

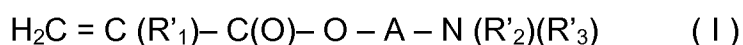
**PROCEDE DE VALORISATION DE PRODUITS NOBLES DANS UN
PROCEDE DE PRODUCTION DE (METH)ACRYLATES DE
DIALKYLAMINOALKYLE**

5 Domaine technique

La présente invention concerne la fabrication de (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle, en particulier l'acrylate de N,N-diméthyl aminoéthyle, par réaction de transestérification d'un (méth)acrylate d'alkyle avec un aminoalcool, et a plus particulièrement pour objet un procédé de valorisation des sous-
10 produits lourds générés au cours de cette fabrication, permettant le recyclage de produits nobles sur l'unité de purification du (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle.

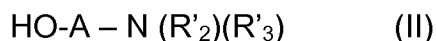
Art antérieur et problème technique

15 Les (méth)acrylates de dialkylaminoalkyle répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- R'₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
 - A est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C₁-C₅
 - 20 - R'₂ et R'₃, identiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun un radical alkyle en C₁-C₄,
- sont obtenus généralement par réaction de transestérification entre un aminoalcool de formule (II) :



25 dans laquelle A, R'₂ et R'₃ sont tels que définis ci-dessus, et un (méth)acrylate d'alkyle léger de formule (III) :



dans laquelle R'₁ est tel que défini ci-dessus et R'₄ représente le radical méthyle ou éthyle.

30 La réaction s'effectue en général dans un réacteur agité en présence d'un catalyseur de transestérification et d'au moins un inhibiteur de polymérisation et le mélange azéotropique (méth)acrylate d'alkyle léger (III) /

alcool léger R'₄OH généré au cours de la transestérification est soutiré en continu pendant la réaction.

Les problèmes qui se posent lors de la fabrication des (méth)acrylates de dialkylaminoalkyle, notamment la formation de sous-produits lourds résultant de réactions d'addition de Michael entre les composés présents dans le milieu réactionnel, vont maintenant être exposés, par commodité, sur la base de l'exemple de l'acrylate de N,N-diméthyl aminoéthyle (désigné ci-après par ADAME) répondant à la formule (Ia) suivante :



obtenu par réaction de transestérification entre un acrylate d'alkyle léger et le N,N-diméthyl aminoéthanol (DMAE).

Les problèmes et la solution proposée par l'invention sont les mêmes dans le cas de la mise en œuvre dans la réaction de transestérification, d'une part, d'un méthacrylate d'alkyle léger, ou d'autre part, d'aminoalcools autres que le DMAE.

Le procédé industriel de fabrication de l'ADAME, tel que celui décrit par exemple dans les brevets EP 0960 0877 ou FR 2 811 986 de la Société Déposante, consiste en une réaction de transestérification entre l'acrylate d'éthyle (AE) ou l'acrylate de méthyle (AM) et le N,N-diméthyl aminoéthanol (DMAE).

Cette réaction est généralement catalysée par un titanate de tétraalkyle tel que le titanate de tétraéthyle en solution dans le DMAE dans le cas de l'ADAME préparé à partir d'AE, et par un dérivé de l'étain (oxyde de dibutylétain (DBTO) ou distannoxane) dans le cas de l'ADAME préparé à partir d'AM.

La réaction est généralement effectuée en présence d'un inhibiteur de polymérisation et en présence d'air appauvri à 8% d'oxygène (% volumique).

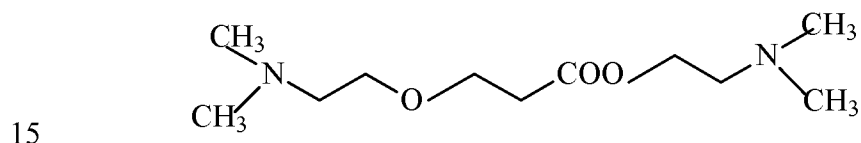
L'alcool léger, méthanol ou éthanol, qui se forme au cours de la réaction est distillé au fur et à mesure de sa formation sous forme d'un azéotrope AM/méthanol ou AE/éthanol. Ce procédé peut être effectué en batch ou en continu, par exemple dans un réacteur agité.

Le brut réactionnel contient généralement l'ADAME produit, de l'ester léger non réagi (AE ou AM), de l'alcool léger généré (éthanol ou méthanol), de

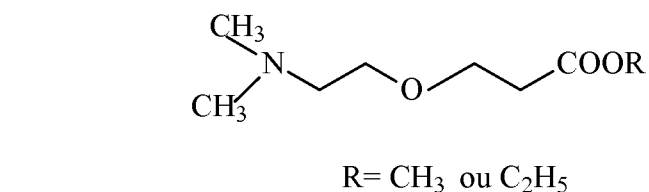
l'alcool DMAE résiduel, des sous-produits lourds, le catalyseur, et les inhibiteurs de polymérisation.

Au titre des réactions secondaires conduisant à la formation de sous-produits lourds au cours de la fabrication de monomères (méth)acryliques, il existe notamment une réaction d'addition de Michael d'une molécule contenant un atome d'hydrogène labile (tel qu'un alcool) sur la double-liaison d'un composé (méth)acrylique.

Par exemple, dans le cas de la fabrication de l'ADAME, l'alcool DMAE n'ayant pas encore réagi ou les alcools légers formés (méthanol ou éthanol) s'ajoutent à la double liaison de l'ADAME déjà formé ou de l'acrylate léger (AM ou AE) n'ayant pas réagi, pour former des sous-produits lourds d'addition de Michael [DMAE+ADAME] de formule :



ou [DMAE+AM/AE] de formule :



Une addition de Michael de l'alcool DMAE sur des oligomères de l'ADAME ou de l'AE ou de l'AM est également possible.

Une caractéristique de ces sous-produits lourds est que leur point d'ébullition se trouve au-dessus des points d'ébullition des produits mis en œuvre dans la réaction et de l'ADAME recherché.

Dans le procédé traditionnel, on fait suivre généralement la réaction de transestérification par différentes étapes de purification, généralement par distillation, pour récupérer au final l'ADAME purifié.

Une méthode consiste par exemple à soumettre le brut réactionnel à une
5 distillation (équeutage pour éliminer le catalyseur et les produits lourds) afin de séparer en tête de colonne de distillation l'ADAME avec les produits légers résiduels, et en pied de colonne de distillation, le catalyseur, les sous-produits lourds, les inhibiteurs de polymérisation avec une fraction minoritaire d'ADAME et de DMAE et des traces de composés légers.

10 Les composés qui distillent en tête de la colonne d'équeutage sont ensuite séparés sur deux autres colonnes de distillation en série (étêtage et rectification finale) pour récupérer l'ADAME pur en tête de la dernière colonne.

La fraction de pied de la colonne d'équeutage peut être envoyée sur un évaporateur à film afin de récupérer et recycler les traces de composés légers.
15 La fraction de pied de l'évaporateur est alors généralement éliminée.

La présence des sous-produits lourds dans cette fraction qui est éliminée pose un problème de traitement, car les sous-produits lourds doivent être incinérés pour être éliminés. Se pose aussi un problème de pertes importantes de matières premières (notamment DMAE) et de produit fini (ADAME), qui sont
20 présents dans cette fraction sous forme libre ou sous forme d'adduits de Michael.

Pour récupérer les produits valorisables présents dans un résidu de séparation du catalyseur dans un procédé de production d'esters (méth)acryliques par transestérification, il a été proposé dans le document US
25 7,268,251 de traiter thermiquement le résidu selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- étape 1 : craquage du résidu en présence ou non d'un catalyseur à une température de 100-220°C. Les produits légers de craquage sont ensuite recyclés sur une des colonnes de distillation du train de purification.
- 30 - étape 2 : le résidu de l'étape 1 comprenant les inhibiteurs de polymérisation, des polymères et le catalyseur, est soumis à une réaction de transestérification à 80-150°C en présence d'un alcool lourd type glycérol ou 2-

éthylhexanol afin d'ajuster la viscosité de cette fraction et rendre le résidu transportable par pompe. Les produits légers générés sont recyclés à la réaction.

Le procédé décrit dans ce document pour récupérer les matières valorisables contenues dans le résidu de sous-produits lourds est difficile à
5 mettre en œuvre et présente les inconvénients suivants :

- le résidu issu de la première étape est très visqueux et donc difficilement transportable par pompe ; c'est pourquoi, il doit être modifié par post-transestérification.
- 10 - on observe un fort encrassement du réacteur de craquage ce qui oblige à de fréquents nettoyages avec des baisses importantes des capacités d'échanges thermiques.

- le nettoyage est très difficile car les matières encrassantes sont très fortement collées à la paroi du réacteur de craquage.

15 - les alcools légers générés dans l'étape 2 de post-transestérification sont recyclés avec risque important de pollution par les impuretés présentes dans l'alcool lourd utilisé dans cette étape.

- l'introduction d'un alcool lourd totalement étranger aux produits naturellement présents dans l'atelier ADAME impose des contraintes de gestion
20 et présente des risques de pollution.

Pour remédier au problème de dépôt de composés lourds lors de la synthèse, la purification ou la régénération de monomères (méth)acryliques, le document FR 2 876 374 propose d'utiliser des agents anti-dépôts phosphorés ; il n'est cependant pas question dans ce document de récupérer les produits
25 nobles à partir d'une fraction lourde générée lors de la production d'esters (méth)acryliques par transestérification tout en conduisant à un résidu ultime fluide.

Dans le procédé de synthèse de (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₄ décrit dans le document FR 2 901 272, la valorisation des sous-produits lourds est
30 effectuée à partir d'un traitement de distillation/craquage thermique d'un produit de fond. Ce document concerne une synthèse par estérification directe en

présence d'acide sulfurique et l'opération de craquage thermique nécessite elle aussi la présence d'acide sulfurique.

Il subsiste donc un besoin de disposer d'un procédé simplifié de récupération des composés valorisables contenus dans un résidu de sous-
5 produits lourds (méth)acryliques.

Un des objectifs de la présente invention est donc de valoriser les produits nobles (composés de départ ou produit fini) potentiellement récupérables dans la fraction lourde générée dans un procédé de synthèse d'esters (méth)acryliques par transestérification. Cette valorisation conduit à
10 l'amélioration du bilan matières du procédé et à la réduction des quantités finales de résidu à incinérer, et par conséquent elle représente un avantage économique.

La présente invention vise un procédé de traitement pour valoriser une fraction lourde contenant des produits distillables ou potentiellement distillables
15 après craquage, ce procédé ne nécessitant qu'un nombre modéré d'étapes sans encrasser l'appareillage utilisé et produisant un résidu ultime suffisamment peu visqueux pour être transporté par pompe et incinéré.

Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux par rapport au procédé décrit dans le brevet US 7,268,251 puisqu'il ne met pas en œuvre
20 d'alcool lourd étranger au procédé, évitant ainsi le risque de pollution par le biais du recyclage des composés récupérés.

Résumé de l'invention

La présente invention a donc pour objet un procédé de récupération de
25 produits nobles à partir de fractions lourdes (méth)acryliques générées lors de la production d'esters (méth)acryliques par transestérification, les fractions lourdes comprenant au moins les produits nobles et des adduits de Michael résultant de réactions d'addition sur les doubles liaisons (méth)acryliques, ledit procédé comprenant les étapes de :

30 (i) introduction d'au moins un agent anti-dépôt et éventuellement d'un composé abaisseur de viscosité dans les fractions lourdes ;

(ii) soumission du mélange à une température suffisante et à des conditions de distillation pour craquer les adduits de Michael en leurs composants constitutifs ;

(iii) récupération des produits nobles sous la forme d'un courant de
5 distillat, et d'un résidu ultime suffisamment fluide pour être transportable à l'aide d'une pompe.

Par produits nobles, on entend les produits dont le recyclage est utile pour optimiser le bilan économique d'un procédé industriel.

10 L'expression « fraction lourde » utilisée dans la définition de l'invention est un flux, généralement un résidu obtenu en pied d'une colonne de distillation, comprenant des sous-produits lourds dont le point d'ébullition se trouve au-dessus des points d'ébullition des produits mis en œuvre dans la réaction et du produit recherché. Il s'agit notamment d'adduits de Michael tels que leur
15 formation a été expliquée précédemment ainsi que d'oligomères ou polymères formés. La fraction lourde comprend également généralement le catalyseur de transestérification ainsi que les inhibiteurs de polymérisation ajoutés à la réaction, ainsi qu'une fraction minoritaire de produits nobles et des traces de composés légers.

20 En l'espèce, la fraction lourde soumise au procédé selon l'invention comprend comme produits nobles, les réactifs non réagis, c'est-à-dire le (meth)acrylate d'alkyle léger (AE ou AM) et l'alcool, ainsi que l'ester (méth)acrylique produit, dont le recyclage permet d'augmenter la productivité du procédé de fabrication de l'ester (méth)acrylique.

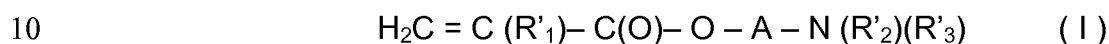
25

Le procédé de l'invention est particulièrement bien adapté pour optimiser la productivité et le bilan économique d'un procédé de fabrication de (méth)acrylates de dialkylaminoalkyle : par transestérification d'un (méth)acrylate d'alkyle léger avec un aminoalcool, de préférence d'un procédé
30 de fabrication d'acrylate de N,N-diméthyl aminoéthyle (ADAME) par réaction de transestérification entre un acrylate d'alkyle léger et le N,N-diméthyl aminoéthanol (DMAE).

Le procédé selon l'invention peut être conduit en batch (discontinu) ou en continu.

La fraction lourde soumise au procédé selon l'invention comprend alors comme produits nobles au moins un (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle et un
 5 aminoalcool, de préférence au moins de l'acrylate de N,N-diméthyl aminoéthyle et du N,N-diméthyl aminoéthanol (DMAE).

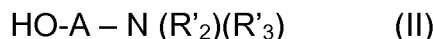
Un second objet de l'invention consiste donc en un procédé de fabrication d'un (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle de formule (I) :



dans laquelle :

- R'₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
- A est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C₁-C₅
- R'₂ et R'₃, identiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun
 15 un radical alkyle en C₁-C₄,

par réaction de transestérification entre un aminoalcool de formule (II) :



dans laquelle A, R'₂ et R'₃ sont tels que définis ci-dessus,

et un (méth)acrylate d'alkyle léger de formule (III) :



dans laquelle R'₁ est tel que défini ci-dessus et R'₄ représente le radical méthyle ou éthyle ;

ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) la soumission d'un mélange réactionnel comprenant un composé de
 25 formule (III), un aminoalcool de formule (II), un catalyseur de transestérification, et au moins un inhibiteur de polymérisation, à des conditions de transestérification pour former un mélange de produits comprenant l'ester (méth)acrylique (I), les composés (II) et (III) non réagis, le catalyseur, l'inhibiteur de polymérisation, des adduits de
 30 Michael résultant de réactions d'addition sur les doubles liaisons (méth)acryliques, et autres composés lourds tels que oligomères ou polymères ;

- b) la distillation du mélange de produits pour récupérer en tête un flux composé essentiellement de l'ester (méth)acrylique (I) recherché et des produits légers, comportant une fraction minoritaire d'adduits de Michael et de produits lourds, mais exempt ou sensiblement exempt de catalyseur, et pour laisser en pied une fraction lourde comprenant le catalyseur, l'inhibiteur de polymérisation, les adduits de Michael et les composés lourds, avec une fraction minoritaire de l'ester (méth)acrylique (I) recherché et de l'aminoalcool et des traces de produits légers ;
- c) la purification du flux de tête permettant d'obtenir le méth)acrylate de dialkylaminoalkyle (I) purifié ;
- d) la soumission d'au moins une partie de la fraction lourde à un procédé de récupération des produits nobles comprenant les étapes de : (i) introduction d'au moins un agent anti-dépôt et éventuellement d'un composé abaisseur de viscosité ; (ii) soumission du mélange à une température suffisante et à des conditions de distillation pour craquer les adduits de Michael en leurs composants constitutifs ; (iii) récupération des produits nobles sous la forme d'un courant de distillat, et d'un résidu ultime suffisamment fluide pour être transportable à l'aide d'une pompe.
- e) le recyclage à l'étape c) de purification, d'au moins une partie dudit courant de distillat comprenant au moins un composé choisi parmi l'ester (méth)acrylique (I), l'aminoalcool (II) ou le méth)acrylate d'alkyle (III) ;
- f) élimination du résidu ultime par exemple par incinération.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape de purification c) est réalisée à l'aide de deux colonnes de distillation en série et au moins une partie du courant de distillat issu de l'étape d) est recyclée en tête de la première colonne de purification.

L'invention est avantageusement mise en œuvre pour la production de l'acrylate de N,N-diméthyl aminoéthyle (ADAME) par réaction de transestérification entre l'acrylate de méthyle (AM) ou l'acrylate d'éthyle (AE) et le N,N-diméthyl aminoéthanol (DMAE).

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit et en référence à la figure 1 annexée qui représente de manière schématique un mode de réalisation préféré d'une installation selon
5 l'invention pour un procédé continu de production d'ADAME par transestérification à partir d'AE et de DMAE.

Exposé détaillé de l'invention

Pour la réalisation de l'invention, il est mis en œuvre dans une première
10 étape (i), un agent anti-dépôt (dit « antifouling »), dont le rôle est d'éviter l'agglomération des particules solides présentes dans la fraction lourde et leur dépôt sur les parois de l'appareillage utilisé.

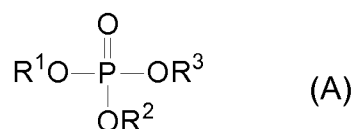
Un composé abaisseur de viscosité (dit « agent fluxant ») peut être ajouté également, dont le rôle est d'assurer la fluidité du résidu ultime et de
15 permettre ainsi son transport par pompe.

Un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation sont généralement déjà présents dans la fraction lourde, mais il est possible d'en ajouter dans la fraction lourde à traiter pour éviter toute réaction de polymérisation dans l'appareillage.

20 Comme agent anti-dépôt, on choisit un composé tel que son efficacité et son effet sur la viscosité du milieu soient adaptés à la matrice dans laquelle il est introduit.

Comme agent anti-dépôt, on peut utiliser avantageusement les composés de formule (A) :

25



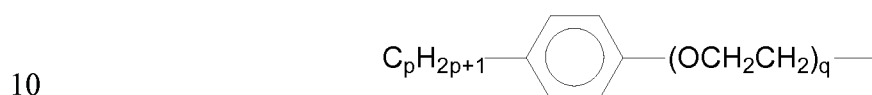
30 dans laquelle :

- R¹ représente un radical alkyle en C₃-C₃₀, un radical aryle ou un radical alkylaryle, ces radicaux pouvant être interrompus ou reliés à l'oxygène

de la molécule par une chaîne $-(OR^4)_o-$ où les R^4 représentent chacun indépendamment une chaîne éthylène, propylène ou butylène et o est un entier de 1 à 50 ;

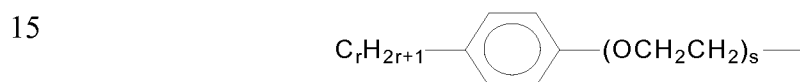
- R^2 représente R^1 , un atome d'hydrogène ou un contre-ion ;
- 5 - R^3 représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion.

Les composés de formule (A) sont notamment choisis parmi ceux dans lesquels R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment le radical



où p est un entier de 4 à 12, de préférence 8 ou 9, et q est un entier de 4 à 50, de préférence de 6 à 20 ; et R^3 représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion ;

et/ou ceux dans lesquels R^1 représente le radical



où r est un entier de 4 à 12, de préférence de 8 ou 9, et s est un entier de 4 à 50, de préférence de 6 à 20 ; et R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un contre-ion.

20 Comme contre-ion entrant dans la définition de R^2 et R^3 , on peut citer ceux résultant de la neutralisation de la fonction OH dans le cas où R^2 et/ou R^3 = H par les alcanolamines et les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux. A titre d'exemples particuliers, on peut mentionner $N^+(CH_2CH_2OH)_3$, Na^+ et K^+ .

25 Le ou les composés (A) peuvent être introduits tels quels dans la fraction lourde. Ils peuvent également être introduits en solution dans un solvant, ou encore en solution dans un des monomères (méth)acryliques du procédé.

Le ou les composés (A) peuvent être introduits à une concentration allant de 0,01 % à 1 % en poids, notamment de 0,1 à 1 % en poids, de préférence de 30 0,1 à 0,5% en poids dans la fraction lourde à traiter.

Parmi les agents anti-dépôt utilisables, on peut citer de manière non limitative, les produits commercialisés par la société CECA sous la marque BEYCOSTATS[®], et plus particulièrement le BEYCOSTAT[®] FB 095.

De façon surprenante, les composés de formule (A) se sont avérés efficaces en tant qu'agents anti-dépôt, malgré la nature des fractions lourdes, notamment des fractions lourdes d'un procédé de synthèse d'ADAME à partir de diméthyl aminoéthanol. En effet, ces fractions contiennent le catalyseur de transestérification. L'amino alcool risque, dans ce milieu, de réagir avec l'agent anti-dépôt, en particulier de nature ester phosphorique, pouvant conduire à la formation d'un phosphate de diméthyl aminoéthyle dont la structure chimique n'a plus les propriétés dispersantes du fait de la disparition des groupements hydrophiles et hydrophobes de l'ester phosphorique de départ.

10

Comme composés abaisseurs de viscosité, on peut utiliser tout composé fluidifiant permettant d'abaisser la viscosité aux alentours de 200 centipoises à 80°C pour le résidu ultime.

Un composé abaisseur de viscosité utilisable est par exemple le produit commercialisé par la société NALCO sous la dénomination NALCO® EC 3368A.

15

Le composé abaisseur de viscosité est introduit dans la fraction lourde en quantité suffisante pour que le résidu ultime issu de l'étape (ii) du procédé selon l'invention soit transportable à l'aide d'une pompe. Cette quantité est généralement comprise entre 0,01 et 0,5% massique.

20

En variante, il est possible d'introduire dans les fractions lourdes, selon l'étape (i) du procédé de l'invention, un seul composé jouant le rôle simultané d'agent anti-dépôt et d'agent abaisseur de viscosité. On peut utiliser dans ce cas, par exemple, le produit commercialisé par la société NALCO sous la dénomination NALCO® EC 3368A.

25

La fraction lourde peut contenir divers inhibiteurs de polymérisation parmi lesquels on peut citer la phénothiazine (PTZ), l'hydroquinone (HQ) et ses dérivés tels que l'éther méthylique d'hydroquinone, le 2,6 di-terbutyl-4 méthylphénol (BHT), les composés N-oxyls type 4-hydroxy-2,2,6,6 tétraméthyl pipéridinoxyl (4-OH TEMPO) et leurs mélanges en toutes proportions. On

30

rajoutera avantageusement à l'étape (i) une quantité d'inhibiteur de polymérisation allant de 500 à 5000 ppm.

La réalisation de l'invention selon l'étape (ii), se fait en chauffant la fraction lourde additivée à une température allant de 100°C à 250°C, de
5 préférence de 150 à 200°C permettant d'éliminer par distillation les produits nobles présents initialement et les produits nobles qui résultent du craquage thermique des adduits de Michael.

L'opération de craquage thermique selon l'étape (ii) du procédé de l'invention peut être effectuée sans ajout supplémentaire de catalyseur dans la
10 fraction lourde à traiter, en particulier sans ajout de catalyseur acide, ce qui limite les réactions secondaires avec l'agent anti-dépôt introduit.

Dans une variante préférée de l'invention, avant l'étape (i) d'addition de l'agent anti-dépôt, la fraction lourde est préalablement envoyée sur un évaporateur à film afin de récupérer et recycler les composés légers présents à
15 l'état de traces.

Les produits nobles, essentiellement l'ester (méth)acrylique recherché et l'alcool non réagi, sont récupérés selon l'étape (iii) par distillation sous atmosphère d'azote ou d'air appauvri à 8% volumique d'oxygène et sous pression réduite, par exemple de 10 à 50 mbar. L'utilisation d'azote est
20 préférée.

Le traitement peut être effectué en batch ou en continu dans un réacteur à double enveloppe ou dans un bouilleur surmonté d'une colonne qui joue surtout le rôle de dévésiculeur afin de limiter la montée des inhibiteurs.

Le temps de séjour est généralement compris entre 30 min et une heure.
25 Les produits nobles ainsi récupérés sont valorisés en les recyclant dans l'installation, à différentes étapes du procédé, préférentiellement à l'étape (c) de purification du brut réactionnel.

Le résidu ultime est ensuite refroidi vers 60°C ; il est en principe suffisamment fluide pour être transportable directement à l'aide d'une pompe.
30 Néanmoins, on peut introduire dans ce résidu de 5 à 30 % de solvant, préférentiellement du méthanol, pour faciliter le transport par pompe à cette température.

Les résidus ultimes sont ensuite incinérés.

Un mode de réalisation préféré de l'invention va maintenant être décrit plus en détail en référence à la figure 1 annexée pour un procédé continu de production d'ADAME par transestérification à partir d'AE et de DMAE, dans lequel les étapes (a) à (f) sont applicables de façon plus générale à la production des (méth)acrylates de formule (I) par transestérification à partir des (méth)acrylates d'alkyle de formule (III) et d'aminoalcool (II), définis dans le procédé selon l'invention.

10

Selon une première étape (a), la réaction de transestérification entre l'AE et le DMAE, est effectuée dans le réacteur 1 en présence d'un catalyseur, préférentiellement du titanate de tétraéthyle, et d'inhibiteurs de polymérisation. Le réacteur 1 est surmonté d'une colonne de distillation 2 qui sert à éliminer l'alcool léger formé (éthanol) au fur et à mesure de sa formation et à déplacer ainsi l'équilibre réactionnel dans le sens de la formation de l'ADAME.

15

Selon l'étape (b) du procédé, le mélange réactionnel est soumis à une distillation sur une colonne de distillation (colonne d'équeutage 3). On récupère en tête de la colonne 3, un flux 7 débarrassé du catalyseur et des inhibiteurs de polymérisation et comportant l'ADAME produit et des composés légers avec une fraction minoritaire d'adduits de Michael et de produits lourds.

20

On récupère en pied de colonne 3 une fraction lourde 4 comprenant le catalyseur, les inhibiteurs de polymérisation, les adduits de Michael et les composés lourds tels que des oligomères et des polymères avec une fraction minoritaire d'ADAME et de DMAE et des traces de composés légers.

25

Selon l'étape (c) du procédé, le flux 7 est soumis à une purification qui est réalisée à l'aide de la colonne de distillation 8, dont le flux de tête 9 est recyclé à la réaction, le flux de pied 10 étant dirigé vers une colonne de distillation 11 permettant d'obtenir en tête l'ADAME purifié 12, et en pied un flux 13 riche en inhibiteurs qui est recyclé dans le flux de mélange brut réactionnel alimentant la colonne 3.

30

Selon l'étape (d) du procédé, la fraction lourde 4 issue du pied de la colonne 3 qui contient notamment le catalyseur est pour partie recyclée dans le réacteur 1 et pour partie soumise au procédé selon l'invention de récupération des produits nobles (ADAME et DMAE) dans le réacteur 15.

5 La fraction lourde peut être au préalable concentrée sur un évaporateur à film 5 qui permet de séparer les traces de composés légers qui sont alors recyclés à l'alimentation de la colonne 3. La fraction lourde 6 issue de l'évaporateur est ensuite envoyée dans le réacteur 15 après addition d'un agent anti-dépôt et éventuellement d'un composé abaisseur de viscosité.

10 Le réacteur 15 peut être du type réacteur à double enveloppe ou bouilleur surmonté d'une colonne à distiller 17 de faible efficacité (1 à 3 plateaux théoriques) qui fait plutôt office de dévésiculeur.

Dans le réacteur 15, la fraction lourde comprenant notamment l'adduit de Michael [DMAE - ADAME] qui résulte de l'addition du DMAE sur l'ADAME, subit
15 un craquage thermique permettant de récupérer un flux 18 riche en DMAE et ADAME en tête de la colonne 17, qui est recyclé, selon l'étape (e) du procédé à l'entrée de la colonne de purification de l'ADAME 8.

En dernière étape (f), les résidus ultimes 16 sont incinérés.

Des exemples de compositions de flux dans un tel procédé de fabrication
20 d'ADAME sont :

- la fraction lourde 6 contient en général environ 1 à 20 % de DMAE, 10 à 30 % d'ADAME, 10 à 35% d'adduits de Michaël [DMAE - ADAME], le reste étant pour l'essentiel constitué d'autres sous-produits lourds, de polymères, de catalyseur et d'inhibiteurs de polymérisation.

25 Le procédé selon l'invention permet de récupérer par simple distillation plus de 90% en poids des produits nobles (ADAME et DMAE) contenus dans la fraction 6 issue de l'évaporateur 5, et de craquer respectivement en ADAME/DMAE, et DMAE/AE, 30% molaire des adduits de Michael [DMAE+ADAME] et [DMAE+AE].

30

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

EXEMPLES

Les pourcentages sont exprimés en pourcentages massiques.

Les abréviations suivantes sont utilisées :

- 5 - AE : acrylate d'éthyle
- DMAE : N,N diméthylaminoéthanol
- ADAME : Acrylate de N,N-diméthyl aminoéthyle
- APA : Adduit de Michaël résultant de l'addition de DMAE sur l'ADAME :
 [DMAE-ADAME]
- 10 - APE : Adduit de Michaël résultant de l'addition de DMAE sur l'AE :
 [DMAE+AE]
- PTZ : Phénothiazine
- 4OH-TEMPO : 4-hydroxy-2,2,6,6 tétraméthyl pipéridinoxyl

15 Exemple 1 (comparatif) :

Dans un réacteur en verre agité mécaniquement, chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon électrique et surmonté d'une colonne Vigreux avec condenseur, séparateur à vide, recette et piège on introduit 500 g de résidu lourd (6) prélevé en sortie de l'évaporateur (5).

20 La composition massique de ce résidu est la suivante :

DMAE : 17,3% - ADAME : 11,9% - APA : 28% - qsp 100% : lourds + catalyseur + inhibiteurs.

On ajoute 1000 ppm de PTZ et 500 ppm de 4OH-TEMPO.

On chauffe le résidu sous agitation et bullage d'azote pendant 60 min à 160°C

25 sous une pression de service de 100 mbar à 30 mbar en final. On récupère :

Distillat : 218 g

Résidu ultime : 262 g

La composition massique du distillat est :

DMAE : 48,7%

30 ADAME : 40,6%

APA : 57%

AE : 1%

Autres lourds : qsp 100%

Le réacteur est très fortement encrassé et impossible à nettoyer. Le résidu est très visqueux à chaud et se solidifie à température ambiante

5 Exemple 2 (selon l'invention) :

L'exemple 1 est repris en ajoutant 2000 ppm de composé BEYCOSTAT[®] FB 095, commercialisé par la société CECA, dans la charge de départ.

La suite du traitement est similaire à l'exemple 1

10 L'encrassement du réacteur est très faible, le résidu ultime est visqueux mais ne se solidifie pas à température ambiante.

Exemple 3 (selon l'invention) :

Dans un réacteur en verre agité mécaniquement, chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon électrique et surmonté d'une colonne Vigreux avec condenseur,
15 séparateur à vide, recette et piège on introduit 510 g de résidu lourd (6) prélevé en sortie de l'évaporateur (5).

La composition massique de ce résidu est la suivante :

DMAE : 2,9 % - ADAME : 19,2 % - APA : 30,2% - qsp 100 % : lourds + catalyseur + inhibiteurs.

20 On ajoute 500 ppm de PTZ, 500 ppm de BEYCOSTAT[®] FB 095 et 1000 ppm de NALCO[®] EC 3368A commercialisé par la société NALCO.

On chauffe le résidu sous agitation et bullage d'azote pendant 65 min à 160°-180°C sous une pression de service de 20 mbar. On récupère :

Distillat : 182 g

25 Résidu ultime : 325 g

La composition massique du distillat est :

DMAE : 16,1%

ADAME : 70,2%

APA : 7,5%

30 AE : 0,6%

APE : 3,8%

La composition massique du résidu est :

DMAE : 11,9%

ADAME : 0,1%

APA : 9,8%

Lourds+catalyseur+inhibiteurs : qsp 100%

- 5 Les bilans massiques mettent en évidence la valorisation de l'ADAME et du DMAE récupérés au cours du procédé selon l'invention :
- ADAME : sur 98 g présent à l'état libre dans le résidu, on récupère 128 g dont une partie provient du craquage thermique de l'APA.
 - DMAE : sur 14,6 g présent à l'état libre dans le résidu, on récupère 68,3 g
- 10 dont une partie provient du craquage thermique de l'APA.
- APA : sur 154,2 g présent dans le résidu, il ne reste que 45,3 g après craquage thermique de l'APA.
- Le réacteur est parfaitement propre (aucune accroche de solide) et le résidu ultime est parfaitement fluide à chaud.
- 15 Le résidu est ensuite refroidi vers 60°C et on y introduit 30% de méthanol.
- Ainsi additivé, il est transportable par pompe sans difficulté (viscosité à 60°C : 50,5 mPa).

Exemple 4 (selon l'invention) :

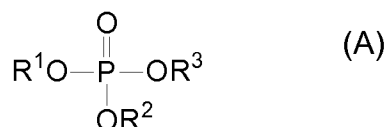
- 20 On reproduit l'exemple 3 en utilisant 2000 ppm de NALCO EC3368A. En fin de réaction, le réacteur est parfaitement propre et le résidu reste véhiculable à chaud.

REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération de produits nobles à partir de fractions lourdes
 5 (méth)acryliques générées lors de la production d'esters (méth)acryliques par transestérification, les fractions lourdes comprenant au moins les produits nobles et des adduits de Michael résultant de réactions d'addition sur les doubles liaisons (méth)acryliques, ledit procédé comprenant les étapes de :
- (i) introduction d'au moins un agent anti-dépôt et éventuellement d'un composé
 10 abaisseur de viscosité dans les fractions lourdes ;
- (ii) soumission du mélange à une température suffisante et à des conditions de distillation pour craquer les adduits de Michael en leurs composants constitutifs ;
- (iii) récupération des produits nobles sous la forme d'un courant de distillat, et
 15 d'un résidu ultime suffisamment fluide pour être transportable à l'aide d'une pompe.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent anti-dépôt est un composé de formule (A) :

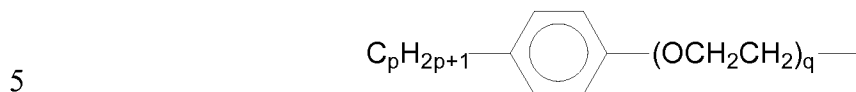
20



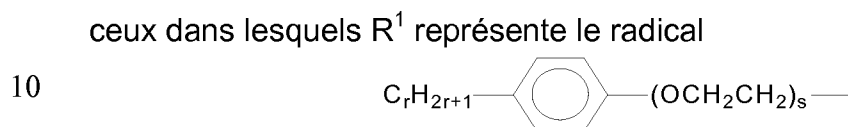
dans laquelle :

- 25 - R^1 représente un radical alkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{30}$, un radical aryle ou un radical alkylaryle, ces radicaux pouvant être interrompus ou reliés à l'oxygène de la molécule par une chaîne $-(\text{OR}^4)_o-$, où les R^4 représentent chacun indépendamment une chaîne éthylène, propylène ou butylène et o est un entier de 0 à 50 ;
- 30 - R^2 représente R^1 , un atome d'hydrogène ou un contre-ion ;
- R^3 représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que les composés de formule (A) sont choisis parmi ceux dans lesquels R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment le radical



où p est un entier de 4 à 12, de préférence 8 ou 9, et q est un entier de 4 à 50, de préférence de 6 à 20 ; et R^3 représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion ; et/ou



où r est un entier de 4 à 12, de préférence 8 ou 9, et s est un entier de 4 à 50, de préférence de 6 à 20 ; et R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un contre-ion.

15

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent anti-dépôt est introduit à une teneur allant de 0,01 à 1% en poids, de préférence de 0,1% à 1% en poids, dans la fraction lourde à traiter.

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les conditions de craquage et de distillation comprennent une température allant de 100°C à 250°C, de préférence de 150°C à 200°C.

25

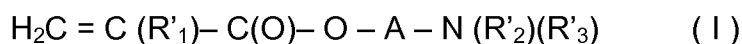
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé abaisseur de viscosité est introduit en quantité suffisante pour que le résidu ultime issu de l'étape (ii) soit transportable à l'aide d'une pompe.

30

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on introduit dans l'étape (i) un seul composé jouant le rôle simultané d'agent anti-dépôt et d'agent abaisseur de viscosité.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les produits nobles comprennent au moins un (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle et un aminoalcool, en particulier comprennent de l'acrylate de N, N-diméthyl aminoéthyle et du N,N-diméthyl aminoéthanol.

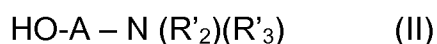
9. Procédé de fabrication d'un (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle de formule (I) :



10 dans laquelle :

- R'₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
- A est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C₁-C₅
- R'₂ et R'₃, identiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun un radical alkyle en C₁-C₄,

15 par réaction de transestérification entre un aminoalcool de formule (II) :



dans laquelle A, R'₂ et R'₃ sont tels que définis ci-dessus,

et un (méth)acrylate d'alkyle léger de formule (III) :



20 dans laquelle R'₁ est tel que défini ci-dessus et R'₄ représente le radical méthyle ou éthyle ;

ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) la soumission d'un mélange réactionnel comprenant un composé de formule (III), un aminoalcool de formule (II), un catalyseur de transestérification, et au moins un inhibiteur de polymérisation, à des conditions de transestérification pour former un mélange de produits comprenant l'ester (méth)acrylique (I), les composés (II) et (III) non réagis, le catalyseur, l'inhibiteur de polymérisation, des adduits de Michael résultant de réactions d'addition sur les doubles liaisons (méth)acryliques, et autres composés lourds tels que oligomères ou polymères ;
- b) la distillation du mélange de produits pour récupérer en tête un flux composé essentiellement de l'ester (méth)acrylique (I) recherché et des

- produits légers, comportant une fraction minoritaire d'adduits de Michael et de produits lourds, mais exempt ou sensiblement exempt de catalyseur, et pour laisser en pied une fraction lourde comprenant le catalyseur, l'inhibiteur de polymérisation, les adduits de Michael et les composés lourds, avec une
- 5 fraction minoritaire de l'ester (méth)acrylique (I) recherché et de l'aminoalcool et des traces de produits légers ;
- c) la purification du flux de tête permettant d'obtenir le (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle (I) purifié ;
- d) la soumission d'au moins une partie de la fraction lourde à un procédé de
- 10 récupération des produits nobles comprenant les étapes de : (i) introduction d'au moins un agent anti-dépôt et éventuellement d'un composé abaisseur de viscosité ; (ii) soumission du mélange à une température suffisante et à des conditions de distillation pour craquer les adduits de Michael en leurs composants constitutifs ; (iii) récupération des produits nobles sous la forme
- 15 d'un courant de distillat, et d'un résidu ultime suffisamment fluide pour être transportable à l'aide d'une pompe.
- e) le recyclage à l'étape c) de purification, d'au moins une partie dudit courant de distillat comprenant au moins un composé choisi parmi l'ester (méth)acrylique (I), l'aminoalcool (II) ou le (méth)acrylate d'alkyle (III) ;
- 20 f) élimination du résidu ultime par exemple par incinération.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'étape de purification c) est réalisée à l'aide de deux colonnes de distillation en série et en ce qu'au moins une partie dudit courant de distillat issu de l'étape d) est recyclé
- 25 en tête de la première colonne de purification.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10 caractérisé en ce que la fraction lourde comprenant le catalyseur, l'inhibiteur de polymérisation, les adduits de Michael et les composés lourds, avec une fraction minoritaire de l'ester
- 30 (méth)acrylique (I) recherché et de l'aminoalcool et des traces de composés légers, est soumis au préalable à une purification par passage sur un évaporateur à film avant l'étape d).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisé en ce que l'agent anti-dépôt est un composé de formule (A) :



dans laquelle :

- R^1 représente un radical alkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{30}$, un radical aryle ou un radical alkylaryle, ces radicaux pouvant être interrompus ou reliés à l'oxygène de la
- 10 molécule par une chaîne $-(\text{OR}^4)_o-$, où les R^4 représentent chacun indépendamment une chaîne éthylène, propylène ou butylène et o est un entier de 0 à 50 ;
- R^2 représente R^1 , un atome d'hydrogène ou un contre-ion ;
- 15 - R^3 représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion.

introduit à une teneur allant de 0,1 à 1% en poids, de préférence de 0,1% à 0,5% en poids, dans le résidu de distillation.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 caractérisé

20 en ce que les conditions de craquage et de distillation comprennent une température allant de 100°C à 250°C, de préférence de 150°C à 200°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 caractérisé en ce que le composé abaisseur de viscosité est introduit en quantité suffisante

25 pour que le résidu ultime issu de l'étape (ii) soit transportable à l'aide d'une pompe.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14 caractérisé en ce que le (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle est l'acrylate de N,N-diméthyl

30 aminoéthyle.