RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 499 561**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 02401**

(54) **Procédé perfectionné de préparation de la monométhylhydrazine.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 109/02 // C 06 B 47/08.

(22) Date de dépôt ..... 6 février 1981.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 32 du 13-8-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION, résidant en France.

(72) Invention de : Michel Lemaitre et Serge Fouché.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

Procédé perfectionné de préparation de la monométhylhydrazine.

La présente invention concerne un procédé de préparation de la monométhylhydrazine (MMH), à partir de monochloramine, monométhylamine et soude.

La synthèse de la MMH s'effectue notamment aujourd'hui selon une technique adaptée dérivée du procédé Raschig relatif à l'hydrazine et schématisée par les deux réactions principales suivantes :

1) - $NH_3 + NaOCl \xrightarrow{ClNH_4} NH_2Cl + NaOH$

2) - $NH_2Cl + CH_3NH_2 + NaOH \longrightarrow CH_3\text{-}NH\text{-}NH_2 + ClNa + H_2O$

Ces deux réactions sont effectuées successivement dans deux réacteurs différents qui sont reliés entre eux de façon à tenir compte de la durée de vie limitée de la monochloramine.

La seconde réaction est effectuée en envoyant, dans une solution contenant un excès de monométhylamine (MMA) et de soude, une solution froide contenant (selon les conditions opératoires utilisées lors de la première réaction) 0,2 à 2 moles/litre environ de chloramine.

Il se trouve que les réactions secondaires dues à l'action oxydante de la monochloramine sur la MMH naissante apparaissent et que diverses impuretés sont formées dans la formaldéhyde monométhylhydrazone (FMMH) de formule $CH_3\text{-}NH\text{-}N{=}CH_2$ d'où une chute de rendement et une complication des problèmes de purification de la MMH.

Le problème à résoudre est donc une limitation de la formation des produits issus des réactions secondaires.

L'objectif à atteindre est un produit final obtenu avec le minimum d'impuretés et un rendement maximal.

On réalise cet objectif par l'invention où le mélange réactionnel comporte en outre de l'hydrazine et où la monométhylhydrazine est obtenue selon la réaction suivante :

$$NH_2Cl + CH_3NH_2 + NaOH \xrightarrow{N_2H_4} CH_3\text{-}NH\text{-}NH_2 + NaCl + H_2O$$

Dans une réalisation le mélange réactionnel de départ de la seconde réaction renferme un excès de soude, monométhylamine et d'hydrazine.

Dans le cas d'une synthèse en continu, on alimente le milieu réactionnel en hydrazine durant la totalité de la seconde réaction, de façon à maintenir une concentration d'hydrazine dans le milieu réactionnel et éviter ainsi la dégradation de la monométhylhydrazine naissante. Préférentiellement le rapport molaire $\frac{\text{hydrazine}}{\text{monométhylamine}}$ est compris entre 0,01 et 0,20.

Des variantes de réalisation prévoient l'introduction d'hydrazine sous l'une au moins des formes suivantes :

- libre (anhydre ou hydratée)
- combinée sous forme d'un sel d'hydrazinium
- produit réactionnel susceptible d'apporter de l'hydrazine sous l'une au moins des deux formes précédentes (par exemple : un mélange résultant de la réaction 1 effectuée en présence d'un excès d'ammoniac).

Pour préparer la monométhylhydrazine selon l'invention, on envoie, dans une solution contenant un excès de monométhylamine et de soude, de l'hydrazine en quantité telle que le rapport molaire $\frac{\text{hydrazine}}{\text{monométhylamine}}$ est compris entre 0,01 et 0,20, puis une solution froide de 0,2 mole à 2 moles par litre de solution de chloramine, encore que l'ordre d'introduction des deux derniers réactifs cités puisse être inversé.

Dans un exemple de réalisation, on opère en continu, on envoie d'un premier réacteur dans un second réacteur la solution froide de monochloramine naissante, ledit second réacteur étant lui-même alimenté en continu par un excès de monométhylamine, de soude et d'hydrazine de façon à maintenir, dans le milieu réactionnel, une concentration d'hydrazine, la quantité totale d'hydrazine étant telle que le rapport molaire $\frac{N_2H_4 \text{ totale}}{\text{monométhylamine}}$ soit compris entre 0,01 et 0,20.

On obtient un rendement molaire en monométhylhydrazine rapporté à la monochloramine, respectivement d'environ 59 % et 70 %

pour un rapport molaire $\frac{N_2H_4}{\text{monométhylamine}}$ de 0,06 et 0,12.

Le résultat de l'invention est un perfectionnement au procédé de synthèse de la monométhylhydrazine. L'avantage principal de ce procédé est un meilleur rendement en produit final.

En fin d'opération la purification est plus aisée, le taux d'impuretés étant plus faible ainsi que la consommation d'énergie.

Un autre avantage en découlant est la diminution de la durée de préparation et de son coût.

Une application du procédé est l'utilisation de la MMH comme combustible utilisé dans la propulsion des fusées et satellites.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description, qui va suivre, d'exemples de réalisation.

Le procédé de préparation de la monométhylhydrazine se décompose en deux étapes selon le schéma suivant :

1) - $NH_3 + NaOCl \xrightarrow{ClNH_4} NH_2Cl + NaOH$

2) - $NH_2Cl + CH_3NH_2 + NaOH \xrightarrow{N_2H_4} CH_3\text{-}NH\text{-}NH_2 + NaCl + H_2O$

La première réaction se fait à basse température (-5°C environ à la pression atmosphérique) pour une durée très faible (généralement de l'ordre de la minute) et l'ammoniac peut être en excès par rapport à l'hypochlorite de sodium.

Pour la seconde opération, menée en discontinu, on opère aux température et pression ambiantes et la durée réactionnelle est brève (généralement 1-2 mm). Le perfectionnement de cette synthèse réside essentiellement dans la présence d'hydrazine. L'introduction de ce composé est prévue dans plusieurs variantes :

- on envoie l'hydrazine dans le milieu réactionnel renfermant la soude, la monométhylamine et la chloramine;
- on envoie la chloramine dans le milieu réactionnel renfermant la soude, la monométhylamine et l'hydrazine,

- on envoie la chloramine et la soude dans la monométhylamine puis on injecte l'hydrazine;
- on envoie la chloramine et la soude dans le mélange de monométhylamine et d'hydrazine.

Pour la seconde opération menée en continu on pourra opérer sous pression et à chaud : l'alimentation en hydrazine pourra être effectuée ainsi que décrit précédemment, chaque réactif étant injecté en continu.

L'alimentation en hydrazine est alors effectuée durant la totalité de la réaction de façon à maintenir une certaine concentration d'hydrazine dans le milieu réactionnel pour éviter la dégradation de la monométhylhydrazine.

Dans l'état actuel des connaissances on peut penser que le mode d'action de l'hydrazine dans le procédé selon l'invention consiste notamment, et de façon non limitative, en une réaction de l'hydrazine sur la FMMH avec formation de MMH selon l'équation:

$$NH_2\text{-}NH_2 + CH_3\text{-}NH\text{-}N{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}N\text{-}NH_2 + CH_3\text{-}NH\text{-}NH_2$$

Par généralisation on peut penser que, dans tout procédé de synthèse de la MMH où apparaîtra une formation de FMMH, une addition d'hydrazine limitera sinon inhibera la formation de FMMH dans le réacteur.

Préférentiellement, le premier réacteur où est effectuée la réaction 1) de préparation de la monochloramine et le second réacteur où l'on opère selon 2) sont reliés entre eux. La monochloramine naissante est alors envoyée dans le milieu réactionnel de départ tel que défini en 2) et n'a pas le temps de se décomposer. Le rendement de monochloramine est ainsi excellent. Selon les conditions opératoires de la première réaction, on obtient une solution renfermant environ de 0,2 à 2 moles par litre de solution de monochloramine.

L'hydrazine peut se présenter sous forme libre (anhydre ou sous forme d'hydrate), sous forme d'un sel déplaçable par la soude pour libérer l'hydrazine dans le milieu réactionnel ou sous forme d'un produit réactionnel susceptible de donner naissance à l'hydrazine dans le milieu réactionnel. Un sel préférentiel est le monochlorhydrate d'hydrazine.

Un produit réactionnel pouvant convenir comme source d'hydrazine est, par exemple, la solution issue de la réaction 1 effectuée en présence d'un excès d'ammoniac; en effet la monochloramine formée dans la réaction 1 réagit à son tour sur l'ammoniac pour former de l'hydrazine selon :

$$ClNH_2 + NH_3 + NaOH \longrightarrow N_2H_4 + ClNa + H_2O$$

La quantité d'hydrazine, nécessaire pour limiter les réactions secondaires de dégradation de la monométhylhydrazine, est évidemment fonction des performances souhaitées au procédé : plus le rendement sera élevé, plus il faudra veiller à ce que des réactions parasites n'attaquent pas le produit final visé. Elle est aussi fonction du prix de revient souhaité d'un tel produit final.

Un produit final acceptable sera obtenu avec une quantité d'hydrazine dans un rapport molaire $\frac{N_2H_4 \text{ totale}}{\text{monométhylamine}}$ compris entre 0,01 et 0,20.

On a effectué les essais suivants :

Dans un premier réacteur agité et thermostaté à -10°C et sous pression atmosphérique on introduit 76 ml d'une solution aqueuse à 4,99 moles/l de NH_3 et 2,9 moles/l de $ClNH_4$. Après équilibre thermique on ajoute goutte à goutte 94 ml d'eau de Javel à 1,6 mole/l en hypochlorite de sodium et de telle façon que la température ne dépasse pas -5°C. On arrête l'opération très rapidement, au bout d'une minute environ.

L'analyse par spectrophotométrie d'absorption montre que le produit réactionnel titre 0,87 mole de monochloramine, ce qui correspond à un rendement molaire de 98 % par rapport à l'hypochlorite.

Dans trois ballons tricols (essais 1 A - 1 B et 1 C), on opère à température et pression ambiantes et on introduit 15 ml de MMA à 11,36 moles/l, 10 ml de soude à 12,43 moles/l. On observe une démixtion et on force l'agitation. On introduit alors l'équivalent de 0,35 ml d'hydrazine anhydre dans le ballon 1 B et 0,7 ml de ce même produit dans le ballon 1 C tandis que l'on n'introduit pas d'hydrazine dans le ballon témoin 1 A. On ajoute ensuite 50 ml de la solution de monochloramine maintenue froide à 0,87 mole/l dans chacun des trois ballons 1 A - 1 B et 1 C. La réaction est très

rapide et dure entre 1 et 2 min environ. L'analyse, en fin de réaction, utilise la technique de séparation des constituants finaux par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse pour aboutir aux rendements R2 en monométhylhydrazine suivants, calculés par rapport à la monochloramine. Il s'agit donc d'un rendement R2 en monométhylhydrazine pure.

Essai n°	1 A	1 B	1 C
N_2H_4/MMA (molaire)	0	0,06	0,12
R2 % (molaire)	52	59	70
ΔR2 %		13	35

Les résultats mettent ainsi en relief l'influence favorable d'un ajout d'hydrazine sur le rendement en monométhylhydrazine.

On constate par ailleurs une baisse corrélative du rapport massique FMMH/MMH lorsque l'ajout d'hydrazine va croissant.

C'est ainsi que l'on peut avancer pour les essais 1 B et 1 C les améliorations suivantes de ce rapport massique en prenant l'essai 1 A comme référence.

Essai n°	1 B	1 C
% FFMH/MMH	- 11	- 29

Bien entendu, sans sortir du cadre de l'invention, des modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art au procédé qui vient d'être décrit uniquement à titre d'exemple non limitatif par des moyens équivalents.

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse de la monométhylhydrazine, à partir de chloramine, monométhylamine et soude, caractérisé en ce que le mélange réactionnel formé par ces trois composés renferme en outre de l'hydrazine et que la monométhylhydrazine est obtenue selon la réaction suivante :

$$NH_2Cl + CH_3NH_2 + NaOH \xrightarrow{N_2H_4} CH_3\text{-}NH\text{-}NH_2 + NaCl + H_2O.$$

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on envoie la monochloramine en continu dans le milieu réactionnel et que l'on alimente en hydrazine durant la totalité de la réaction, de façon à maintenir une concentration d'hydrazine évitant la dégradation de la monométhylhydrazine naissante.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la quantité totale d'hydrazine ajoutée au mélange réactionnel est telle que le rapport molaire $\frac{\text{hydrazine totale}}{\text{monométhylamine}}$ est compris entre 0,01 et 0,20.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on introduit l'hydrazine sous au moins l'une des formes suivantes : libre (anhydre ou hydratée), produit susceptible de libérer de l'hydrazine dans le milieu réactionnel, sel déplaçable par la soude.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on prépare la monochloramine avec un excès d'ammoniac et en ce que l'on introduit la solution finale, dans le second milieu réactionnel.

6. Procédé de préparation de la monométhylhydrazine en continu, caractérisé en ce que l'on réunit un premier réacteur où se forme la monochloramine à un second réacteur où est préparée la monométhylhydrazine, que l'on envoie la solution froide finale de monochloramine naissante dans ledit second réacteur et que l'on alimente en continu ledit second réacteur en réactifs dont l'hydrazine, la quantité totale d'hydrazine étant dans un rapport molaire avec la monométhylamine compris entre 0,01 et 0,20.