

(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  
26 mars 2015 (26.03.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2015/040298 A2**

(51) Classification internationale des brevets :  
**B01D 11/04** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2014/052124

(22) Date de dépôt international :  
26 août 2014 (26.08.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1359110 23 septembre 2013 (23.09.2013) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **TRETJAK, Serge**; 80 avenue de la Paix, F-57520 Roulhing (FR). **DENIS, Stephane**; 5 rue des Jardins, F-57660 Leyviller (FR).

(74) Mandataire : **BONNEL, Claudine**; Arkema France, DRD - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : LIQUID-LIQUID EXTRACTION METHOD FOR THE PRODUCTION OF ACRYLIC ESTERS

(54) Titre : PROCEDE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE POUR LA PRODUCTION D'ESTERS ACRYLIQUES

(57) Abstract : The invention relates to a liquid-liquid extraction method, which includes: supplying a main liquid input flow containing at least one compound of interest and a supplementary compound; supplying a washing liquid flow; extracting the supplementary compound from the main liquid input flow by contact with the washing liquid flow, making it possible to collect a main liquid output flow, in which the surplus compound is depleted relative to the main liquid input flow, wherein: the main liquid input flow and the washing liquid flow have a density difference of no more than 50 kg/m<sup>3</sup> as well as an interfacial tension of no more than 3 dynes/cm; and the extraction step is carried out in a packed contactor, the weight ratio of the washing liquid flow to the main liquid flow at the input being 0.3 to 0.5. The invention also relates to a method for producing an acrylic ester wherein the process flow is processed by means of the aforementioned liquid-liquid extraction method.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'extraction liquide - liquide, comprenant : - la fourniture d'un flux liquide principal d'entrée, contenant au moins un composé d'intérêt et un composé excédentaire; - la fourniture d'un flux liquide de lavage; - l'extraction du composé excédentaire du flux liquide principal d'entrée par contact avec le flux liquide de lavage, permettant de collecter un flux liquide principal de sortie, appauvri en composé excédentaire par rapport au flux liquide principal d'entrée; dans lequel : - le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage présentent une différence de masse volumique inférieure ou égale à 50 kg/m<sup>3</sup> ainsi qu'une tension interfaciale inférieure ou égale à 3 dyn/cm; et - l'étape d'extraction est effectuée dans un contacteur à garnissage avec un rapport massique en entrée flux liquide de lavage / flux liquide principal allant de 0,3 à 0,5. L'invention concerne également un procédé de production d'ester acrylique dans lequel le flux de production est traité au moyen du procédé d'extraction liquide - liquide ci-dessus.



WO 2015/040298 A2

**PROCEDE D'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE POUR LA PRODUCTION  
D'ESTERS ACRYLIQUES**

5     **DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé d'extraction liquide – liquide, ainsi que l'utilisation de ce procédé dans le cadre de la production d'esters acryliques, et notamment d'acrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle.

10

**ARRIERE-PLAN TECHNIQUE**

On connaît des procédés de fabrication d'esters acryliques, et notamment d'acrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle, par estérification directe de l'acide acrylique par l'alcool correspondant, catalysée par exemple  
15 par l'acide sulfurique. Dans de tels procédés, des quantités importantes d'alcool non réagi sont collectées à la sortie du réacteur.

Pour des raisons environnementales et économiques, il est indispensable de récupérer l'alcool non réagi, afin généralement de le recycler au réacteur.

20

A cet effet, il est connu de distiller le flux de produits, ou encore de le laver au moyen d'un flux aqueux.

Les documents FR 2509294, US 5,435,892 et FR 2884514 fournissent des exemples de tels procédés de production d'esters acryliques.

Dans le document EP 1721886, le mélange brut d'ester acrylique est  
25 soumis à différents traitements visant à séparer le catalyseur, à concentrer et purifier le produit recherché. Ces traitements peuvent être effectués par lavage, neutralisation et/ou extraction. Les exemples d'appareillage cités sont les mélangeurs/décanteurs, les colonnes d'extraction ou les réservoirs agités. Les colonnes d'extraction sont de type à garnissage, à plateaux ou à  
30 disque rotatif. Le procédé de production d'acrylate de méthyle est illustré à l'aide d'un traitement associant une extraction du mélange réactionnel dans une colonne à garnissage avec une filtration. Cependant, la teneur en alcool résiduel dans la phase organique extraite reste de l'ordre de 0,1 à 0,2% massique.

35

Il existe encore un besoin de parvenir à récupérer l'alcool en sortie du réacteur de manière plus efficace.

**RESUME DE L'INVENTION**

L'invention concerne en premier lieu un procédé d'extraction liquide – liquide, comprenant :

- la fourniture d'un flux liquide principal d'entrée, contenant au moins un composé d'intérêt et un composé excédentaire ;
- 5       – la fourniture d'un flux liquide de lavage ;
- l'extraction du composé excédentaire du flux liquide principal d'entrée par contact avec le flux liquide de lavage, permettant de collecter un flux liquide principal de sortie, appauvri en composé excédentaire par rapport au flux liquide principal d'entrée ;
- 10       dans lequel :
  - le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage présentent une différence de masse volumique inférieure ou égale à  $50 \text{ kg/m}^3$  ainsi qu'une tension interfaciale inférieure ou égale à  $3 \text{ dyn/cm}$  ; et
  - 15       – l'étape d'extraction est effectuée dans un contacteur à garnissage avec un rapport massique en entrée flux liquide de lavage / flux liquide principal allant de 0,3 à 0,5.

Selon un mode de réalisation :

- le flux liquide principal d'entrée est un flux organique et le flux
- 20       liquide de lavage est un flux aqueux ;
- de préférence, le composé d'intérêt est un ester acrylique, de manière plus particulièrement préféré l'acrylate de méthyle et/ou l'acrylate d'éthyle ; et le composé excédentaire est un alcool, de préférence le méthanol et/ou l'éthanol.

25       Selon un mode de réalisation le flux liquide principal d'entrée contient de 0,5 à 30 % de composé excédentaire, de préférence de 1 à 20 % et plus particulièrement de 2 à 10 % ; et/ou le flux liquide principal de sortie contient moins de 2000 ppm de composé excédentaire, de préférence moins de 1000 ppm, et plus particulièrement moins de 750 ppm voire moins de 500

30       ppm.

35       Selon un mode de réalisation le contacteur à garnissage comporte des éléments de garnissage présentant un diamètre supérieur ou égal au diamètre critique, exprimé en m, résultant de la relation  $d_c = 2,42 \times (S \cdot g_c / \Delta \rho \cdot g)^{0,5}$ , S représentant la tension interfaciale entre le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage, exprimée en N/m, et  $\Delta \rho$  représentant la différence de masse volumique entre le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage, exprimée en  $\text{kg/m}^3$ ,  $g_c$  étant le facteur de

conversion de la constante de pesanteur ( $\text{kg.m/N.s}^2$ ) et  $g$  la constante gravitationnelle ( $9,83 \text{ m/s}^2$ ).

Selon un mode de réalisation, la surface spécifique du garnissage (en vrac ou structuré) du contacteur est supérieure ou égale à  $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

5 L'invention a également pour objet un procédé de production d'ester acrylique comprenant :

- l'alimentation d'un réacteur en acide acrylique, en catalyseur et en alcool ;
- le soutirage d'un flux d'ester acrylique en sortie du réacteur ;
- 10 – l'extraction liquide – liquide du flux d'ester acrylique par un flux aqueux, permettant de collecter un flux d'ester acrylique purifié, l'extraction liquide – liquide étant effectuée selon le procédé décrit ci-dessus, dans lequel le flux liquide principal d'entrée est le flux d'ester acrylique, le flux liquide de lavage est le flux aqueux, le flux
- 15 liquide principal de sortie est le flux d'ester acrylique purifié, le composé d'intérêt est l'ester acrylique, et le composé excédentaire est l'alcool.

Selon un mode de réalisation le flux d'ester acrylique purifié est soumis en outre à une ou plusieurs étapes de distillation afin d'éliminer des

20 composés organiques supplémentaires.

Selon un mode de réalisation le procédé comprend une étape de décantation en sortie du réacteur, permettant de collecter une phase aqueuse en plus du flux d'ester acrylique, la phase aqueuse étant distillée pour récupérer d'une part une fraction riche en alcool qui est recyclée vers le

25 réacteur, et d'autre part une fraction riche en eau qui est utilisée en tant que flux liquide de lavage dans l'étape d'extraction liquide-liquide.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend la collecte d'un flux aqueux enrichi en alcool à l'issue de l'étape d'extraction liquide-liquide et la combinaison de celui-ci avec la phase aqueuse issue du réacteur.

30 L'invention a également pour objet une installation de production d'ester acrylique comprenant :

- un réacteur alimenté par une conduite d'amenée d'acide acrylique, une conduite d'amenée d'alcool et une conduite d'amenée de catalyseur ;
- 35 – une conduite de collecte d'ester acrylique en sortie du réacteur ;
- une unité d'extraction liquide-liquide, comprenant un contacteur à garnissage, alimentée par la conduite de collecte d'ester acrylique

ainsi que par une conduite d'alimentation en flux liquide de lavage ;

- une conduite de collecte d'ester acrylique purifié en sortie de l'unité d'extraction liquide-liquide.

5 Selon l'invention, l'unité d'extraction comprend un contacteur à garnissage comportant des éléments de garnissage présentant un diamètre supérieur ou égal au diamètre critique, exprimé en m, résultant de la relation  $d_c = 2,42 \times (S \cdot g_c / \Delta \rho \cdot g)^{0,5}$ , S représentant la tension interfaciale entre le flux d'ester acrylique et le flux liquide de lavage, exprimée en N/m, et  $\Delta \rho$   
10 représentant la différence de masse volumique entre le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage, exprimée en  $\text{kg/m}^3$ ,  $g_c$  étant le facteur de conversion de la constante de pesanteur ( $\text{kg.m/N.s}^2$ ) et g la constante gravitationnelle ( $9,83 \text{ m/s}^2$ ).

Selon un mode de réalisation, la conduite de collecte d'ester acrylique purifié alimente une ou plusieurs unités de distillation.  
15

Selon un mode de réalisation, l'installation comprend:

- une conduite de collecte de phase aqueuse en sortie du réacteur ;
- une unité de distillation hydroalcoolique, alimentée par la conduite de collecte de phase aqueuse et optionnellement en outre par une  
20 conduite de collecte de flux aqueux enrichi en alcool issue de l'unité d'extraction liquide-liquide, la conduite d'alimentation en flux liquide de lavage étant connectée en sortie de l'unité de distillation hydroalcoolique ;
- une conduite de collecte de fraction riche en alcool, connectée en  
25 sortie de l'unité de distillation hydroalcoolique et alimentant le réacteur.

Selon un mode de réalisation, la conduite d'amenée d'alcool est une conduite d'amenée de méthanol ou une conduite d'amenée d'éthanol.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état  
30 de la technique. Elle fournit plus particulièrement un moyen de récupération de l'alcool non réagi en sortie d'un réacteur de production d'ester acrylique plus efficace.

Cela est accompli grâce à une extraction liquide-liquide améliorée, reposant sur l'utilisation d'un contacteur à garnissage.

35 Les inventeurs ont en effet découvert que, lorsque les flux liquides en contact dans une unité d'extraction liquide-liquide présentent une faible différence de masse volumique et une faible tension interfaciale, l'utilisation d'un tel contacteur à garnissage est plus avantageuse que celle d'un

contacteur classique à agitation mécanique, en ce qu'elle offre une productivité supérieure (à performance d'extraction similaire) – étant précisé que d'autres types de contacteurs, tels que les contacteurs centrifuges par exemple, présentent l'inconvénient d'être plus complexes et donc plus onéreux.

Des flux liquides ayant les propriétés susmentionnées présentent une difficulté de traitement particulière, car la séparation a tendance à être peu efficace, du fait d'une taille de gouttelettes relativement élevée (supérieure à 0,6 mm). Il a notamment été constaté une tendance à l'engorgement dans les contacteurs à agitation mécanique, sauf à utiliser des débits faibles.

Ainsi, l'invention permet d'utiliser un contacteur de plus petite taille et moins onéreux afin d'atteindre la productivité recherchée et les spécifications souhaitées en taux d'alcool résiduel dans le flux de produits.

#### BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **figure 1** représente de manière schématique une installation de production d'ester acrylique selon un mode de réalisation de l'invention.

La **figure 2** illustre un exemple de contacteur à garnissage utilisable dans le cadre de l'invention. Le dessin de gauche est une vue en coupe du contacteur selon un plan vertical. Les dessins de droite sont des vues de détails de l'appareil (coupe selon un plan vertical en haut et selon un plan horizontal en bas).

#### DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

Les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques sauf mention contraire.

#### Production d'ester acrylique

Par souci de simplicité de l'exposé, le procédé d'extraction liquide-liquide de l'invention est décrit en référence à un procédé de production d'ester acrylique.

En faisant référence à la **figure 1**, une installation de production d'ester acrylique selon l'invention comporte un réacteur 4. Le réacteur 4 est alimenté par une conduite d'amenée d'acide acrylique 2, une conduite d'amenée d'alcool 3 et une conduite d'amenée de catalyseur 1.

Selon un mode de réalisation, l'alcool est du méthanol. Selon un autre mode de réalisation, l'alcool est de l'éthanol. Un mélange de méthanol et d'éthanol est également possible. A titre de catalyseur on peut utiliser par exemple de l'acide sulfurique, ou un acide organique sulfonique, tel que  
5 l'acide méthane sulfonique, l'acide para-toluène sulfonique, l'acide benzène sulfonique, l'acide dodécyl sulfonique, ou leurs mélanges.

En sortie du réacteur 4, les produits lourds sont éliminés *via* une collecte de purge de produits lourds 5.

Au moyen d'un décanteur (non représenté) associé au réacteur 4, on  
10 récupère en sortie du réacteur 4 : d'une part un flux d'ester acrylique *via* une conduite de collecte d'ester acrylique 8 ; et d'autre part une phase aqueuse (contenant également une partie de l'alcool non réagi) *via* une conduite de collecte de phase aqueuse 6.

Le flux d'ester acrylique comprend de l'ester acrylique à titre de  
15 « *composé d'intérêt* » (au sens de l'invention), ainsi que des sous-produits, contaminants et réactifs non réagis, et notamment le composé alcool mentionné ci-dessus, qui constitue le « *composé excédentaire* » au sens de l'invention.

L'ester acrylique (composé d'intérêt) est de préférence de l'acrylate de  
20 méthyle et/ou de l'acrylate d'éthyle. L'alcool non réagi (composé excédentaire) est de préférence du méthanol et/ou de l'éthanol.

Le flux d'ester acrylique peut comprendre par exemple de 50 à 98 % d'ester acrylique, de préférence de 70 à 97 %, et plus particulièrement de 80 à 95 %. Ce même flux d'ester acrylique peut comprendre par exemple de 0,5  
25 à 30 % d'alcool non réagi, de préférence de 1 à 20 %, plus particulièrement de 2 à 10 %.

Le flux d'ester acrylique décrit ci-dessus constitue le « *flux liquide principal d'entrée* » au sens de l'invention.

La conduite de collecte de phase aqueuse 6 alimente une unité de  
30 distillation hydroalcoolique 7. Cette unité de distillation hydroalcoolique 7 permet de récupérer l'alcool non réagi, et de le recycler au réacteur 4 *via* une conduite de collecte de fraction riche en alcool 12. Le reste de la phase aqueuse (fraction riche en eau) est récupéré en pied de l'unité de distillation hydroalcoolique 7 afin d'être utilisé en tant que flux liquide de lavage (au  
35 sens de l'invention), *via* une ligne appelée conduite d'alimentation en flux liquide de lavage 11. Il faut noter que la totalité de ce flux n'est pas nécessairement utilisée en tant que flux liquide de lavage, une partie pouvant

être éliminée, ainsi que cela est représenté sur le schéma par la flèche verticale.

La conduite d'alimentation en flux liquide de lavage 11 et la conduite de collecte d'ester acrylique 8 alimentent toutes deux une unité d'extraction  
5 liquide-liquide 9, dans laquelle une extraction liquide-liquide est effectuée entre les deux flux, permettant de transférer le composé excédentaire (alcool non réagi) du flux d'ester acrylique vers le flux liquide de lavage.

L'unité d'extraction liquide-liquide est mise en fonctionnement avec un rapport massique en entrée flux liquide de lavage / flux liquide principal allant  
10 de 0,3 à 0,5. En effet, il a été montré qu'en-dessous d'un rapport massique de 0,3, le composé excédentaire restait encore présent à une teneur importante dans le flux liquide principal de sortie. En particulier, pour un rapport massique de 0,3 dans un procédé de production d'ester acrylique l'alcool résiduel dans le flux de sortie d'ester acrylique purifié est supérieur à  
15 3000 ppm, ce qui n'est pas compatible avec les utilisations finales de ce monomère. Par ailleurs, l'utilisation d'un rapport supérieur à 0,5 implique la mise en œuvre d'un grand volume de liquide de lavage et l'utilisation d'une colonne d'extraction plus grande pour obtenir la même efficacité d'extraction, ce qui n'est pas économiquement avantageux.

20 Cette unité d'extraction liquide-liquide 9 est décrite plus en détail ci-dessous.

En sortie de l'unité d'extraction liquide-liquide 9 sont connectées d'une part une conduite de collecte d'ester acrylique purifié 13 (afin de récupérer le flux d'ester acrylique appauvri en alcool) et d'autre part une conduite de  
25 collecte de flux aqueux enrichi en alcool 10 (afin de récupérer le flux liquide de lavage enrichi en alcool).

La conduite de collecte de flux aqueux enrichi en alcool 10 retourne vers l'unité de distillation hydroalcoolique 7 : le flux (de lavage) enrichi en alcool est ainsi combiné avec la phase aqueuse issue du réacteur,  
30 permettant de récupérer et de recycler l'alcool qu'il contient.

La conduite de collecte d'ester acrylique purifié 13 alimente des unités de distillation successives 14, 15, qui permettent d'éliminer d'autres composés indésirables et de récupérer l'ester acrylique sous sa forme finale *via* une ligne de collecte de produit final 16. Une ou plusieurs lignes de  
35 recyclage 17 peuvent être prévues pour retourner une partie du flux au réacteur 4, alimentées par la conduite de collecte d'ester acrylique purifié 13 et/ou les unités de distillation successives 14, 15.

La teneur résiduelle en alcool dans le flux récupéré dans la conduite de d'ester acrylique purifié 13 est de préférence inférieure ou égale à 2000 ppm ou à 1000 ppm, par exemple inférieure ou égale à 750 ou à 500 ppm.

5

#### Unité d'extraction liquide-liquide

L'invention prévoit d'utiliser un contacteur à garnissage pour l'unité d'extraction liquide-liquide 9 ci-dessus. Selon un mode de réalisation l'unité d'extraction liquide-liquide 9 consiste en un contacteur à garnissage unique, ou en une pluralité de contacteurs à garnissage disposés en série ou en parallèle. Selon un mode de réalisation alternatif, l'unité d'extraction liquide-liquide 9 comporte en complément un contacteur d'un autre type, par exemple un contacteur à agitation mécanique. Selon encore un autre mode de réalisation, des moyens complémentaires d'élimination du composé excédentaire sont associés à l'unité d'extraction liquide-liquide (par exemple une unité de distillation).

Par « *contacteur à garnissage* » on entend un appareil comprenant une enceinte dans laquelle deux liquides sont mis en contact, l'enceinte comportant un garnissage. Par « *garnissage* » on entend une structure solide propre à accroître la surface de contact entre les deux liquides.

De préférence, le contacteur à garnissage est un contacteur statique, c'est-à-dire dépourvu de moyens d'agitation mécanique (tels que pales, turbines, etc.) dans l'enceinte susmentionnée.

En faisant référence à la **figure 2**, un exemple de contacteur à garnissage utilisable dans le cadre de l'invention comporte une colonne 20 formant une enceinte. Une conduite d'alimentation en phase lourde 21 et une conduite d'alimentation en phase légère 22 sont connectées en entrée de la colonne 20, respectivement en tête et en pied de celle-ci. Une conduite de collecte de phase légère 23 et une conduite de collecte de phase lourde 24 sont connectées en sortie de la colonne 20, respectivement en tête et en pied de celle-ci.

La colonne 20 contient un garnissage 25 qui repose sur un plateau 29 sous forme de grille. Un système de distribution 26 est prévu au niveau de l'arrivée de la conduite d'alimentation en phase légère 22. Ce système de distribution 26 comporte par exemple un ensemble de buses, afin de permettre de générer des gouttes de phase légère dans la phase lourde. Il est disposé en dessous du plateau 29 et peut traverser celui-ci.

Au-dessus du garnissage 25, une zone de décantation 27 est ménagée, permettant la séparation de la phase lourde et de la phase légère. Les débits sont ajustés de sorte que l'interface entre les phases soit située entre la conduite d'alimentation en phase lourde 21 et la conduite de collecte de phase légère 23 (placée au-dessus de la précédente).

Dans le cadre de la production d'esters acryliques décrite ci-dessus, la phase légère est le flux liquide principal (flux d'ester acrylique), et la phase lourde est le flux liquide de lavage (de nature aqueuse).

La phase lourde est la phase continue, dans laquelle sont dispersées des gouttes de phase légère au niveau du garnissage 25.

La température d'extraction est de préférence de 20 à 50°C. Le rapport massique en entrée phase lourde / phase légère est de préférence de 0,3 à 0,5.

Le garnissage peut être un garnissage en vrac ou un garnissage structuré ou éventuellement une combinaison des deux, de préférence un garnissage en vrac. Un garnissage en vrac est composé d'objets poreux entassés, les éléments de garnissage, qui peuvent par exemple avoir une forme externe essentiellement cylindrique. Un garnissage structuré est composé d'une structure tridimensionnelle poreuse unique, ou sous forme de blocs arrangés les uns au-dessus des autres et/ou les uns à côté des autres.

Le garnissage peut être fabriqué avec un matériau céramique, ou métallique ou en verre, voire éventuellement en matière plastique. Le matériau préféré est de l'acier inoxydable.

Le diamètre externe des éléments de garnissage (dans le cas d'un garnissage en vrac) est de préférence de 5 à 50 mm. De manière générale, ce diamètre externe est choisi supérieur ou égal au diamètre critique  $d_c$  présenté dans Perry's Chemical Engineer's Handbook 7th edition, authors R.H.Perry and D.W.Green, chapter 15- Liquid-Liquid extraction operations and equipment). Le diamètre  $d_c$ , exprimé en m, résulte de la relation  $d_c = 2,42 \times (S \cdot g_c / \Delta \rho \cdot g)^{0,5}$ , S représentant la tension interfaciale entre le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage, exprimée en N/m, et  $\Delta \rho$  représentant la différence de masse volumique entre le flux liquide principal d'entrée (flux d'ester acrylique) et le flux liquide de lavage, exprimée en  $\text{kg/m}^3$ ,  $g_c$  étant le facteur de conversion de la constante de pesanteur ( $\text{kg.m/N.s}^2$ ) et  $g$  la constante gravitationnelle ( $9,83 \text{ m/s}^2$ ).

Dans ces conditions, la taille des gouttes formées et par conséquent l'aire d'échange sont pratiquement indépendants du choix du garnissage.

De préférence, le diamètre des éléments de garnissage est inférieur au dixième du diamètre de la colonne d'extraction pour réduire l'encrassement de la colonne.

Les éléments de garnissage peuvent être par exemple des anneaux de Raschig, des anneaux de Pall, des anneaux de Saddle, des selles de Berl ou des selles Intalox. Alternativement, des billes pourraient également être utilisées. De préférence, la surface spécifique des éléments de garnissage est supérieure ou égale à  $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

Lorsqu'un garnissage structuré est utilisé, on le choisit avantageusement de telle sorte qu'il présente un rapport surface / volume d'au moins  $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , par exemple d'au moins  $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , ou d'au moins  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Des garnissages structurés possibles disponibles dans le commerce sont le garnissage BX de Sulzer à  $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$  et le Mellapack 750Y, également de Sulzer, à  $750 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

#### EXEMPLE

L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

On compare dans cet exemple l'efficacité d'un contacteur à garnissage et d'un contacteur à agitation mécanique pour effectuer l'extraction liquide-liquide du méthanol contenu dans un flux d'acrylate de méthyle.

A titre de contacteur à agitation mécanique, on utilise une colonne de type Kuhni 150/30 G ayant une hauteur de 3,9 m, avec cinq sections de 420 mm comprenant chacune six agitateurs. Le diamètre de la colonne est de 150 mm, et la colonne comporte une zone de décantation en tête et une zone de tranquillisation en pied.

A titre de contacteur à garnissage, on utilise une colonne de 180 mm de diamètre, avec une hauteur active de 4 à 5 m. Le garnissage est constitué d'anneaux de Pall d'un diamètre de 16 mm, et de surface spécifique  $205 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Le décanteur en tête présente un diamètre de 150 mm, et une zone de tranquillisation est prévue en pied.

Le flux à traiter (flux organique) est prélevé dans une installation de production d'acrylate de méthyle. Il contient 91,09 % d'acrylate de méthyle et 5,03 % de méthanol. Les principaux autres composés détectés dans le flux sont l'acétate de méthyle (1,94 %) et l'acide acrylique (0,21 %).

Le flux de lavage est une phase aqueuse contenant 0,1 % de méthanol.

La différence de densité entre le produit de tête de colonne et celui du pied est dans ce cas de  $30 \text{ kg/m}^3$ . Les densités des produits sont mesurées à  $20^\circ\text{C}$  à l'aide d'une fiole jaugée et confirmées avec le logiciel de simulation ASPEN. La tension interfaciale est de  $3 \text{ dyn/cm}$ . Elle est mesurée à  $20^\circ\text{C}$  grâce à un tensiomètre à goutte IT concept équipé d'un ordinateur, d'un pousse seringue de type EXMIRE, d'une caméra et d'une cuve en verre, le tout couplé à un bain thermostaté HAAKE.

Dans le tableau 1 ci-dessous sont rassemblés les résultats obtenus avec le contacteur à agitation mécanique, dans différentes conditions opérationnelles. Dans ce tableau, PO désigne la phase organique et PA désigne la phase aqueuse.

Débit PO en entrée (kg/h)	Débit PA en entrée (kg/h)	Débit PO en sortie (kg/h)	Débit PA en sortie (kg/h)	Rapport PA / PO à l'entrée	Productivité ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ )	Teneur résiduelle méthanol dans PO en sortie (ppm)	Vitesse d'agitation (rpm)
144,7	58,1	136,0	70,8	0,401	11,9	139	130
144,7	58,1	136,0	70,8	0,401	11,9	139	110
178,0	74,2	161,0	93,5	0,417	14,8	134	90
176,5	74,6	133,1	96,0	0,423	14,8	128	100
166,1	62,9	143,2	75,3	0,379	13,5	129	100
134,6	62,0	110,0	86,3	0,460	11,5	114	110
171,0	76,8	136,0	114,2	0,449	14,6	118	100
196,9	83,5	183,0	100,5	0,424	16,5	138	90
123,3	52,0	107,3	65,7	0,422	10,3	159	90
127,1	52,0	123,3	58,4	0,409	10,5	144	90
218,4	87,7			0,401	18,0	E	75
204,0	102,0			0,500	18,0	E	100

Tableau 1 – résultats obtenus avec le contacteur à agitation mécanique

On constate que le contacteur à agitation mécanique permet d'obtenir une teneur résiduelle en méthanol souhaitée (généralement inférieure à  $1000 \text{ ppm}$ ). En revanche, le système présente une tendance à s'engorger (lettre E dans le tableau) lorsque le débit spécifique avoisine  $18 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ .

L'engorgement correspond à une phase organique qui stagne, empêchant tout mouvement dans la colonne et donc toute séparation.

Dans le tableau 2 ci-dessous sont rassemblés les résultats obtenus avec le contacteur à garnissage, dans différentes conditions opérationnelles.

5

Débit PO en entrée (kg/h)	Débit PA en entrée (kg/h)	Débit PO en sortie (kg/h)	Débit PA en sortie (kg/h)	Rapport PA / PO à l'entrée	Productivité (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h)	Teneur résiduelle méthanol dans PO en sortie (ppm)
474	166	400	235	0,350	26,2	1134
565,6	185,2	473	293	0,327	30,7	360
513	179	437	271	0,349	28,3	604
328	163	280	195	0,497	20,0	604
350,4	125	290	183,4	0,357	19,4	1117
489	182,0	412	266	0,372	27,4	277
499	180,6	420	270,6	0,362	27,8	824
499	200,4	420	272,4	0,402	28,6	239
492	147,0	418	225	0,299	26,2	1091
239,5	83,7	204	126,6	0,349	13,2	3538
635	220,0	522	324,4	0,346	35,0	519

Tableau 2 – résultats obtenus avec le contacteur à garnissage

On constate que le contacteur à garnissage offre également des performances de séparation convenables, tout en permettant un débit spécifique de 1,5 à 2 fois supérieur à celui atteignable avec la colonne à agitation mécanique.

Ce résultat avantageux obtenu avec un contacteur statique peut être également atteint dans d'autres configurations d'extraction liquide-liquide, lorsque la différence de masse volumique et la tension interfaciale entre les deux flux liquides sont faibles.

## **REVENDEICATIONS**

- 5                   **1.**    Procédé d'extraction liquide – liquide, comprenant :
- la fourniture d'un flux liquide principal d'entrée, contenant  
                    au moins un composé d'intérêt et un composé  
                    excédentaire ;
- 10                   – la fourniture d'un flux liquide de lavage ;
- l'extraction du composé excédentaire du flux liquide  
                    principal d'entrée par contact avec le flux liquide de lavage,  
                    permettant de collecter un flux liquide principal de sortie,  
                    appauvri en composé excédentaire par rapport au flux  
                    liquide principal d'entrée ;
- dans lequel :
- 15                   – le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage  
                    présentent une différence de masse volumique inférieure  
                    ou égale à  $50 \text{ kg/m}^3$  ainsi qu'une tension interfaciale  
                    inférieure ou égale à  $3 \text{ dyn/cm}$  ; et
- 20                   – l'étape d'extraction est effectuée dans un contacteur à  
                    garnissage avec un rapport massique en entrée flux liquide  
                    de lavage / flux liquide principal allant de 0,3 à 0,5.
- 2.**    Procédé selon la revendication 1, dans lequel :
- 25                   – le flux liquide principal d'entrée est un flux organique et le  
                    flux liquide de lavage est un flux aqueux ;
- de préférence, le composé d'intérêt est un ester acrylique,  
                    de manière plus particulièrement préféré l'acrylate de  
                    méthyle et/ou l'acrylate d'éthyle ; et le composé  
                    excédentaire est un alcool, de préférence le méthanol et/ou  
30                   l'éthanol.
- 3.**    Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le flux  
                    liquide principal d'entrée contient de 0,5 à 30 % de composé  
                    excédentaire, de préférence de 1 à 20 % et plus  
35                   particulièrement de 2 à 10 % ; et/ou dans lequel le flux liquide  
                    principal de sortie contient moins de 2000 ppm de composé  
                    excédentaire, de préférence moins de 1000 ppm, et plus  
                    particulièrement moins de 750 ppm voire moins de 500 ppm.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le contacteur à garnissage comporte des éléments de garnissage présentant un diamètre supérieur ou égal au diamètre critique, exprimé en m,  $d_c = 2,42 \times (S \cdot g_c / \Delta \rho \cdot g)^{0,5}$ , S représentant la tension interfaciale entre le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage, exprimée en N/m, et  $\Delta \rho$  représentant la différence de masse volumique entre le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage, exprimée en  $\text{kg/m}^3$ ,  $g_c$  étant le facteur de conversion de la constante de pesanteur ( $\text{kg.m/N.s}^2$ ) et  $g$  la constante gravitationnelle ( $9,83 \text{ m/s}^2$ ).
5. Procédé de production d'ester acrylique comprenant :
- l'alimentation d'un réacteur en acide acrylique, en catalyseur et en alcool ;
  - le soutirage d'un flux d'ester acrylique en sortie du réacteur ;
  - l'extraction liquide – liquide du flux d'ester acrylique par un flux aqueux, permettant de collecter un flux d'ester acrylique purifié, l'extraction liquide – liquide étant effectuée selon le procédé de l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le flux liquide principal d'entrée est le flux d'ester acrylique, le flux liquide de lavage est le flux aqueux, le flux liquide principal de sortie est le flux d'ester acrylique purifié, le composé d'intérêt est l'ester acrylique, et le composé excédentaire est l'alcool.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le flux d'ester acrylique purifié est soumis en outre à une ou plusieurs étapes de distillation afin d'éliminer des composés organiques supplémentaires.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, comprenant une étape de décantation en sortie du réacteur, permettant de collecter une phase aqueuse en plus du flux d'ester acrylique, la phase aqueuse étant distillée pour récupérer d'une part une fraction riche en alcool qui est recyclée vers le réacteur, et d'autre part

une fraction riche en eau qui est utilisée en tant que flux liquide de lavage dans l'étape d'extraction liquide-liquide.

- 5           **8.**    Procédé selon la revendication 7, comprenant la collecte d'un flux aqueux enrichi en alcool à l'issue de l'étape d'extraction liquide-liquide et la combinaison de celui-ci avec la phase aqueuse issue du réacteur.
- 10           **9.**    Installation de production d'ester acrylique comprenant :
- 15           – un réacteur (4) alimenté par une conduite d'amenée d'acide acrylique (2), une conduite d'amenée d'alcool (3) et une conduite d'amenée de catalyseur (1) ;
- une conduite de collecte d'ester acrylique (8) en sortie du réacteur (4) ;
- 20           – une unité d'extraction liquide-liquide (9), comprenant un contacteur à garnissage, alimentée par la conduite de collecte d'ester acrylique (8) ainsi que par une conduite d'alimentation en flux liquide de lavage (11) ;
- une conduite de collecte d'ester acrylique purifié (13) en
- 25           sortie de l'unité d'extraction liquide-liquide (9), caractérisée en ce que le contacteur à garnissage comporte des éléments de garnissage présentant un diamètre supérieur ou égal au diamètre critique, exprimé en m, résultant de la relation  $d_c = 2,42 \times (S \cdot g_c / \Delta \rho \cdot g)^{0,5}$ , S représentant la tension interfaciale entre le flux liquide principal d'entrée et le flux liquide de lavage, exprimée en N/m, et  $\Delta \rho$  représentant la
- 30           différence de masse volumique entre le flux d'ester acrylique (8) et le flux liquide de lavage (11), exprimée en  $\text{kg/m}^3$ ,  $g_c$  étant le facteur de conversion de la constante de pesanteur ( $\text{kg.m/N.s}^2$ ) et g la constante gravitationnelle ( $9,83 \text{ m/s}^2$ ).
- 10.**   Installation selon la revendication 9, dans laquelle la conduite de collecte d'ester acrylique purifié (13) alimente une ou plusieurs unités de distillation (14, 15).
- 35           **11.**   Installation selon la revendication 9 ou 10, comprenant :
- une conduite de collecte de phase aqueuse (6) en sortie du réacteur (4) ;

- 5
- une unité de distillation hydroalcoolique (7), alimentée par la conduite de collecte de phase aqueuse (6) et optionnellement en outre par une conduite de collecte de flux aqueux enrichi en alcool (10) issue de l'unité d'extraction liquide-liquide (9), la conduite d'alimentation en flux liquide de lavage (11) étant connectée en sortie de l'unité de distillation hydroalcoolique (7) ;
  - une conduite de collecte de fraction riche en alcool (12), connectée en sortie de l'unité de distillation hydroalcoolique (7) et alimentant le réacteur (4).
- 10

**12.** Installation selon l'une des revendications 9 à 11, dans laquelle la conduite d'amenée d'alcool (3) est une conduite d'amenée de méthanol ou une conduite d'amenée d'éthanol.

1 / 1

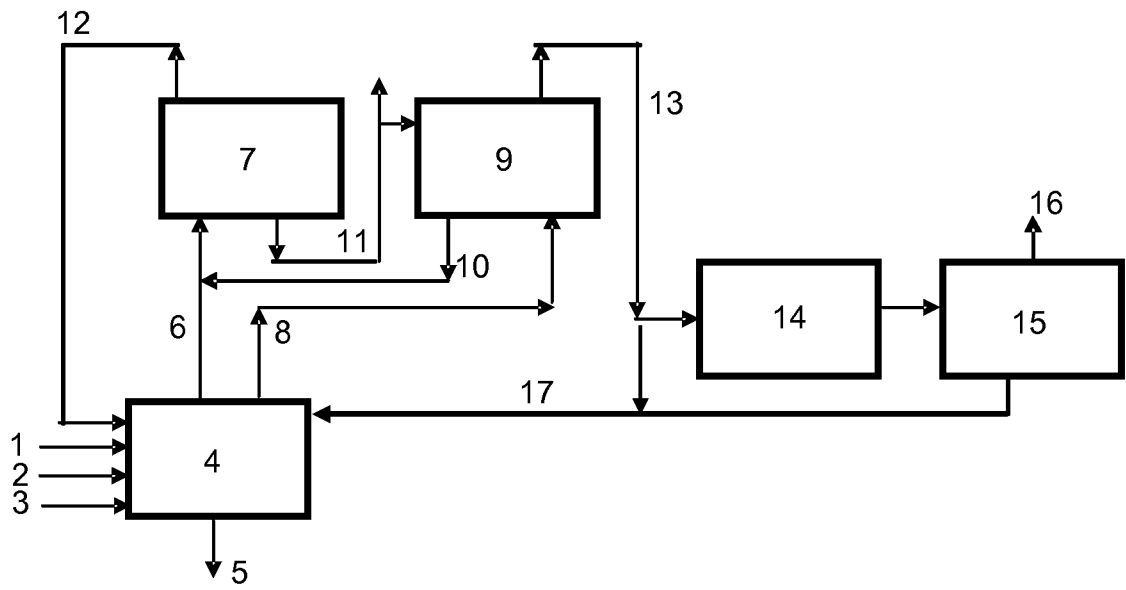


Fig. 1

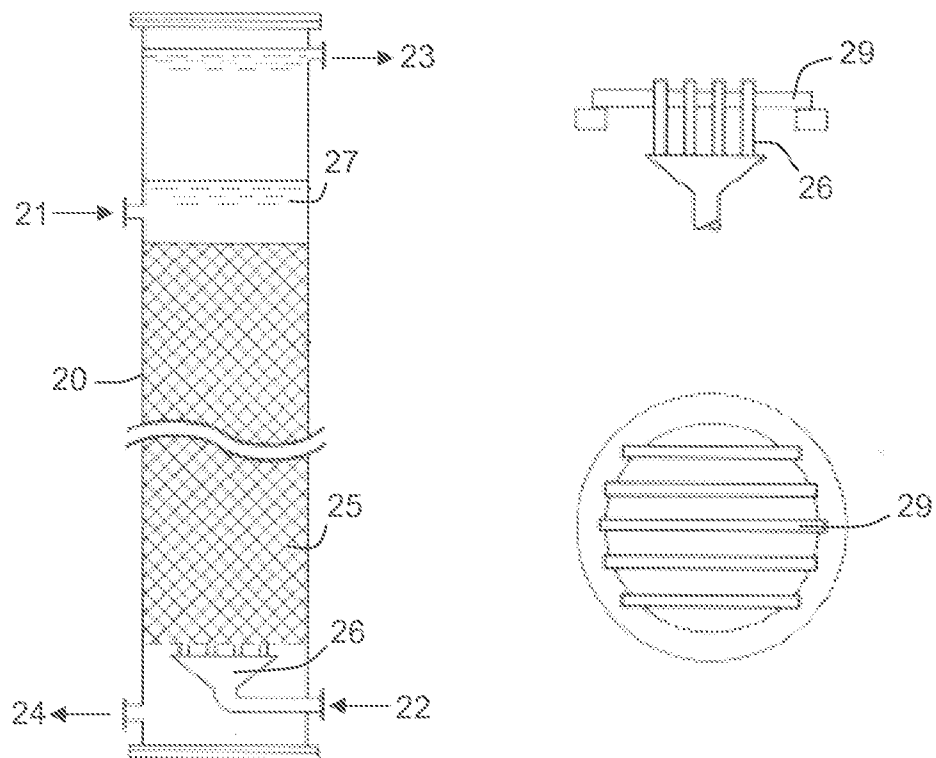


Fig. 2