

(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  
27 juillet 2017 (27.07.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/125657 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C07C 67/54 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2017/050005

(22) Date de dépôt international :  
3 janvier 2017 (03.01.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1650469 21 janvier 2016 (21.01.2016) FR

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

(72) Inventeurs : TRETJAK, Serge; 80 avenue de la Paix, 57520 Roulhing (FR). HESS, Nathalie; 15 rue Erckmann Chatrian, 57500 Saint-Avold (FR). AGUIAR, Rose; 8 rue Champlain, 69330 Meyzieu (FR). CONOIR, Pierre-Emmanuel; 57 rue du Général Metman, 57070 METZ (FR). OSES, Christophe; 114 rue Hippolyte Kahn, 69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataire : BONNEL, Claudine; Arkema France, DRD - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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 :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PURIFYING (METH)ACRYLIC ESTERS

(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION D'ESTERS (METH)ACRYLIQUES

(57) Abstract : The invention relates to a method for recovering/purifying a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (meth)acrylic ester from a raw reaction mixture comprising said ester, the method being carried out by means of a purification system comprising a partitioned column and a settling tank, leading to a simplification of the method and to high productivity of the ester produced in accordance with purity standards. The invention also relates to a method for producing C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (meth)acrylic ester comprising said recovery/purification method.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de récupération/purification d'un ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> à partir d'un mélange réactionnel brut comprenant ledit ester, le procédé étant réalisé à l'aide d'un système de purification comprenant une colonne à partition et un décanteur, conduisant à une simplification du procédé et à une productivité élevée de l'ester produit répondant aux normes en matière de pureté. L'invention a trait également à un procédé de production d'ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> comprenant ce procédé de récupération/purification



WO 2017/125657 A1

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

### DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne la production d'esters (méth)acryliques en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
5 par estérification directe d'acide (méth)acrylique avec l'alcool correspondant.

L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de  
récupération/purification d'un ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> à partir d'un mélange  
réactionnel brut comprenant ledit ester, le procédé étant réalisé à l'aide d'un système de  
purification comprenant une colonne à partition et un décanteur, conduisant à une  
10 simplification du procédé et à une productivité élevée de l'ester produit répondant aux  
normes en matière de pureté.

L'invention a trait également à un procédé de production d'ester (méth)acrylique  
en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> comprenant ce procédé de récupération/purification.

### 15 ARRIERE-PLAN TECHNIQUE ET PROBLEME TECHNIQUE

Il est connu de produire des esters (méth) acryliques, notamment les esters en C<sub>1</sub>-  
C<sub>4</sub> généralement connus sous la dénomination esters (méth)acryliques légers ou  
(méth)acrylates légers, tels que l'acrylate ou le méthacrylate de méthyle, et l'acrylate ou  
le méthacrylate d'éthyle, par estérification directe de l'acide (méth) acrylique par l'alcool  
20 correspondant, catalysée par exemple par l'acide sulfurique ou une résine échangeuse  
d'ions.

La réaction d'estérification génère de l'eau et s'accompagne généralement de  
réactions secondaires produisant des impuretés, en particulier des composés lourds, c'est-  
à-dire présentant une température d'ébullition élevée, supérieure à celle de l'ester  
25 recherché.

Dans de tels procédés, on recherche un produit fini de haute pureté, tout en  
optimisant le bilan des matières premières.

A ces fins, les composés légers de température d'ébullition inférieure à celle de  
l'ester - principalement les réactifs non réagis - sont isolés pour être recyclés à la réaction,

et les produits lourds générés au cours du procédé sont séparés avant d'être valorisés par traitement par exemple sur évaporateur à film et/ou craquage thermique.

En conséquence, on procède généralement à un ensemble de traitement du mélange réactionnel brut résultant de la réaction d'estérification, à l'aide de distillations  
5 et/ou d'extractions, décantations, ensemble qui est à la fois relativement complexe à mettre en œuvre, et coûteux sur le plan énergétique.

Schématiquement, la purification du mélange brut réactionnel comprend généralement au moins les étapes suivantes :

- 10 - on soumet le mélange brut réactionnel à une distillation dans une première colonne dite colonne d'ététagage permettant d'obtenir :
  - en tête un flux composé essentiellement de composés légers ;
  - en pied un flux comprenant l'ester recherché, et des sous-produits lourds ;
- 15 - on soumet le flux de pied de la colonne d'ététagage à une seconde colonne dite colonne de rectification permettant de séparer :
  - en tête l'ester recherché purifié ;
  - en pied un flux contenant essentiellement les sous-produits lourds ;
- on recycle à la réaction au moins en partie les composés légers du flux de tête de la première colonne, après séparation éventuelle ;
- 20 - on soumet le flux de pied de la seconde colonne à différents traitements en vue de valoriser les sous-produits lourds.

L'utilisation de ces deux colonnes en série présente l'inconvénient que les flux sont soumis à des températures élevées et à des temps de séjour élevés, notamment dans le rebouilleur associé à la première colonne, ou en pied de la première colonne. L'ester  
25 purifié est obtenu par distillation à l'aide de la deuxième colonne avec élimination des sous-produits lourds. Cette exposition thermique entraîne la formation supplémentaire de sous-produits lourds par dégradation thermique, par exemple sous forme d'adduits de Michael, réduisant ainsi le rendement de récupération de l'ester purifié et augmentant la quantité finale d'impuretés lourdes à éliminer.

30 Par ailleurs, le traitement de purification nécessite d'être maîtrisé à l'aide de stabilisants pour limiter les réactions de polymérisation pouvant se produire dans les conditions de fonctionnement des deux colonnes. A cet effet, un premier inhibiteur de

polymérisation, généralement de l'hydroquinone (HQ), est injecté sur la première colonne, et un second inhibiteur de polymérisation, généralement de l'éther méthylique d'hydroquinone (EMHQ) est injecté sur la seconde colonne, conduisant à un ester (méth)acrylique purifié stabilisé par l'éther méthylique d'hydroquinone qui peut être stocké et transporté avant utilisation.

Un récent développement dans le domaine de la distillation a pris jour sous la dénomination DWC (Divided wall column) ou en français « colonne à partition ». Cette technologie utilise une seule colonne, comprenant une paroi interne de séparation ce qui permet de combiner le fonctionnement de deux colonnes traditionnellement en série dans un seul appareillage, en mettant en œuvre un rebouilleur et un condenseur unique.

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 cependant pas abordée. Le procédé de purification décrit dans ce document ne s'applique pas à la production d'acrylates légers par estérification directe. En effet, dans le cas par exemple de la synthèse de l'acrylate d'éthyle, le milieu réactionnel brut comprend outre l'acrylate d'éthyle recherché, mais aussi de l'eau produite par la réaction, L'acrylate d'éthyle et l'eau ayant des températures d'ébullition très proches, la séparation de l'eau dans une unique colonne reste une problématique.

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. L'obtention par estérification directe d'un ester léger, tel que l'acrylate d'éthyle de point d'ébullition proche de celui de l'eau, répondant aux

spécifications commerciales est difficilement envisageable dans ce procédé en raison de la présence d'eau difficile à éliminer à l'aide de la colonne à partition. Il est préconisé dans le document JP 2005-239564 d'éliminer au préalable l'eau à l'aide d'un solvant.

Le document WO 2012/071158 décrit un procédé de synthèse de (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier de l'acrylate de butyle, dans lequel la problématique de l'eau se pose lors de l'étape réactionnelle d'estérification. En effet, il faut éliminer l'eau pour déplacer l'équilibre de la réaction, mais également il faut maintenir de l'eau dans le réacteur pour favoriser certains azéotropes et éviter la perte d'ester ou d'alcool en tête de colonne. Cela est réalisé en plaçant un décanteur en tête de l'ensemble réacteur-colonne de distillation pour séparer une phase aqueuse qui est envoyée en reflux en tête de colonne. La colonne surmontant le réacteur peut être une colonne classique ou une colonne à partition, mais elle n'a pas pour fonction de purifier le mélange réactionnel. Dans le procédé du document WO 2012/071158, l'ester purifié est obtenu dans une section classique de purification à partir de la phase organique séparée à l'aide du décanteur placé en tête de la colonne de distillation surmontant le réacteur.

Dans les documents de l'art antérieur, la problématique supplémentaire de la séparation de l'eau dans une colonne à partition pour un procédé de production d'acrylates légers par estérification directe n'est pas posée. Par ailleurs, la présence d'eau dans le milieu à traiter nécessite une stabilisation plus complexe pour limiter les réactions de polymérisation. Il est nécessaire, d'une part d'utiliser un stabilisant pour le milieu organique et le milieu aqueux présents en tête de colonne, et d'autre part de stabiliser l'ester purifié pour obtenir une qualité dite commerciale.

A la connaissance des inventeurs, une technologie de purification combinant une colonne à partition et un décanteur n'a jamais utilisée pour purifier des esters (méth)acryliques légers en particulier l'acrylate d'éthyle, et la question de la stabilisation nécessaire à son bon fonctionnement n'a pas été traitée dans l'art antérieur.

L'objectif de la présente invention est donc de fournir un procédé de récupération d'un ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> purifié à l'aide d'un système de purification comprenant une colonne à partition et un décanteur.

La présente invention fournit ainsi une solution technico-économique au problème de la purification d'un mélange réactionnel brut résultant de la réaction d'estérification d'acide (méth)acrylique par un alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

**RESUME DE L'INVENTION**

L'invention a pour objet un procédé de récupération d'un ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> purifié, à partir d'un mélange réactionnel brut obtenu par estérification directe de l'acide (méth)acrylique par l'alcool correspondant, 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 cloison partielle interne créant des zones de séparation dans la colonne, et associée en pied à un bouilleur unique et en tête à un condenseur unique, ladite colonne à partition comprenant une section commune de rectification au-dessus de la cloison, une section de préfractionnement comportant l'alimentation de la colonne, une section de soutirage séparée de la section de préfractionnement par la cloison comprenant le soutirage de l'ester purifié, et une section commune de rebouillage au-dessous de la cloison ; et
- un décanteur placé en sortie du condenseur de tête.

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 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 déjà stabilisé.

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 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.

Le procédé selon l'invention s'applique à la synthèse de (méth)acrylates d'alkyle légers, l'alcool estérifiant étant un alcool aliphatique primaire ou secondaire, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 4 atomes de carbone. Comme exemples d'alcools, on peut citer le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le butanol secondaire.

De préférence, l'alcool est l'éthanol.

De préférence, on utilise l'acide acrylique.

Le procédé de récupération selon l'invention conduit à un (méth)acrylate en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de pureté au moins équivalente à celle obtenue dans une installation conventionnelle comprenant deux colonnes de distillation, et cela dans des conditions de fonctionnement qui minimisent la dégradation thermique des composés thermosensibles, et dans des conditions énergétiques plus économiques.

De plus, les inventeurs ont découvert que la stabilisation du système de purification combinant une colonne à partition et un décanteur est plus avantageuse que la stabilisation d'une 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 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.

Un autre objet de l'invention est un procédé de production d'un ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> purifié, par estérification directe d'acide (méth)acrylique 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 pureté des esters (méth)acryliques légers dans des conditions économiques.

### **BREVE DESCRIPTION DES FIGURES**

La Figure 1 représente un exemple de configuration d'un système de purification comprenant une colonne à partition et un décanteur 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 la description qui suit.

En référence à la Figure 1, la colonne à partition comporte une cloison (ou paroi) verticale partielle P, placée à l'intérieur de la colonne définissant ainsi quatre zones distinctes : une zone supérieure, une zone centrale comprenant deux zones de part de

d'autre de la cloison, et une zone inférieure. Selon un mode de réalisation, la cloison peut être en partie diagonale. La cloison peut être plane ou cylindrique de sorte que les espaces séparés par la cloison peuvent être disposés sous forme concentrique.

5 La cloison 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.

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

La section de préfractionnement comporte 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, ainsi que l'eau, en tête de la colonne, et de concentrer  
15 les produits les moins volatils dits composés lourds en pied de la colonne.

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 que  
20 l'eau sont envoyés en tête de la colonne et les composés lourds sont envoyés en pied de la colonne.

Au-dessus de la cloison en tête de la colonne à partition se trouve une zone commune, dite section de rectification S3 qui permet de séparer les composés légers qui sont condensés dans le condenseur C associé à la colonne.

25 Le décanteur D, placé en sortie du condenseur C est utilisé pour séparer de façon continue ou discontinue une phase aqueuse A et assurer un reflux d'une partie de la phase organique L comprenant les composés légers au niveau de la section de rectification S3, l'autre partie de la phase organique L étant soutirée. La phase aqueuse A peut être envoyée en continu ou en discontinu vers une station biologique. Le reflux liquide sur les  
30 sections de préfractionnement et de soutirage (non représenté) est assuré par un moyen de collecte permettant de répartir de façon contrôlée le liquide issu du bas de la section



de rectification vers les sections de préfractionnement et de soutirage. En l'absence du décanteur D, il ne serait pas possible de séparer en tête de la colonne à partition l'eau et la phase organique par une simple opération de distillation du fait des températures d'ébullition équivalentes de l'ester et de l'eau.

- 5           Le pied de la colonne à partition constitue une section de rebouillage S6 (« stripping ») commune permettant de distribuer la vapeur issue du bouilleur B placé en pied de la colonne dans les sections de préfractionnement et de soutirage. En pied de la colonne est soutiré un flux constitué essentiellement des composés lourds H.

- 10           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 et N6 correspondant respectivement au nombre d'étages de chacune des sections S1 à S6 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 cloison, 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 pur.

- 20           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 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.

- 25           Selon un mode de réalisation, le nombre d'étages théoriques de la section de préfractionnement S1+S2 est compris entre 1 et 10, et l'alimentation de la colonne est de préférence placée au premier tiers environ de cette section.

- 30           Selon un mode de réalisation, le nombre d'étages théoriques de la section de soutirage S4+S5 est compris entre 2 et 15, et le point de soutirage de l'ester purifié est de préférence placé au 3/4 environ de cette section.

Selon un mode de réalisation, le nombre d'étages théoriques de la section de rectification S3 est compris entre 5 et 15.

Selon un mode de réalisation, le nombre d'étages théoriques de la section de rebouillage S6 est compris entre 2 et 10.

- 5            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 100 à 500 mm de Hg (ou 130 mbar à 755 mbar).

Avantageusement la température de fonctionnement est comprise entre 50°C et 120 °C.

- 10           Les internes utilisés pour la colonne peuvent être soit des plateaux à clapets ou des plateaux perforés à déversoir, ou du garnissage ordonné comme du garnissage structuré tel le Mellapack 250X de Sulzer.

- Le décanteur placé en sortie du condenseur peut être un décanteur horizontal avec un réglage d'interface qui permet un soutirage constant de la phase aqueuse et de la phase  
15           organique qui est partiellement renvoyée dans la colonne.

Ce décanteur peut aussi être dans le cas d'un fonctionnement discontinu, une cuve équipée d'une surverse pour redistribuer la phase organique et d'un système de vidange en fond de cuve qui permettra d'éliminer l'eau par intermittence.

- Par souci de simplicité de la suite de l'exposé, et de façon non limitative, le  
20           procédé de l'invention est décrit en référence à un procédé de production d'ester acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et en particulier à la production d'acrylate d'éthyle à partir d'acide acrylique et d'éthanol.

- Au titre des réactions secondaires conduisant à la formation de sous-produits lourds au cours de la fabrication de l'acrylate d'éthyle, il s'agit essentiellement de la  
25           formation d'oligomères de l'acide acrylique n'ayant pas réagi, sous forme d'acide acrylique dimère (acide 3-acryloxypropionique, n=1) et dans une moindre mesure d'acide acrylique trimère (acide 3-acryloxy, 3-propioxy propionique, n=2), mais aussi de réactions d'addition de Michael (adduits de Michael), en particulier entre l'acrylate d'éthyle déjà formé et l'éthanol n'ayant pas réagi conduisant à l'éthoxy propionate  
30           d'éthyle, ou la formation de 2-éthoxy éthanol.

Les composés légers présents dans le milieu réactionnel sont généralement les réactifs résiduels - l'acide acrylique et l'éthanol - l'acétate d'éthyle et l'eau générée par la réaction.

5 Hormis des conditions opératoires adaptées pour la réaction d'estérification minimisant la formation des composés lourds et optimisant le rendement de la réaction, 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.

10 Comme inhibiteurs de polymérisation utilisables, on peut citer par exemple la phénothiazine, l'hydroquinone (HQ), l'éther mono méthylique d'hydroquinone (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.

15 Avantageusement, on introduit de 500 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.

20 Selon un premier mode de réalisation, on utilise un stabilisant unique, injecté au niveau du condenseur de tête, l'acrylate d'éthyle purifié étant soutiré latéralement de la section de soutirage sous forme d'un flux liquide ou d'un flux gazeux. L'acrylate d'éthyle purifié est alors directement stabilisé et apte à être stocké pour une utilisation ultérieure. Selon ce mode de réalisation, on préfère utiliser l'éther mono méthylique d'hydroquinone comme stabilisant.

25 Selon un second mode de réalisation, on utilise un premier inhibiteur de polymérisation, injecté au niveau du condenseur de tête, pour limiter les réactions secondaires de polymérisation dans la colonne à partition, et on soutire latéralement l'acrylate d'éthyle purifié sous forme d'un flux gazeux qui, après condensation, est stabilisé avec un inhibiteur de polymérisation différent du précédent injecté dans le condenseur de tête. 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  
30 effectuant un soutirage en phase gazeuse, le premier inhibiteur de polymérisation restant dans le flux de sous-produits lourds séparé en pied de colonne. L'hydroquinone convient comme premier inhibiteur de polymérisation car il permet également de stabiliser la phase

aqueuse provenant de la présence d'eau en tête de colonne. L'acrylate d'éthyle soutiré est alors stabilisé selon la pratique conventionnelle, par exemple à l'aide d'éther méthylique d'hydroquinone.

Par ester (méth)acrylique purifié, on entend un produit ayant une teneur en ester  
5 (méth)acrylique > 99,9 % en poids, et généralement des teneurs en impuretés suivantes :  
acétate d'alkyle < 230 ppm, crotonate d'alkyle < 170 ppm.

L'invention a aussi pour objet un procédé de production d'un ester  
(méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> purifié, par estérification directe d'acide (méth)acrylique avec  
l'alcool correspondant, caractérisé en ce que le mélange réactionnel brut est soumis au  
10 procédé de récupération à l'aide d'un système de purification tel que défini  
précédemment.

Les conditions de la réaction d'estérification 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.

15 L'invention fournit ainsi un procédé de production d'un ester (méth)acrylique en  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</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.

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

## 20 **PARTIE EXPERIMENTALE**

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

AE : Acrylate d'éthyle

EOH : Ethanol

25 ACE : Acétate d'éthyle

EPRO : propionate d'éthyle

EPE : éthoxy propionate d'éthyle

ECROTONA : crotonate d'éthyle

Furfural : Furfural

HQ : hydroquinone

EMHQ : éther méthylique d'hydroquinone

### **Exemple 1 (comparatif)**

5 Un mélange réactionnel brut d'acrylate d'éthyle issu de la synthèse par estérification directe d'acide acrylique par de l'éthanol a été soumis à un traitement de purification à l'aide de deux colonnes de distillation en série.

La première colonne comporte un équivalent en étages théoriques de 15 et elle est associée en pied à un bouilleur, et en tête à un condenseur/décanteur dans lequel une  
10 phase organique est séparée et recyclée pour partie dans la colonne afin d'assurer un reflux de celle-ci. La colonne est stabilisée par injection de HQ au niveau du condenseur de tête. L'énergie fournie par le bouilleur est 2,94 Gcal/h.

La seconde colonne comporte un équivalent en étages théoriques de 10 et elle est associée en pied à un bouilleur et en tête à un condenseur. Elle est alimentée par le flux de pied de  
15 la première colonne qui comprend l'AE, ainsi que les sous-produits lourds tels que le furfural, l'EPE et le stabilisant HQ. La seconde colonne est stabilisée par injection d'EMHQ au niveau du condenseur de tête. L'énergie fournie par le bouilleur est 1,67 Gcal/h.

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

AE : 93,88% - EOH : 0,26% - ACE : 0,38% - EPRO : 0,4% - EPE : 2,02% - Furfural : 0,05% - ECROTONA : 0,34% - eau : 3,02%

Flux total : 12983 kg/h - température : 72,2 °C - Pression : 0,394 bars

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

AE : 99,91% - EOH : néant - ACE : 0,0232% - EPRO : 0,04% - EPE : 0,002% - Furfural : néant - ECROTONA : 0,0168% - EMHQ : 0,002%

Flux total : 12069 kg/h

Température : 35°C

Pression : 0,394 bars

Dans cette configuration, l'AE est récupéré avec un rendement de l'ordre de 98,9% par rapport au flux d'alimentation, et l'AE a une pureté supérieure à 99,9%.

5

### **Exemple 2 (selon l'invention)**

Une simulation ASPEN à l'aide du modèle thermodynamique NRTL a été réalisée sur le même mélange réactionnel brut d'acrylate d'éthyle que celui décrit à l'exemple 1, mais soumis à une purification à l'aide du système de purification tel que représenté à la Figure 1.

10

Dans cet exemple, la colonne à partition est stabilisée au niveau du condenseur de tête par de l'HQ et l'acrylate d'éthyle soutiré en latéral en phase gazeuse est stabilisé par de l'EMHQ.

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

15 N1 : 2 – N2 : 5 – N3 : 9 – N4 : 6 – N5 : 2 – N6 : 6

L'énergie fournie par le bouilleur est 3,3 Gcal/h.

Le produit purifié soutiré latéralement a la composition massique suivante :

AE : 99,92% - EOH : néant - ACE : 0,0223% - EPRO : 0,04% - EPE : 0,001% - Furfural : néant - ECROTONA : 0,0149% - EMHQ : 0,002%

20 Flux total : 12065,8 kg/h

Température : 76,8°C

Pression : 0,393 bars

Dans cette configuration, l'AE est récupéré avec un rendement de l'ordre de 98,9% par rapport au flux d'alimentation, et l'AE a une pureté supérieure à 99,9%.

25 Par rapport au procédé conventionnel, la chaleur nécessaire au bouilleur pour assurer la purification est réduite de l'ordre de 28% (3,3 Gcal/h vs 4,61 Gcal/h), ce qui fait un coût énergétique de fonctionnement plus économique.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération d'un ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> purifié, à partir d'un mélange réactionnel brut obtenu par estérification directe de l'acide (méth)acrylique par l'alcool correspondant, 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 cloison partielle interne créant des zones de séparation dans la colonne, et associée en pied à un bouilleur unique et en tête à un condenseur unique, ladite colonne à partition comprenant une section commune de rectification au-dessus de la cloison, une section de préfractionnement comportant l'alimentation de la colonne, une section de soutirage séparée de la section de préfractionnement par la cloison comprenant le soutirage de l'ester purifié, et une section commune de rebouillage au-dessous de la cloison ; et
  - un décanteur placé en sortie du condenseur de tête.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le nombre d'étages théoriques de la section de rectification est compris entre 5 et 15.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le nombre d'étages théoriques de la section de préfractionnement est compris entre 1 et 10.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le nombre d'étages théoriques de la section de soutirage est compris entre 2 et 15.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le nombre d'étages théoriques de la section de rebouillage est compris entre 2 et 10.
6. 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 d'un flux liquide ou gazeux déjà stabilisé.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'on utilise l'éther  
5 méthylique d'hydroquinone comme inhibiteur de polymérisation.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 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  
10 (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.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le premier inhibiteur est  
15 l'hydroquinone, et l'ester (méth)acrylique purifié est stabilisé avec l'éther méthylique  
d'hydroquinone.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce  
que l'ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> est l'acrylate d'éthyle.

20

11. Procédé de production d'un ester (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> purifié, par  
estérification directe d'acide (méth)acrylique 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 selon l'une quelconque des revendications  
25 précédentes.



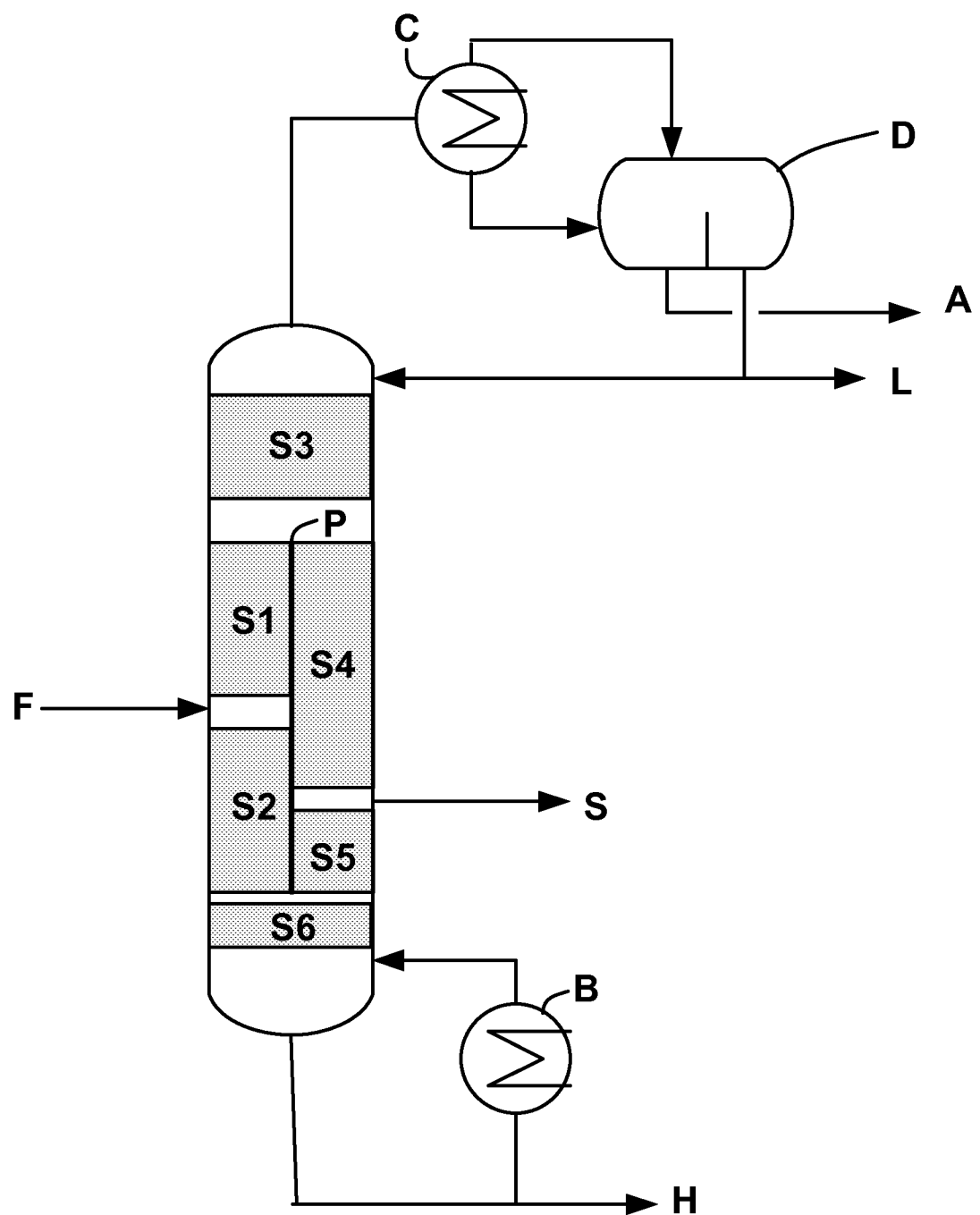


FIGURE 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2017/050005

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C67/54 C07C69/54  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005 239564 A (MITSUBISHI RAYON CO) 8 September 2005 (2005-09-08) cited in the application the whole document	1-11
X	WO 2012/071158 A1 (ROHM & HAAS [US]; CHALFANT DAVID [US]; GOODWIN JEFFERY [US]; KRAPCHET) 31 May 2012 (2012-05-31) page 7, paragraph [032]; claims; examples	1,2,7-11
A	EP 2 659 943 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 6 November 2013 (2013-11-06) cited in the application the whole document	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2017

Date of mailing of the international search report

29/03/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, Christian

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050005

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005239564	A	08-09-2005	NONE
WO 2012071158	A1	31-05-2012	BR 112013012674 A2 13-09-2016 CN 103221379 A 24-07-2013 EP 2643288 A1 02-10-2013 JP 6030564 B2 24-11-2016 JP 2014506235 A 13-03-2014 KR 20140003445 A 09-01-2014 SG 190284 A1 28-06-2013 TW 201229029 A 16-07-2012 US 2013245309 A1 19-09-2013 WO 2012071158 A1 31-05-2012
EP 2659943	A2	06-11-2013	CN 103298531 A 11-09-2013 EP 2659943 A2 06-11-2013 JP 5696954 B2 08-04-2015 JP 2014508736 A 10-04-2014 KR 20120076193 A 09-07-2012 US 2013284586 A1 31-10-2013 WO 2012091397 A2 05-07-2012

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050005

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C07C67/54 C07C69/54  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2005 239564 A (MITSUBISHI RAYON CO) 8 septembre 2005 (2005-09-08) cité dans la demande le document en entier -----	1-11
X	WO 2012/071158 A1 (ROHM & HAAS [US]; CHALFANT DAVID [US]; GOODWIN JEFFERY [US]; KRAPCHET) 31 mai 2012 (2012-05-31) page 7, alinéa [032]; revendications; exemples -----	1,2,7-11
A	EP 2 659 943 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 6 novembre 2013 (2013-11-06) cité dans la demande le document en entier -----	1-11



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 mars 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/03/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bedel, Christian

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2005239564	A	08-09-2005	AUCUN	
WO 2012071158	A1	31-05-2012	BR 112013012674 A2	13-09-2016
			CN 103221379 A	24-07-2013
			EP 2643288 A1	02-10-2013
			JP 6030564 B2	24-11-2016
			JP 2014506235 A	13-03-2014
			KR 20140003445 A	09-01-2014
			SG 190284 A1	28-06-2013
			TW 201229029 A	16-07-2012
			US 2013245309 A1	19-09-2013
			WO 2012071158 A1	31-05-2012
EP 2659943	A2	06-11-2013	CN 103298531 A	11-09-2013
			EP 2659943 A2	06-11-2013
			JP 5696954 B2	08-04-2015
			JP 2014508736 A	10-04-2014
			KR 20120076193 A	09-07-2012
			US 2013284586 A1	31-10-2013
			WO 2012091397 A2	05-07-2012