sont proposés grâce au développement des colonnes de distillation à partition (connues sous la dénomination DWC- Divided wall column). Cette technologie est basée sur une colonne de distillation comprenant une paroi interne de séparation ce qui permet de combiner le fonctionnement de deux colonnes traditionnellement en série dans un seul appareillage.

A titre d'exemple, la demande de brevet EP 2 659 943 décrit une configuration d'une colonne à partition et son fonctionnement dans un procédé de production d'acrylate de 2-éthylhexyle de haute pureté. Bien que cette colonne soit complexe à fabriquer et à opérer, elle présente l'avantage de réduire le coût d'équipement et la consommation d'énergie du processus de purification, comparativement à une installation conventionnelle comprenant deux colonnes de distillation. La question de la stabilisation nécessaire à son bon fonctionnement n'est pas abordée. Le procédé de purification décrit dans ce document ne fait pas mention des problèmes liés à la séparation préalable du catalyseur dont la présence peut engendrer des réactions de rétrogradation dans la colonne à partition.

La demande de brevet JP 2005-239564 décrit également l'utilisation d'une colonne à partition dans un procédé de synthèse d'esters (méth)acryliques, exemplifiée dans le cas de la synthèse de méthacrylate de butyle par réaction de transestérification entre le méthacrylate de méthyle et le butanol. Dans ce procédé, un dévésiculeur est associé à la colonne à partition pour éviter l'entraînement de gouttelettes de stabilisants dans le soutirage latéral et contrôler la quantité de stabilisants dans le produit purifié. La colonne à partition permet d'effectuer la séparation de l'ester visé avec les produits lourds et les produits plus légers. Cependant, le procédé de purification décrit dans ce document

applicable à la production de (méth)acrylates d'amino alkyle et ne résout pas la question de la séparation préalable du catalyseur lorsque les esters sont sensibles à des réactions de rétrogradation.

Il subsiste encore un besoin d'améliorer la purification des esters (méth)acryliques « lourds », comme par exemple l'acrylate de diméthyl aminoéthyle ou l'acrylate de 2-octyle, en termes de séparation / recyclage du catalyseur, et de bilan énergétique du procédé global de purification.

L'objectif de la présente invention répond à ce besoin en fournissant un procédé de récupération d'un ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié à l'aide d'un système de purification comprenant une colonne à partition mise en œuvre dans une configuration particulière, qui permet d'éviter le risque de pollution de l'ester produit fini par les réactions de rétrogradation en présence de catalyseur dans la colonne.

La présente invention fournit ainsi une solution technico-économique au problème de la purification d'un mélange réactionnel brut résultant de la réaction de transestérification d'un ester léger d'acide (méth)acrylique par un alcool en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, avec une réduction du coût d'investissement et d'installation lié à une diminution du nombre de colonnes et de matériels connexes (pompes, échangeurs,...), mais aussi avec un gain énergétique de mise en œuvre, tout en répondant à la demande en matière de pureté de l'ester produit.

## 20 RESUME DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de récupération d'un ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié, à partir d'un mélange réactionnel brut obtenu par transestérification d'un ester (méth)acrylique léger par l'alcool correspondant, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à l'aide d'un système de purification comprenant une colonne à partition équipée d'une paroi séparatrice créant des zones de séparation dans la colonne, la paroi étant non jointive avec le dôme supérieur de la colonne en partie haute et jointive avec le fond de la colonne en partie basse, ladite colonne à partition associée en tête à un condenseur unique et en pied à deux bouilleurs, comprenant une section commune de rectification au-dessus de la paroi, une section de préfractionnement comportant l'alimentation de la colonne, une section de soutirage

séparée de la section de préfractionnement par la paroi comprenant le soutirage de l'ester purifié, et

caractérisé en ce que i) un flux gazeux est extrait en tête de la section de rectification et recyclé après condensation au moins en partie dans le réacteur, ii) un flux est soutiré en pied de la section de préfractionnement et recyclé au moins en partie dans le réacteur, iii) un flux est soutiré en pied de la section de soutirage et recyclé au moins en partie dans la section de préfractionnement de la colonne, et iv) un flux d'ester (méth)acrylique purifié est soutiré latéralement de la section de soutirage en un point situé au-dessus du soutirage de pied de ladite section de soutirage.

Le procédé selon l'invention s'applique à la synthèse de (méth)acrylates d'alkyle, l'alcool utilisé dans la réaction de transestérification étant un alcool aliphatique primaire ou secondaire, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence de 5 à 10 atomes de carbone, et pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que N ou O, de préférence N.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'alcool est un alcool aliphatique primaire ou secondaire, à chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence de 5 à 10 atomes de carbone.

Comme exemples d'alcool, on peut citer le 2-éthyl hexanol, le 2-octanol, ou le 2-propyl heptanol. De préférence, l'alcool est le 2-octanol.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'alcool est un amino alcool, en particulier un dialkyl amino alcool, de formule :



dans laquelle

- A est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Comme exemples d'alcool, on peut citer le N,N-diméthyl aminoéthanol (DMAE), le N,N-diéthyl aminoéthanol, le N,N-diméthyl aminopropanol.

De préférence, l'alcool est le N,N-diméthyl aminoéthanol (DMAE), dénommé aussi dans la suite de l'exposé par diméthyl aminoéthanol.

Par ester (méth)acrylique léger, on entend un (méth)acrylate à chaîne alkyle en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub>, tel que le (méth)acrylate de méthyle ou le (méth)acrylate d'éthyle.

Le terme « (méth)acrylique » signifie acrylique ou méthacrylique ; le terme « (méth)acrylate » signifie acrylate ou méthacrylate.

- 5 De préférence, l'ester (méth)acrylique léger est l'acrylate de méthyle ou l'acrylate d'éthyle, plus préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

Selon un mode de réalisation préféré, l'ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié est un acrylate en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié, plus préférentiellement l'acrylate de 2-octyle ou l'acrylate de diméthyl aminoéthyle (ADAME).

- 10 Le procédé de récupération selon l'invention conduit à un (méth)acrylate en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de pureté au moins équivalente à celle obtenue dans une installation conventionnelle comprenant au moins deux colonnes de séparation, et cela dans des conditions de fonctionnement qui minimisent la dégradation thermique des composés thermosensibles, et dans des conditions énergétiques plus économiques.

- 15 Un autre objet de l'invention est un système de purification adapté à la mise en œuvre du procédé de récupération tel que défini précédemment, ledit système comprenant une colonne à partition équipée d'une paroi séparatrice créant des zones de séparation dans la colonne, la paroi étant non jointive avec le dôme supérieur de la colonne en partie haute et jointive avec le fond de la colonne en partie basse, ladite colonne à partition  
20 associée en tête à un condenseur unique et en pied à deux bouilleurs, comprenant une section commune de rectification au-dessus de la paroi, une section de préfractionnement comportant l'alimentation de la colonne en un mélange à purifier, une section de soutirage séparée de la section de préfractionnement par la paroi comprenant le soutirage du produit purifié.

- 25 Un autre objet de l'invention est un procédé de production d'un ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié, par transestérification d'un ester (méth)acrylique léger avec l'alcool correspondant, caractérisé en ce que le mélange réactionnel brut est soumis au procédé de récupération à l'aide du système de purification tel que défini ci-dessus.

- Ainsi, l'invention permet d'atteindre les spécifications souhaitées en terme de  
30 pureté des esters (méth)acryliques dans des conditions économiques.

#### BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure unique représente la configuration d'un système de purification comprenant une colonne à partition utilisable dans le procédé selon l'invention.

#### EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans  
5 la description qui suit.

Par souci de simplicité de la suite de l'exposé, et de façon non limitative, le procédé de l'invention est décrit en référence à la production d'acrylate de diméthyl aminoéthyle (ADAME) obtenu par transestérification à partir d'acrylate d'éthyle (AE) et diméthyl aminoéthanol (DMAE).

10 Dans le réacteur de transestérification, les composés légers présents dans le milieu réactionnel sont généralement les réactifs résiduels - l'acrylate d'éthyle et le diméthyl aminoéthanol dans ce cas particulier.

Une réaction de cyclisation peut conduire à la formation de 1,4-diméthyl pipérazine (DMPPZ) dont le point d'ébullition est proche de celui du diméthyl  
15 aminoéthanol. Ce sous-produit va donc être extrait en même temps que l'alcool résiduel.

Au titre des réactions secondaires conduisant à la formation de sous-produits lourds au cours de la synthèse d'esters (méth)acryliques, il existe notamment une réaction d'addition de Michael d'une molécule contenant un atome d'hydrogène labile (tel qu'un alcool) sur la double-liaison d'un composé (méth)acrylique (tel que le (méth)acrylate  
20 léger ou l'ester (méth)acrylique formé). Des réactions de cyclisation peuvent aussi se produire.

Dans le cas particulier de la fabrication de l'ADAME à partir d'AE et DMAE, l'alcool DMAE n'ayant pas encore réagi ou l'éthanol libéré s'ajoutent à la double liaison de l'ADAME déjà formé ou de l'AE n'ayant pas réagi, pour former des sous-produits  
25 lourds d'addition de Michael [DMAE+ADAME] ou [DMAE+AE].

Une caractéristique de ces sous-produits est que leur point d'ébullition se trouve au-dessus des points d'ébullition des produits mis en œuvre dans la réaction et/ou de l'ADAME recherché. C'est pourquoi, l'ensemble de ces sous-produits est appelé par la suite sous-produits lourds.



Dans le cas particulier de la synthèse de l'ADAME, les sous-produits lourds comprennent des adduits de Michael, notamment l'éthoxy propionate d'éthyle (EPE), l'éthoxy propionate d'amiéthyle (EPA), l'amiétoxy propionate d'amiéthyle (APA) et l'amiétoxy propionate d'éthyle (APE), et divers autres composés lourds.

5 Le procédé selon l'invention a pour objectif de récupérer l'ester (méth)acrylique avec une pureté supérieure à 99,5%, de préférence supérieure à 99,8% à partir du mélange réactionnel comprenant des sous-produits légers (composés volatils ou composés légers), des sous-produits lourds (composés lourds ou composés les moins volatils), ainsi que le catalyseur de transestérification, et les inhibiteurs de polymérisation généralement ajoutés  
10 dans le réacteur de transestérification. Ceci peut être réalisé avec un système de purification comprenant une colonne à paroi séparatrice associée à un condenseur en tête et deux bouilleurs en pied, tel que représenté à la Figure annexée.

En référence à la Figure, la colonne à partition utilisée dans le procédé selon l'invention comporte une paroi (ou cloison) verticale partielle P, placée à l'intérieur de la  
15 colonne définissant ainsi trois zones distinctes : une zone supérieure, dénommée section de rectification, une zone centrale comprenant deux zones de part et d'autre de la cloison et s'étendant jusqu'au bas de la colonne.

Selon un mode de réalisation, la paroi peut être en partie diagonale. La paroi peut être plane ou cylindrique de sorte que les espaces séparés par la paroi peuvent être  
20 disposés sous forme concentrique.

La paroi telle que mise en place ne sépare pas forcément la zone centrale en deux zones égales, il peut en effet être avantageux dans certains modes de réalisation d'avoir des zones inégales afin de minimiser la perte de charge ou la tendance à l'engorgement selon la nature ou l'intensité des flux circulant dans la colonne.

25 La hauteur de la paroi représente de 30 à 70 % de la hauteur de la colonne.

La zone centrale est constituée de deux zones de part et d'autre de la paroi, dont l'une représente une section dite de préfractionnement et l'autre une section de soutirage du produit pur.

Par souci de simplification dans la suite de l'exposé de l'invention, par « section  
30 de préfractionnement », on entend la section de la colonne à paroi séparatrice qui est alimentée par le flux d'ester (méth)acrylique à purifier, l'alimentation ne se faisant que

d'un seul côté de la paroi ; et par « section de soutirage », on entend la section de la colonne de l'autre côté de la paroi séparatrice d'où est extrait latéralement le flux d'ester (méth)acrylique purifié.

La section de préfractionnement associée à un bouilleur B1, comporte  
 5 l'alimentation F de la colonne, séparant ainsi une section S1 au-dessus de l'alimentation et une section S2 au-dessous de l'alimentation. La section de préfractionnement a pour effet de concentrer les produits les plus volatils dit composés légers, en tête de la colonne, et de concentrer les produits les moins volatils dits composés lourds en pied de la colonne. C'est en particulier dans cette section de préfractionnement associée au bouilleur B1 que  
 10 l'on retrouve en pied de celle-ci le catalyseur, une grande partie des inhibiteurs de polymérisation ainsi que les impuretés lourdes. Ce pied de préfractionnement peut être valorisé en recyclant tout ou partie de celui-ci dans le réacteur de transestérification.

Selon un mode de réalisation, l'alimentation se situe à la moitié inférieure de la section de préfractionnement, de préférence au tiers inférieur, par exemple sous le dernier  
 15 plateau.

La section de soutirage comporte une sortie latérale afin de soutirer l'ester purifié S, la sortie latérale divisant la section de soutirage en deux sections S4 et S5. Le soutirage de l'ester purifié peut être réalisé sous forme d'un flux liquide ou d'un flux gazeux, de préférence on soutire un flux gazeux. Dans cette section, les composés légers ainsi  
 20 que l'ester sont envoyés en tête de la colonne et les composés lourds sont envoyés en pied de la colonne. Un flux de pied comprenant essentiellement des composés lourds et des inhibiteurs de polymérisation et un peu d'ester produit, est soutiré de la section de soutirage associée à un bouilleur B2, et est recyclé avantageusement, au moins en partie, dans la section de préfractionnement, de préférence au niveau de l'alimentation F, ou en  
 25 un point situé au-dessus ou en-dessous de l'alimentation. Le recyclage du pied de la section de soutirage permet de minimiser les pertes en ester (méth)acrylique.

Selon un mode de réalisation, le point de soutirage latéral se situe dans la moitié inférieure de la section de soutirage, de préférence au quart inférieur.

Au-dessus de la paroi en tête de la colonne à partition se trouve une zone  
 30 commune, dite section de rectification S3 qui permet de séparer les composés légers qui sont extraits, puis condensés au moins en partie, dans le condenseur C associé à la colonne. Ce produit condensé est renvoyé en partie comme reflux dans la section S3,

l'autre partie étant envoyé avantageusement au moins en partie à l'entrée du réacteur puisqu'il est constitué principalement de réactifs non réagis et un peu d'ester formé

Un reflux liquide en tête de colonne, peut ainsi être assuré. Au-dessus de la paroi, le liquide est récupéré et séparé de part et d'autre de la paroi vers les sections S1 et S4.

- 5 La fraction massique de liquide retournant vers la section S1 est généralement comprise entre 20 et 50%.

- Un certain nombre de paramètres caractérisent le design et le fonctionnement de la colonne à partition. Il s'agit principalement du nombre d'étages théoriques dans chaque section de la colonne à partition, en particulier les nombres N1, N2, N3, N4, N5
- 10 correspondant respectivement au nombre d'étages de chacune des sections S1 à S5 décrites précédemment, du taux de reflux de la colonne, du rapport de flux liquide provenant de la section de rectification de chaque côté de la paroi, du rapport de flux gazeux provenant de la section de rebouillage de chaque côté de la cloison, du positionnement du point d'alimentation F ou du point de soutirage latéral S du produit
- 15 pur.

Ces différents paramètres peuvent être déterminés à partir de méthodes connues par l'homme de l'art de façon à ce que l'ester (méth)acrylique soit produit avec une pureté répondant aux spécifications désirées.

- La colonne à partition et les internes présents sont choisis pour obtenir le nombre
- 20 d'étages théoriques nécessaires dans chaque section. On pourra utiliser comme internes des plateaux, du garnissage ordonné comme du garnissage structuré ou du garnissage en vrac.

- Selon un mode de réalisation, le nombre d'étages théoriques de la section de préfractionnement S1+S2 est compris entre 1 et 20, et l'alimentation de la colonne est de
- 25 préférence placée au dernier tiers inférieur environ de cette section.

Selon un mode de réalisation, le nombre d'étages théoriques de la section de soutirage S4+S5 est compris entre 1 et 15, et le point de soutirage de l'ester purifié est de préférence placé au dernier quart inférieur environ de cette section.

- Selon un mode de réalisation, le nombre d'étages théoriques de la section de
- 30 rectification S3 est compris entre 1 et 15.

La colonne peut opérer sous vide, afin de minimiser l'exposition thermique des composés thermosensibles au sein de la colonne. Avantageusement, la colonne fonctionne sous un vide allant de 10 à 100 mm de Hg.

Avantageusement la température de fonctionnement est comprise entre 50°C et  
5 150 °C.

Les internes utilisés pour la colonne peuvent être des plateaux à clapets ou des plateaux perforés à déversoir, ou du garnissage structuré.

Hormis des conditions opératoires adaptées pour la réaction de transestérification minimisant la formation des composés lourds et optimisant le rendement de la réaction,  
10 il est nécessaire d'introduire des inhibiteurs de polymérisation (dénommés aussi stabilisants) non seulement au cours de la réaction, mais également au cours de la purification du mélange réactionnel brut sortant du réacteur d'estérification.

Les inventeurs ont découvert que la stabilisation du système de purification combinant une colonne à partition est plus avantageuse que la stabilisation d'une  
15 installation conventionnelle comprenant deux colonnes en série. En effet, l'inhibiteur de polymérisation utilisé pour stabiliser l'ester recherché peut être introduit dans le système de purification comme inhibiteur de polymérisation unique, il s'ensuit une simplification et une constance de la stabilisation. En alternative, un inhibiteur de polymérisation moins onéreux peut être utilisé pour stabiliser la colonne à partition, et l'ester purifié est ensuite  
20 stabilisé avec un autre composé plus adapté pour stabiliser le produit fini en vue de son stockage et utilisation ultérieure. Dans ce cas, le coût lié aux inhibiteurs de polymérisation peut être fortement réduit.

Comme inhibiteurs de polymérisation utilisables, on peut citer par exemple la phénothiazine (PTZ), l'hydroquinone (HQ), l'éther mono méthylique d'hydroquinone  
25 (EMHQ), le diterbutyl para-crésol (BHT), la paraphénylène diamine, le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy), le di-tertiobutylcatéchol, ou les dérivés du TEMPO, tel que le OH-TEMPO, seuls ou leurs mélanges en toutes proportions.

Selon un mode de réalisation, la stabilisation du système de purification est réalisée à l'aide d'un inhibiteur de polymérisation unique, de préférence injecté au niveau  
30 du condenseur de tête, l'ester (méth)acrylique purifié étant soutiré latéralement de la colonne à partition sous forme d'un flux liquide ou gazeux stabilisé.

Selon ce mode de réalisation, on préfère utiliser l'éther mono méthylique d'hydroquinone comme stabilisant.

Selon un mode de réalisation, la stabilisation du système de purification est réalisée à l'aide d'un premier inhibiteur de polymérisation, de préférence injecté au  
5 niveau du condenseur de tête, l'ester (méth)acrylique purifié étant soutiré latéralement de la colonne à partition sous forme d'un flux gazeux qui, après condensation, est ensuite stabilisé avec un inhibiteur de polymérisation différent du premier inhibiteur. Selon ce mode de réalisation, il est possible d'utiliser un premier inhibiteur nettement moins cher et s'affranchir de sa présence dans le produit purifié en effectuant un soutirage en phase  
10 gazeuse, le premier inhibiteur de polymérisation restant dans le flux de sous-produits lourds séparé en pied de colonne. La phénothiazine ou le OH-TEMPO peuvent convenir comme premier inhibiteur de polymérisation car ils permettent également de stabiliser l'ensemble des flux organiques. Le produit purifié soutiré latéralement est alors stabilisé, après condensation, selon la pratique conventionnelle, par exemple à l'aide d'éther  
15 méthylique d'hydroquinone.

Avantageusement, on introduit de 100 à 5000 ppm d'inhibiteur de polymérisation lors de la purification du mélange réactionnel dans le système de purification selon le procédé de l'invention.

Pour rendre les inhibiteurs plus efficaces, il est possible d'injecter en pied de  
20 colonne de l'oxygène, de l'air ou de l'air dit appauvri par exemple à 7% O<sub>2</sub>. De façon préférée la quantité d'oxygène injectée correspond à une teneur de 0,2% à 0,5% vol. rapportée à la quantité de vapeur organique dans la colonne

Par ester (méth)acrylique purifié, on entend un produit ayant une teneur en ester (méth)acrylique > 99,5 % en poids, de préférence > 99,8% en poids, et généralement une  
25 teneurs en impuretés lourdes inférieure à 1500 ppm, avantageusement inférieure à 1200 ppm.

L'invention a aussi pour objet un procédé de production d'un ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié, par transestérification caractérisé en ce que le mélange réactionnel brut est soumis au procédé de récupération à l'aide d'un système de  
30 purification tel que défini précédemment.

Les conditions de la réaction de transestérification sont celles connues par l'homme de l'art, et peuvent être mises en œuvre selon un procédé de type continu, semi-continu ou discontinu.

5 L'invention fournit ainsi un procédé de production d'un ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> dans une installation compacte dont le coût d'investissement et de fonctionnement est réduit, et fournissant un produit de haute pureté avec un rendement optimisé.

Par rapport aux procédés de l'art antérieur, il est possible de réduire de plus de 10% la consommation énergétique pour mettre en œuvre le procédé de purification selon l'invention. En outre, la teneur en impuretés difficiles à séparer du fait de leur point 10 d'ébullition proche de celui de l'ester recherché, se trouve minimisée dans le produit purifié obtenu selon le procédé selon l'invention.

Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

15 Dans les exemples, les pourcentages sont indiqués en poids sauf indication contraire et les abréviations suivantes ont été utilisées :

AE : Acrylate d'éthyle

APA : amiétoxy propionate d'amiéthyle

EPA : éthoxy propionate d'amiéthyle

20 EPE : éthoxy propionate d'éthyle

ADAME : acrylate de diméthyl aminoéthyle

PTZ : phénothiazine

DMAE : diméthyl aminoéthanol

EMHQ : éther méthylique d'hydroquinone

25 Catalyseur : exprimé sous forme de titanate d'éthyle

**Exemple 1 (comparatif)** : Purification à l'aide de 3 colonnes de distillation en série

Un mélange réactionnel brut d'ADAME issu de la synthèse par transestérification d'acrylate d'éthyle et de diméthyl aminoéthanol a été soumis à un traitement de purification à l'aide de trois colonnes de distillation en série.

5 La première colonne comporte un équivalent en étages théoriques de 9 et elle est associée en pied à un bouilleur, et en tête à un condenseur dans lequel une phase organique est recyclée pour partie dans la colonne afin d'assurer un reflux de celle-ci. La colonne est stabilisée par injection de PTZ au niveau du condenseur de tête. L'énergie fournie par le bouilleur est 0,74 MW.

10 La seconde colonne comporte un équivalent en étages théoriques de 14 et elle est associée en pied à un bouilleur et en tête à un condenseur. Elle est alimentée par le flux de pied de la première colonne qui comprend l'ADAME, ainsi que les produits légers (AE, DMAE) et des sous-produits lourds tels que les adduits de Michael. La seconde colonne est stabilisée par injection de PTZ au niveau du condenseur de tête. L'énergie fournie par le bouilleur est 0,61 MW.

15 La troisième colonne comporte un équivalent en étages théoriques de 4 et elle est associée en pied à un bouilleur et en tête à un condenseur. Elle est alimentée par le flux de pied de la deuxième colonne qui comprend l'ADAME, des sous-produits lourds tels que les adduits de Michael et les stabilisants. La troisième colonne est stabilisée par injection d'EMHQ au niveau du condenseur de tête. L'énergie fournie par le bouilleur est 0,36  
20 MW. L'ADAME purifié distille en tête de la troisième colonne.

L'alimentation de la première colonne a la composition massique et les caractéristiques suivantes :

ADAME : 48% - AE : 23% - DMAE : 14%

APA : 1% - EPA : 0,2% - EPE : 0,04% - Autres lourds : 164 ppm, catalyseur : 1,5%

25 Flux total : 6780 kg/h - température : 110 °C - Pression : 0,891 bar

Une simulation ASPEN à l'aide d'un modèle thermodynamique a été réalisée et fournit la composition massique suivante pour le produit purifié distillé en tête de la troisième colonne.

ADAME : 99,8% - DMAE : < 1 ppm

30 APA traces - EPA : 214 ppm - EPE : 889 ppm – Lourds dont EPA : 729 ppm

Flux total : 2870 kg/h - Température : 35°C - Pression : 0,05 bars

Dans cette configuration, l'ADAME avec une pureté supérieure à 99,8% est récupéré avec un rendement de l'ordre de 88% par rapport au flux d'alimentation. La consommation énergétique globale est de 1,7 MW. La somme des impuretés lourdes (EPE, EPA, autres  
5 lourds) s'élève à 1618 ppm.

**Exemple 2 (comparatif)** : Purification à l'aide de 2 colonnes de distillation en série et soutirage latéral du produit purifié

Un mélange réactionnel brut d'ADAME issu de la synthèse par transestérification d'acrylate d'éthyle et de diméthyl aminoéthanol a été soumis à un traitement de  
10 purification à l'aide de deux colonnes de distillation en série.

La première colonne comporte un équivalent en étages théoriques de 9 et elle est associée en pied à un bouilleur, et en tête à un condenseur dans lequel une phase organique est recyclée pour partie dans la colonne afin d'assurer un reflux de celle-ci. La colonne est stabilisée par injection de PTZ au niveau du condenseur de tête. L'énergie fournie par le  
15 bouilleur est 0,74 MW.

La seconde colonne comporte un équivalent en étages théoriques de 16 et elle est associée en pied à un bouilleur et en tête à un condenseur. Elle est alimentée par le flux de pied de la première colonne qui comprend l'ADAME, ainsi que les produits légers (AE, DMAE) et des sous-produits lourds tels que les adduits de Michael. La seconde colonne est  
20 stabilisée par injection de EMHQ au niveau du condenseur de tête. L'énergie fournie par le bouilleur est 0,8MW. Cette seconde colonne est une colonne à soutirage latéral et l'ADAME purifié est soutiré dans le tiers inférieur de la colonne.

L'alimentation de la première colonne a la composition massique et les caractéristiques suivantes :

25 ADAME : 48% - AE : 23% - DMAE : 14%

APA : 1% - EPA : 0,2% - EPE : 0,04% - Autres lourds : 164 ppm, catalyseur : 1,5%

Flux total : 6780 kg/h - température : 110 °C - Pression : 0,891 bar

Une simulation ASPEN à l'aide d'un modèle thermodynamique a été réalisée et fournit la composition massique suivante pour le produit purifié obtenu en soutirage latéral.

30 ADAME : 99,8% - DMAE : < 1 ppm



APA traces - EPA : 510 ppm - EPE : 936 ppm – Lourds dont EPA : 534 ppm

Flux total : 2870 kg/h - Température : 120°C - Pression : 0,188 bar

Dans cette configuration, l'ADAME est récupéré avec un rendement de l'ordre de 88% par rapport au flux d'alimentation, et l'ADAME a une pureté supérieure à 99,8% .La  
5 consommation énergétique globale est de 1,54 MW. La somme des impuretés lourdes (EPE, EPA, autres lourds) s'élève à 1470 ppm.

### **Exemple 3 (selon l'invention)**

Une simulation ASPEN à l'aide d'un modèle thermodynamique a été réalisée sur le mélange réactionnel brut d'ADAME, tel que décrit dans les exemples 1 et 2, mais soumis  
10 à une purification à l'aide du système de purification tel que représenté sur la Figure.

Dans cet exemple, la colonne à partition est stabilisée au niveau du condenseur de tête par de la PTZ et l'ADAME soutiré latéralement en phase gazeuse est stabilisé par de l'EMHQ.

Dans cette configuration, le nombre de plateaux des différentes sections est comme suit :

15 N1 : 8 – N2 : 6 – N3 : 5 – N4 : 10 – N5 : 1.

L'énergie fournie par le bouilleur est 1,4 MW

Le produit purifié soutiré latéralement a la composition massique suivante :

ADAME : 99,8% - DMAE : traces

APA traces - EPA : 237 ppm - EPE : 919 ppm – Lourds dont EPA : 254ppm

20 Flux total : 2870 kg/h - Température : 110°C - Pression : 0,118 bar

Dans cette configuration, l'ADAME est récupéré avec un rendement de l'ordre de 88% par rapport au flux d'alimentation, et l'ADAME a une pureté supérieure à 99,8%.

La consommation énergétique globale est de 1,4 MW. La somme des impuretés lourdes (EPE, EPA, autres lourds) s'élève à 1173 ppm.

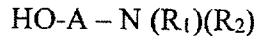
25 Par rapport au procédé de purification de l'art antérieur utilisant 2 ou 3 colonnes de distillation, la chaleur nécessaire pour purifier le flux réactionnel est réduite de l'ordre de 18% (schéma à 3 colonnes) ou de 10% (schéma à 2 colonnes).

La teneur en impuretés lourdes diminue aussi significativement de l'ordre de 20 à 30%.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération d'un ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié, à partir d'un mélange réactionnel brut obtenu par transestérification d'un ester (méth)acrylique léger par l'alcool correspondant,  
5 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à l'aide d'un système de purification comprenant une colonne à partition équipée d'une paroi séparatrice créant des zones de séparation dans la colonne, la paroi étant non jointive avec le dôme supérieur de la colonne en partie haute et jointive avec le fond de la colonne en partie basse, ladite  
10 colonne à partition associée en tête à un condenseur unique et en pied à deux bouilleurs, comprenant une section commune de rectification au-dessus de la paroi, une section de préfractionnement comportant l'alimentation de la colonne, une section de soutirage séparée de la section de préfractionnement par la paroi comprenant le soutirage de l'ester purifié, et  
15 caractérisé en ce que i) un flux gazeux est extrait en tête de la section de rectification et recyclé après condensation au moins en partie dans le réacteur, ii) un flux est soutiré en pied de la section de préfractionnement et recyclé au moins en partie dans le réacteur, iii) un flux est soutiré en pied de la section de soutirage et recyclé au moins en partie dans la section de préfractionnement de la colonne, et iv) un flux d'ester (méth)acrylique purifié  
20 est soutiré latéralement de la section de soutirage en un point situé au-dessus du soutirage de pied de ladite section de soutirage.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'alcool est un alcool aliphatique primaire ou secondaire, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence de 5 à 10 atomes de carbone, et  
25 pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que N ou O, de préférence N.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'alcool est un alcool aliphatique primaire ou secondaire, à chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence de 5 à 10 atomes de carbone.
- 30 4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'alcool est le 2-éthyl hexanol, le 2-octanol, ou le 2-propyl heptanol, de préférence le 2-octanol.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'alcool est un dialkyl amino alcool, de formule :



dans laquelle

- 5 - A est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>  
 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'alcool est le N,N-diméthyl aminoéthanol, le N,N-diéthyl aminoéthanol, le N,N-diméthyl aminopropanol, de  
 10 préférence, le N,N-diméthyl aminoéthanol.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'ester (méth)acrylique léger est le (méth)acrylate de méthyle ou le (méth)acrylate d'éthyle, de préférence l'acrylate d'éthyle.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce  
 15 que le nombre d'étages théoriques de la section de rectification est compris entre 1 et 15.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le nombre d'étages théoriques de la section de préfractionnement est compris entre 1 et 20.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce  
 20 que le nombre d'étages théoriques de la section de soutirage est compris entre 1 et 15.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la stabilisation du système de purification est réalisée à l'aide d'un inhibiteur de polymérisation unique, de préférence injecté au niveau du condenseur de tête, l'ester (méth)acrylique purifié étant soutiré latéralement de la colonne à partition sous forme  
 25 d'un flux liquide ou gazeux stabilisé.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la stabilisation du système de purification est réalisée à l'aide d'un premier inhibiteur de polymérisation, de préférence injecté au niveau du condenseur de tête, l'ester (méth)acrylique purifié étant soutiré latéralement de la colonne à partition sous forme  
 30 d'un flux gazeux qui, après condensation, est ensuite stabilisé avec un inhibiteur de polymérisation différent du premier inhibiteur.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié est l'acrylate de diméthyl aminoéthyle ou l'acrylate de 2- octyle.
- 5 14. Procédé de production d'un ester (méth)acrylique en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> purifié, par transestérification d'un ester (méth)acrylique léger par l'alcool correspondant caractérisé en ce que le mélange réactionnel brut est soumis au procédé de récupération tel que défini selon l'une quelconque des revendications précédentes.

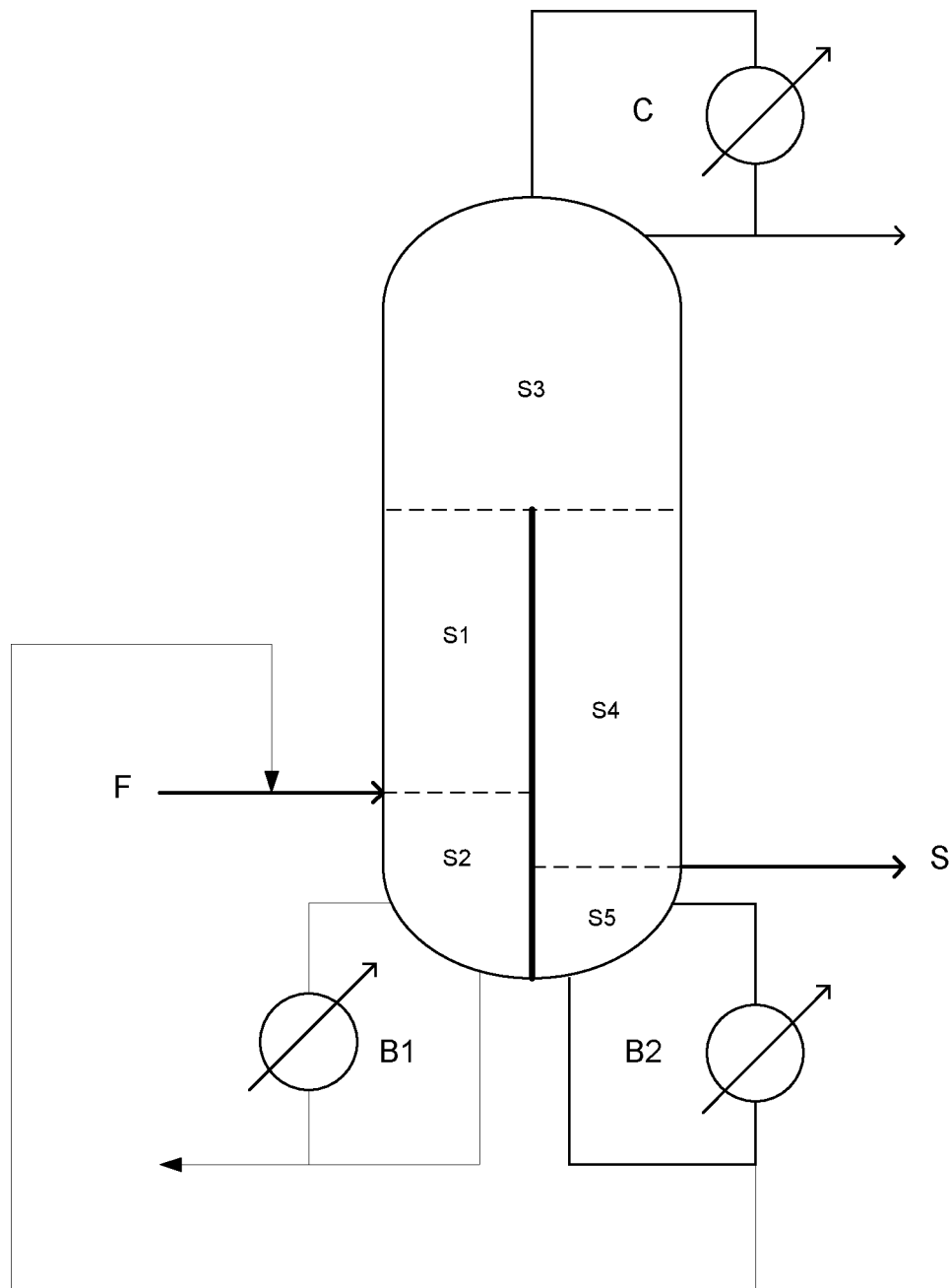


FIGURE 1

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

JP 2005 239564 A (MITSUBISHI RAYON CO) 8 septembre 2005 (2005-09-08)

US 2016/158667 A1 (LEE SUNG KYU [KR] ET AL) 9 juin 2016 (2016-06-09)

EP 2 659 943 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 6 novembre 2013 (2013-11-06)

WO 2012/071158 A1 (ROHM & HAAS [US]; CHALFANT DAVID [US]; GOODWIN JEFFERY [US]; KRAPTCHEV) 31 mai 2012 (2012-05-31)

ASPRION N ET AL: "Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances", CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 49, no. 2, 25 janvier 2010 (2010-01-25), pages 139-146, XP026938678, ISSN: 0255-2701, DOI: 10.1016/J.CEP.2010.01.013 [extrait le 2010-01-25]

DEJANOVIC I ET AL: "Dividing wall column-A breakthrough towards sustainable distilling", CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 49, no. 6, 12 avril 2010 (2010-04-12), pages 559-580, XP027138843, ISSN: 0255-2701 [extrait le 2010-04-12]

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT