

Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE PURIFICATION D'ACRYLATES LEGERS

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne la production des esters (méth)acryliques légers tels que le (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle, par estérification directe de l'acide (méth)acrylique par l'alcool léger correspondant.

[0002] L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de récupération / purification d'acrylate d'alkyle en C_1-C_2 comprenant des étapes d'évaporation et de condensation partielle permettant d'éliminer une fraction riche en sous-produit alkoxy propionate d'alkyle, non valorisable par un procédé de craquage, et très difficile à éliminer que cela soit lorsqu'il est pur, car proche en température d'ébullition de celle de l'acide acrylique, ou lorsqu'il est sous forme d'azéotrope avec de l'eau, car proche en température d'ébullition de celle de l'ester acrylique.

ART ANTERIEUR ET PROBLEME TECHNIQUE

[0003] Il est connu de produire des esters (méth)acryliques en mettant en œuvre une réaction d'estérification entre un alcool et un acide (méth)acrylique. Cette réaction est une réaction catalysée équilibrée avec génération d'eau. Elle s'accompagne par ailleurs de réactions secondaires produisant des impuretés.

[0004] Il est nécessaire d'éliminer l'eau produite pour déplacer l'équilibre, d'éliminer les impuretés, ainsi que de recycler les réactifs non réagis.

[0005] A cette fin, on procède généralement à un ensemble de distillations et/ou d'extractions, décantations, qui est à la fois relativement complexe à mettre en œuvre, notamment du fait de la présence de mélanges azéotropes, et coûteux sur le plan énergétique.

[0006] Les problèmes qui se posent lors de la fabrication des esters (méth)acryliques légers, en particulier des esters acryliques d'alkyle en C_1-C_2 , vont maintenant être exposés, par commodité, sur la base de l'exemple de l'acrylate de méthyle obtenu par estérification de l'acide acrylique par le méthanol. Cependant, les problèmes et la solution proposée par l'invention peuvent être appliqués à la mise en œuvre de l'éthanol dans la réaction d'estérification.

[0007] Au titre de réactions secondaires au cours de la fabrication de l'acrylate de méthyle, l'acide acrylique n'ayant pas réagi peut former des oligomères, tels que l'acide 3-acryloxypropionique ($n=2$) ou l'acide 3-acryloxy 3-propioxy propionique, ($n=3$), qui sont des sous-produits lourds de point d'ébullition plus élevé que celui de l'acide acrylique.

- [0008] Comme autre réaction secondaire, une addition de Michael peut produire des adduits de Michael, en particulier le méthoxy propionate de méthyle formé entre l'acrylate de méthyle et le méthanol.
- [0009] Le méthoxy propionate de méthyle (MPM) est un sous-produit dit lourd qui se forme en quantité significative dans le procédé au fur et à mesure de l'avancement de la réaction d'estérification en même temps que les oligomères de l'acide acrylique. Sa température d'ébullition est proche de celle de l'acide acrylique (144°C, P atmosphérique), mais il peut également former un azéotrope avec l'eau (97,3°C, P atmosphérique) lors de la distillation azéotropique.
- [0010] Le MPM est le plus léger des sous-produits lourds comparativement aux oligomères d'acide acrylique, il peut interférer dans la purification finale de l'acrylate de méthyle (80°C, P atmosphérique) et altérer la qualité du produit fini.
- [0011] Afin de limiter la formation de MPM, il a été proposé dans le document US 6,025,520 d'effectuer la réaction d'estérification sous pression réduite avec un excès d'acide. Ces conditions permettent d'améliorer le rendement et la sélectivité de la réaction d'estérification et de réduire significativement la formation de sous-produits lourds tel le MPM, problématique pour le train de purification de l'ester recherché.
- [0012] Le procédé décrit dans le document WO 2015/063388 propose de réduire significativement la formation d'alkoxy propionate d'alkyle lors de la synthèse de (méth)acrylate de méthyle en effectuant la réaction d'estérification dans un réacteur à lit fixe sous pression atmosphérique et dans des conditions où l'acide est en excès par rapport à l'alcool et où les vitesses volumiques horaires sont élevées.
- [0013] Dans le document FR 3083233, la société demanderesse a montré qu'il est possible d'éliminer le MPM par soutirage latéral lors de la distillation azéotropique du mélange réactionnel réalisée dans une unique colonne de distillation munie d'un soutirage latéral. Cette solution demeure cependant délicate à mettre en œuvre car elle nécessite des conditions d'exploitation très stables, tant au niveau de la réaction d'estérification qu'au niveau de la colonne de distillation azéotropique.
- [0014] Il existe encore un besoin d'éliminer le méthoxy propionate de méthyle, préjudiciable pour le bilan matière du procédé (perte de matières premières lors des purges) et pour le train de purification (complexité pour atteindre une pureté élevée).
- [0015] Un des objectifs de la présente invention est donc de fournir un procédé amélioré de récupération/purification d'acrylate de méthyle, et plus généralement d'acrylate de méthyle ou d'éthyle, permettant une élimination efficace du méthoxy propionate de méthyle, en mettant en œuvre de façon continue une évaporation du pied de la colonne de purification de l'acrylate de méthyle et au moins deux condensations successives de la phase gazeuse. On obtient ainsi un flux d'acrylate de méthyle, un flux de méthoxy propionate de méthyle et un flux en pied d'évaporateur riche en inhibiteur.

Résumé de l'invention

- [0016] La présente invention a pour objet un procédé de récupération / purification d'acrylate d'alkyle en C₁-C₂ à partir d'un mélange réactionnel issu de l'estérification de l'acide acrylique avec un alcool choisi parmi le méthanol et l'éthanol réalisée en présence d'inhibiteur(s) de polymérisation, ledit procédé comprenant la distillation azéotropique dudit mélange réactionnel à l'aide d'une colonne de distillation, et la purification de l'acrylate d'alkyle à l'aide d'un ensemble de séparation comprenant au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle, caractérisé en ce qu'il comprend un traitement continu consistant en une évaporation du pied de ladite au moins une colonne de purification et au moins deux condensations successives de la phase gazeuse issue de ladite évaporation.
- [0017] Ce procédé permet de minimiser les pertes en acrylate d'alkyle et de recycler les stabilisants contenus à différents endroits du procédé tout en éliminant une fraction concentrée riche en sous-produit alkoxy propionate d'alkyle.
- [0018] Selon diverses réalisations, ledit procédé comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés. Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement. Dans les fourchettes de valeurs indiquées, les bornes sont comprises.
- [0019] Par distillation azéotropique, on entend la séparation d'un azéotrope (ou mélange azéotropique) constitué d'un mélange ternaire acrylate d'alkyle / alcool / eau.
- [0020] Selon un mode de réalisation, l'alcool est le méthanol, l'acrylate d'alkyle est l'acrylate de méthyle, et l'alkoxy propionate d'alkyle est le méthoxy propionate de méthyle (MPM).
- [0021] Selon un mode de réalisation, l'alcool est l'éthanol, l'acrylate d'alkyle est l'acrylate d'éthyle, et l'alkoxy propionate d'alkyle est l'éthoxy propionate d'éthyle (EPE).
- [0022] Selon un mode de réalisation, la colonne de distillation azéotropique peut être munie d'un soutirage latéral.
- [0023] Selon un mode de réalisation, la colonne de distillation azéotropique ne possède pas de soutirage latéral.
- [0024] Selon un mode de réalisation, la purification finale pour obtenir de l'acrylate d'alkyle de qualité commerciale (pureté supérieure à 99,5% en poids) est effectuée en mettant en œuvre au moins une colonne de purification telle qu'une colonne d'équeutage et une colonne d'étêtage.
- [0025] Selon un mode de réalisation, ladite au moins une colonne de purification est une colonne à paroi de séparation (« Dividing Wall Column », ou DWC).
- [0026] Selon un mode de réalisation, ladite au moins une colonne de purification est une colonne à soutirage latéral.
- [0027] Selon un mode de réalisation, lorsque l'acrylate d'alkyle est l'acrylate de méthyle,

l'obtention de l'acrylate de méthyle ayant une pureté supérieure à 99,5% en poids est réalisée dans une colonne à distiller dite d'équeutage ou une colonne à partition fonctionnant dans une gamme de pression de 10000 Pa à 50000 Pa et de températures allant de 80°C à 110°C.

[0028] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

[0029] a) distillation azéotropique du mélange réactionnel à l'aide d'une première colonne de distillation permettant de séparer en tête un mélange azéotropique comprenant l'acrylate d'alkyle, l'alcool non réagi et de l'eau, et en pied une fraction comprenant l'acide acrylique non réagi et des sous-produits lourds,

[0030] b) séparation du flux de pied de la première colonne de distillation en un flux comportant essentiellement l'acide acrylique non réagi, ce flux étant tout ou partie recyclé dans le réacteur d'estérification,

[0031] c) extraction liquide / liquide du flux de tête de la première colonne de distillation par un flux aqueux permettant de séparer une phase organique comprenant essentiellement l'acrylate d'alkyle, et une phase aqueuse,

[0032] d) purification de ladite phase organique à l'aide d'un ensemble de séparation comprenant au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle, telle qu'une colonne d'équeutage et une colonne d'étêtage, une colonne à soutirage latéral ou une colonne à paroi de séparation (DWC), permettant de récupérer l'acrylate d'alkyle purifié en tête et en pied un flux contenant les sous-produits lourds tels que alkoxy propionate d'alkyle,

[0033] e) traitement du flux de pied de cette colonne de purification, sur un évaporateur à couche mince afin de recycler à la colonne de purification l'acrylate d'alkyle, d'éliminer un résidu final comportant les inhibiteurs de stabilisation et envoyer à la purge pour incinération un flux très concentré en alkoxy propionate d'alkyle.

[0034] Selon un mode de réalisation, lorsque l'acrylate d'alkyle est l'acrylate de méthyle, on soumet le flux de pied de la colonne de purification permettant d'obtenir de l'acrylate de méthyle à une évaporation et à des condensations successives de la phase gazeuse de l'évaporateur. Cette opération d'évaporation génère trois flux :

[0035] - un flux d'acrylate de méthyle à recycler à la colonne de purification,

[0036] - un flux de MPM, et

[0037] - un flux de résidu contenant les inhibiteurs de stabilisation que l'on pourra avantageusement recycler dans le procédé.

[0038] Température de réaction et pression de l'évaporateur sont reliées de façon que l'on élimine par évaporation l'acrylate de méthyle et le MPM.

[0039] Selon un mode de réalisation, l'évaporation est effectuée dans une gamme de températures allant de 80°C à 110°C et plus spécialement entre 90°C et 100°C.

- [0040] Selon un mode de réalisation, la pression maintenue de l'évaporateur est comprise entre 10000 Pa à 80000 Pa.
- [0041] Selon un mode de réalisation, le flux de tête de cet évaporateur est refroidi en deux étapes successives :
- Condensation partielle dans une gamme de températures allant de 70 à 110°C, de préférence entre 80°C-90°C, à la même pression que celle de l'évaporateur, pour obtenir d'une part un flux liquide d'adduits de Michael à purger et d'autre part un flux de vapeur ;
 - Condensation de ce flux de vapeur dans une gamme de températures allant de 20°C à 50°C, plus spécialement de 30°C-40°C, avant reprise de ce flux liquide par une pompe et alimentation de la colonne de purification.
- [0042] La composition massique du produit d'alimentation de l'évaporateur en pied de la colonne de purification dans le cas de la fabrication de l'acrylate de méthyle en présence d'hydroquinone comme inhibiteur de polymérisation est la suivante :
- [0043] - Acrylate de méthyle (60-100%),
- [0044] - Méthoxy propionate de butyle (MPM) 5-40%,
- [0045] - Hydroquinone : 0,1 à 2 %.
- [0046] Selon un mode de réalisation, la fraction riche en alkoxy propionate d'alkyle contient de l'alkoxy propionate d'alkyle à une teneur massique pouvant aller d'environ 20% à environ 80%.
- [0047] Selon un mode de réalisation, le mélange réactionnel est issu de l'estérification de l'acide acrylique avec un excès stœchiométrique d'alcool.
- [0048] Selon un mode de réalisation, le mélange réactionnel est issu de l'estérification de l'acide acrylique avec un alcool dans des conditions d'excès stœchiométrique d'acide.
- [0049] Selon un mode de réalisation, la distillation azéotropique est réalisée sous léger vide sous une pression pouvant aller de 200 à 600 mm de Hg.
- [0050] Selon un mode de réalisation, la température en pied de la colonne de distillation azéotropique est inférieure à 110°C, de préférence inférieure à 100°C.
- [0051] La réaction est effectuée en présence d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation qui sont introduits dans le réacteur, à raison de 500 à 5000 ppm par rapport au mélange brut réactionnel. Comme inhibiteurs de polymérisation utilisables, on peut citer par exemple la phénothiazine, l'hydroquinone, l'éther monométhyle d'hydroquinone, 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. Un ajout supplémentaire d'inhibiteur de polymérisation est généralement effectué au niveau du traitement ultérieur de purification.
- [0052] L'efficacité des inhibiteurs est également liée à l'injection d'air ou d'air appauvri

dans les différentes colonnes mises en œuvre.

- [0053] Selon un mode de réalisation, l'ensemble de séparation comprend au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle telle qu'une colonne d'équeutage et une colonne d'étêtage.
- [0054] Selon un mode de réalisation, l'ensemble de séparation comprend au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle telle qu'une colonne à paroi de séparation (DWC).
- [0055] Selon un mode de réalisation, l'ensemble de séparation comprend au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle telle qu'une colonne à soutirage latéral.
- [0056] Selon un mode de réalisation, l'étape d) de purification est réalisée par distillation, à l'aide d'une colonne de purification comprenant au moins une colonne de distillation, de préférence deux colonnes de distillation en série.
- [0057] L'invention permet de limiter les pertes de matières valorisables telles que l'acide acrylique, l'alcool ou l'acrylate d'alkyle dans un procédé de production d'acrylate d'alkyle léger par estérification directe.
- [0058] Selon un mode de réalisation, la purification finale permettant d'obtenir de l'acrylate de méthyle peut s'effectuer à l'aide d'une colonne d'étêtage et une colonne d'équeutage.
- [0059] L'invention permet d'éliminer efficacement l'alkoxy propionate d'alkyle, et de réduire les pertes de produits valorisables engendrées par les purges imposées par l'accumulation d'alkoxy propionate d'alkyle dans le train de purification et de recycler les inhibiteurs de polymérisation avantageusement dans le procédé.
- [0060] Ainsi l'invention fournit un procédé simplifié de production d'acrylate de méthyle ou d'éthyle de haute pureté, et optimise le bilan matière du procédé.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- [0061] La [Fig.1] représente de manière schématique une installation pour produire de l'acrylate de méthyle incluant le procédé de récupération/purification selon l'invention.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

- [0062] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit. Pour simplification, la description est basée sur l'exemple de l'acrylate de méthyle obtenu par estérification de l'acide acrylique par le méthanol. La solution proposée par l'invention s'applique de la même façon à la mise en œuvre de l'éthanol dans la réaction d'estérification, ainsi qu'à d'autres configurations du train de purification (procédé avec une distillation azéotropique équipée d'un soutirage latéral, colonne à partition pour la purification finale)
- [0063] Une installation de production d'acrylate de méthyle est représentée sur la [Fig.1].
- [0064] La section réactionnelle comporte un réacteur d'estérification R. Le réacteur R est

alimenté par une conduite d'amenée d'acide acrylique 1, une conduite d'amenée de méthanol 2. Le réacteur contient préférentiellement un catalyseur hétérogène de type résine échangeuse de cations acides. Dans le cas d'une catalyse homogène, le réacteur est en outre alimenté par une conduite d'amenée de catalyseur (non représentée). La réaction d'estérification peut être réalisée en excès de méthanol ou en excès d'acide acrylique.

- [0065] En sortie du réacteur R, le mélange réactionnel 3 est envoyé vers une unité de distillation azéotropique représentée sur la [Fig.1] par deux colonnes de distillation en série C1 et C3, la première colonne C1 étant reliée à la seconde colonne C3 par la phase gazeuse 9, et la seconde colonne C3 séparant en pied un flux 10 d'eau constitué d'une partie de l'eau formée par la réaction d'estérification et d'eau injectée sous forme de vapeur dans la colonne C3.
- [0066] Selon un mode de réalisation, l'unité de distillation azéotropique comporte une seule colonne de distillation C1 fonctionnant sous vide dans les mêmes conditions.
- [0067] Selon un mode de réalisation, l'unité de distillation azéotropique comprend une colonne à distiller équipée d'un soutirage latéral.
- [0068] La colonne de distillation C1 sépare, en pied, un flux 6 comportant essentiellement l'acide acrylique non réagi, des traces de produits légers (température d'ébullition inférieure à celle de l'acide acrylique), et les produits lourds ayant une température d'ébullition plus élevée que l'acide acrylique (oligomères de l'acide acrylique et adduits de Michael).
- [0069] Le flux 6 est envoyé vers une colonne de distillation C2 qui sépare un flux 7 comportant l'acide acrylique résiduel et les produits plus légers, et un flux 8 constitué essentiellement des produits lourds. Le flux 7 est avantageusement recyclé dans le réacteur R.
- [0070] Le flux 11 de tête de l'unité de distillation azéotropique est envoyé vers une section d'extraction L/L liquide / liquide (décanteur ou contacteur) qui génère, d'une part, une phase aqueuse 17 contenant essentiellement du méthanol et d'autre part, une phase organique 12.
- [0071] Dans l'installation décrite sur la [Fig.1], la phase aqueuse 17 est soumise à une distillation sur une colonne de distillation C5 pour séparer le méthanol qui est recyclé dans le réacteur (flux 5), et un flux aqueux 18 appauvri en méthanol pouvant être recyclé partiellement dans la phase d'extraction liquide/liquide.
- [0072] La phase organique 12 peut être soumise à une ou plusieurs étapes complémentaires de distillation en série. Par exemple une colonne d'étêtage C6 extrait en tête les composés légers résiduels 13, et une colonne d'équeutage C7 qui sépare en pied un flux 16 comprenant essentiellement les composés lourds résiduels avec de l'acrylate de méthyle et un flux 15 d'acrylate de méthyle purifié en tête.

- [0073] Selon un mode de réalisation, les colonnes C6 et C7 peuvent être remplacées par une colonne à partition (DWC).
- [0074] Le flux concentré en lourds 16 et traité sur un évaporateur à film. Le pied de l'évaporateur 19 riche en stabilisants pourra être mélangé et recycler avec le flux 4. La phase gazeuse issue de cet évaporateur EP est condensé partiellement pour obtenir un premier flux 20 liquide riche en adduits de Michael et après une seconde condensation un flux 21 d'acrylate de méthyle que l'on pourra avantageusement recycler dans le flux 14 d'alimentation de la C7.
- [0075] En référence à la [Fig.1], la colonne C7 possède un équivalent de 10 et 30 plateaux théoriques, de préférence 10 à 15 étages théoriques, et fonctionne dans une gamme de pression de 10000 Pa à 50000 Pa et de températures allant de 80°C à 110°C en pied de colonne. Les internes utilisés pour la colonne peuvent être des plateaux à clapets ou des plateaux perforés à déversoir, des plateaux à courants croisés comme les Dual Flow les Ripple Trays, les Turbo Grid Shell, ou du garnissage ordonné. Le flux de pied est concentré sur un évaporateur à couche mince très bien adapté aux produits visqueux, encrassants et aux liquides souillés. L'évaporation est effectuée dans une gamme de températures allant de 90°C à 110°C, et plus spécialement entre 90°C et 100°C, dans une gamme de pression comprise entre 10000 Pa à 80000 Pa.
- [0076] Lorsque le système de purification employé comprend une colonne à partition suivant WO2017/125637, l'évaporateur à film traitera le même flux 16 en pied de la colonne DWC en générant un flux de stabilisant en pied à recycler en entrée du réacteur R, deux produits liquide de condensation le MPM purgé et éliminé et l'acrylate de méthyle recyclé à l'alimentation de la colonne à partition.
- [0077] Le procédé de récupération / purification d'acrylate de méthyle selon l'invention s'applique à un mélange réactionnel 3 issu de l'estérification de l'acide acrylique 1 avec du méthanol 2 dans le réacteur R.
- [0078] Les exemples suivants illustrent la présente invention et n'ont pas pour but de limiter la portée de l'invention telle que définie par les revendications annexées.

PARTIE EXPERIMENTALE

- [0079] Dans les exemples, les pourcentages sont indiqués en poids sauf indication contraire et les abréviations suivantes ont été utilisées :
- [0080] AM : Acrylate de méthyle
- [0081] MPM : méthoxy propionate de méthyle
- [0082] HQ : inhibiteur de la polymérisation
- [0083] Des simulations à l'aide d'un modèle thermodynamique ont été effectuées pour un mélange réactionnel obtenu par réaction du méthanol avec de l'AA en excès, sur une résine cationique acide.
- [0084] Le débit d'entrée du mélange réactionnel dans le train de purification est ajusté pour

assurer une production d'acrylate de méthyle AM de 160t/j environ.

[0085] Le débit de méthoxy propionate de méthyle MPM à purger est de l'ordre de 65 kg/h correspondant à la quantité de MPM formée à la réaction à l'allure de 160 t/j.

[0086] Deux configurations ont été comparées ; elles diffèrent par la mise en œuvre du traitement du pied de colonne C7 :

- Une purge directe du pied de colonne C7 permettant d'éliminer le MPM et d'éviter son accumulation, et
- Un traitement du pied préalable à la purge du MPM permettant de limiter la perte d'AM et d'inhibiteur de la polymérisation (HQ) selon l'invention mettant en œuvre un évaporateur à film et une condensation partielle de la vapeur.

[0087] Le tableau 1 ci-dessous compare la répartition des différents débits de purge de MPM, exprimés en kg/h, dans les deux configurations : selon l'art antérieur (Référence) et selon l'invention.

[0088] [Tableaux1]

	Référence	Invention
MPM (%)	17,5	37,4
AM (%)	79,1	59,4
Stabilisant (%)	0,9	0,03

[0089] Le tableau 2 indique le bilan de matière du point de purge de MPM dans chacun des deux procédés, respectivement le flux 16 en pied de la colonne C7 dans le procédé de référence et le flux 20 pied du premier condenseur de la section EP dans le procédé selon l'invention.

[0090] [Tableaux2]

	Référence Purge	Invention Purge
Débit global (kg/h)	250	117
MPM (kg/h)	43,8	43,6
AM (kg/h)	198	69
HQ (kg/h)	2,1	0

[0091] Dans le procédé de référence, la simulation indique des pertes importantes d'AM qui est concentré à 79% dans le pied de la colonne d'équipeutage C7. Au contraire, le procédé selon l'invention permet de limiter la teneur en produit valorisable dans la purge.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de récupération / purification d'acrylate d'alkyle en C₁-C₂ à partir d'un mélange réactionnel issu de l'estérification de l'acide acrylique avec un alcool choisi parmi le méthanol et l'éthanol réalisée en présence d'inhibiteur(s) de polymérisation, ledit procédé comprenant la distillation azéotrope dudit mélange réactionnel à l'aide d'une colonne de distillation, et la purification de l'acrylate d'alkyle à l'aide d'un ensemble de séparation comprenant au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle, caractérisé en ce qu'il comprend un traitement continu consistant en une évaporation du pied de ladite au moins une colonne de purification et au moins deux condensations successives de la phase gazeuse issue de ladite évaporation.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la colonne de distillation azéotrope est munie d'un soutirage latéral de la fraction riche en alkoxy propionate d'alkyle.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel l'évaporation est effectuée dans une gamme de températures allant de 80°C à 110°C, plus spécialement entre 90°C et 100°C.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pression maintenue de l'évaporateur est comprise entre 10000 Pa à 80000 Pa.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la distillation azéotrope est réalisée sous léger vide sous une pression pouvant aller de 200 à 600 mm de Hg.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) distillation azéotrope du mélange réactionnel à l'aide d'une première colonne de distillation permettant de séparer en tête un mélange azéotrope comprenant l'acrylate d'alkyle, l'alcool non réagi et de l'eau, et en pied une fraction comprenant l'acide acrylique non réagi et des sous-produits lourds,
 - b) séparation du flux de pied de la première colonne de distillation en un flux comportant essentiellement l'acide acrylique non réagi, ce flux étant tout ou partie recyclé dans le réacteur d'estérification,
 - c) extraction liquide / liquide du flux de tête de la première colonne de distillation par un flux aqueux permettant de séparer une phase organique comprenant essentiellement l'acrylate d'alkyle, et une phase

aqueuse,

d) purification de ladite phase organique à l'aide d'un ensemble de séparation comprenant au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle, telle qu'une colonne d'équeutage et une colonne d'étêtage, une colonne munie d'un soutirage latéral ou une colonne à paroi de séparation (DWC), permettant de récupérer l'acrylate d'alkyle purifié en tête et en pied un flux contenant les sous-produits lourds tels que alkoxy propionate d'alkyle,

e) traitement du flux de pied de cette colonne de purification sur un évaporateur à couche mince afin de recycler à cette colonne l'acrylate de méthyle, de recycler le résidu final comportant les inhibiteurs de stabilisation et envoyer à la purge pour incinération un flux très concentré en alkoxy propionate d'alkyle.

[Revendication 7]

Procédé selon la revendication 6, dans lequel ladite au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle comprend une colonne d'équeutage et une colonne d'étêtage.

[Revendication 8]

Procédé selon la revendication 6, dans lequel ladite au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle comprend une colonne à paroi de séparation.

[Revendication 9]

Procédé selon la revendication 6, dans lequel ladite au moins une colonne de purification de l'acrylate d'alkyle comprend une colonne à soutirage latéral.

[Revendication 10]

Procédé selon la revendication 6, dans lequel le flux de tête de l'évaporateur est refroidi en deux étapes successives :

- Condensation partielle dans une gamme de températures allant de 70 à 110°C, de préférence entre 80°C-90°C, à la même pression que celle de l'évaporateur, pour obtenir d'une part un flux liquide d'adduits de Michael à purger et d'autre part un flux de vapeur ;

- Condensation de ce flux de vapeur dans une gamme de températures allant de 20°C à 50°C, plus spécialement de 30°C-40°C, avant reprise de ce flux liquide par une pompe et alimentation de la colonne de purification.

[Revendication 11]

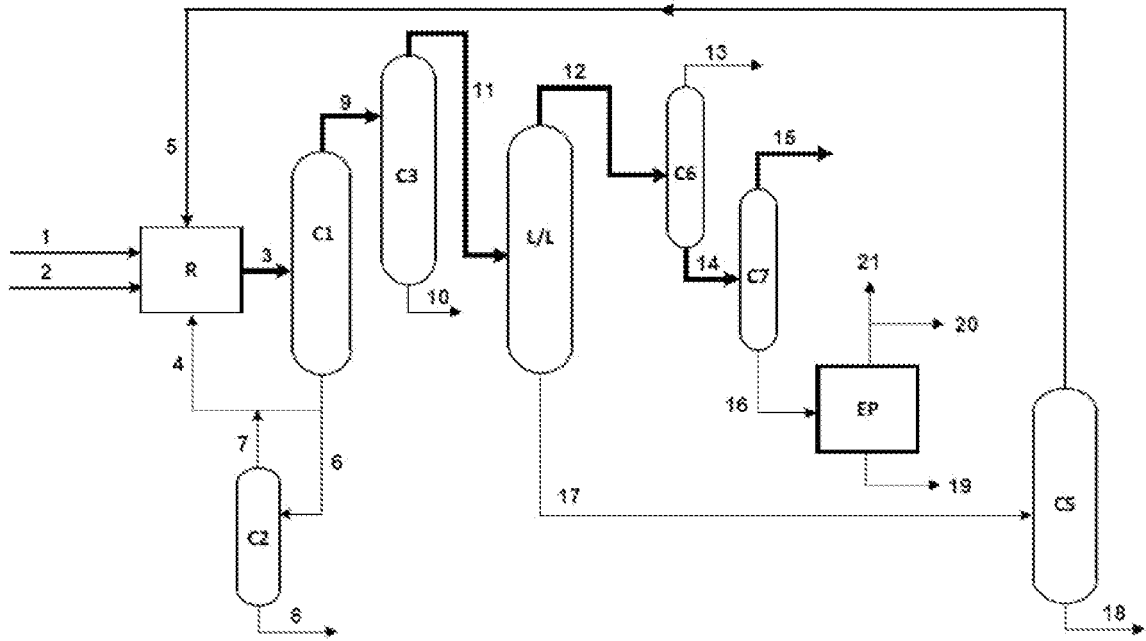
Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'étape d) de purification est réalisée par distillation, à l'aide d'une colonne de purification comprenant au moins une colonne de distillation, de préférence deux colonnes de distillation en série.

[Revendication 12]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'alcool est le méthanol, l'acrylate d'alkyle est l'acrylate de méthyle, et

- l'alkoxy propionate d'alkyle est le méthoxy propionate de méthyle.
- [Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'obtention de l'acrylate de méthyle ayant une pureté supérieure à 99,5% en poids est réalisée dans une colonne à distiller dite d'équeutage ou une colonne à partition fonctionnant dans une gamme de pression de 10000 Pa à 50000 Pa et de températures allant de 80°C à 110°C.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'alcool est l'éthanol, l'acrylate d'alkyle est l'acrylate d'éthyle, et l'alkoxy propionate d'alkyle est l'éthoxy propionate d'éthyle.

[Fig. 1]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 919645
FR 2305029

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X, D	<p>FR 3 083 233 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 3 janvier 2020 (2020-01-03) * page 7, ligne 23 – page 10, ligne 27; revendication 1; figure 2 * -----</p>	1-14	<p>C07C 67/08 C07C 67/48 C07C 67/54 C07C 69/54</p>
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
			<p>C07C</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 décembre 2023		Lacombe, Céline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305029 FA 919645**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-12-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
FR 3083233	A1	03-01-2020	BR 112020022956 A2	02-02-2021
			CN 112262119 A	22-01-2021
			EP 3814316 A1	05-05-2021
			FR 3083233 A1	03-01-2020
			JP 2021529192 A	28-10-2021
			KR 20210025009 A	08-03-2021
			US 2021261491 A1	26-08-2021
			WO 2020002830 A1	02-01-2020
