

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 80 07311

⑤④ Procédé de préparation en continu de la morpholine.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 D 295/02.

②② Date de dépôt..... 1^{er} avril 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA*, 16 juillet 1979, n° 58,043.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

⑦① Déposant : Société dite : THE GOODYEAR TIRE & RUBBER CO., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Kenneth J. Frech.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

L'invention concerne un procédé à température et à pression relativement basses pour l'obtention de la morpholine à partir de diéthylène glycol et d'ammoniac ou d'une solution aqueuse d'ammoniac, dans un réacteur en continu sur
5 un lit fixe de catalyseur de nickel Raney modifié, sans utilisation d'hydrogène. Des mélanges de diéthylène glycol et de diglycolamine peuvent également être utilisés comme réactifs avec l'ammoniac ou l'hydroxyde d'ammonium pour préparer la morpholine.

10 La préparation de la morpholine à partir de diéthylène glycol et d'ammoniac n'est pas une technique nouvelle, mais tous les procédés de la technique antérieure, connus pour produire la morpholine à partir du diéthylène glycol et de l'ammoniac, nécessitent l'emploi de quantités importantes
15 d'hydrogène ou d'ammoniac, ce qui se traduit par l'utilisation d'un équipement haute pression et l'application de conditions opératoires assez sévères.

Par exemple, dans le brevet US 3 155 657, on décrit un procédé de préparation de la morpholine à partir de diéthylène glycol, d'ammoniac anhydre et d'hydrogène à des pres-
20 sions pouvant atteindre au maximum 500 bars et des températures maximales de 240 °C, en utilisant un catalyseur consistant en environ 0,2 à 5 % en poids de ruthénium sur alumine.

Dans le brevet US 3 151 112, on décrit un procédé de
25 préparation de la morpholine à partir de diéthylène glycol, d'ammoniac anhydre et d'hydrogène à des températures comprises entre 150 et 400 °C et à des pressions comprises entre 30 et 400 bars, où la pression partielle de l'hydrogène est d'au moins 10 atmosphères, utilisant des catalyseurs du groupe du cuivre, du nickel, du chrome, du cobalt, du magnésium,
30 du molybdène, du palladium, du platine, du rhodium, leurs oxydes ou leurs mélanges.

La demande de brevet japonais n° 039937, publiée sous le n° 7132189 décrit la préparation de la morpholine à partir
35 de diéthylène glycol, d'ammoniac et d'hydrogène, sous 25 atmosphères, en utilisant un catalyseur préparé en portant à

l'ébullition un alliage nickel/aluminium 50/50 dans l'eau pendant 4 heures.

Dans le brevet US 3 347 926, on décrit un procédé de production d'amines aliphatiques par ammonolyse en faisant réagir un composé hydroxylé tel que des alcools primaires et secondaires, avec l'ammoniac, des amines primaires et secondaires, en présence d'un catalyseur de nickel Raney contenant un peu de chrome, à des températures comprises entre 150 et 275 °C.

Dans le brevet US 3 709 881, on décrit la préparation de N-alkyl morpholines à partir de diéthylène glycol, d'une alkyl-, dialkyl-, ou trialkyl-amine en présence d'un catalyseur d'hydrogénation, de préférence en présence d'hydrogène, à des températures et des pressions élevées en présence d'eau.

Dobrovolski et al, dans le journal russe "Zh. Vses. Khim. Obshchest", 14 (5), pp. 589-590, décrivent la réaction entre le diéthylène glycol, l'ammoniac et l'hydrogène dans des rapports molaires de 1/10/5 en phase gazeuse, sur un catalyseur de nickel.

Le brevet US 2 412 209 décrit un procédé de préparation d'amines aliphatiques par condensation de l'ammoniac avec des dialcools par saturation du glycol par l'ammoniac en présence d'un catalyseur d'hydrogénation, tel que le nickel Raney, le chromite de cuivre, le chromite de cuivre et nickel, le fer, etc.

La demande de brevet japonais n° 013882, publiée sous le n° 7131863 décrit la préparation de la morpholine à partir de diéthylène glycol et d'un mélange gazeux d'ammoniac et d'hydrogène et de vapeur d'eau, à environ 8 moles d'hydrogène par mole d'éthylène glycol vers 190 °C, et utilisant un catalyseur de nickel.

La demande de brevet japonais n° 103791, publiée sous le n° 7241908, décrit la préparation de la morpholine par réaction de l'éthylène glycol avec l'ammoniac et l'hydrogène, en utilisant un catalyseur qui est un mélange de nickel, de cuivre et l'oxyde de molybdène.

La demande de brevet japonais n° 039936, publiée sous le n° 7132188, décrit la préparation de la morpholine par réaction de l'éthylène glycol et de l'ammoniac en présence d'hydrogène à une pression d'environ 26 bars, à 240 °C, en utilisant un alliage de nickel Raney.

La présente invention offre l'avantage, par rapport à ces procédés de la technique antérieure, de ne nécessiter aucune quantité quelconque d'hydrogène dans le procédé selon l'invention. En conséquence, l'application des hautes pressions associées à la technique antérieure est supprimée. Un autre avantage du procédé réside dans le fait que l'ammoniac peut être utilisé sous forme d'hydroxyde d'ammonium.

L'invention présente encore d'autres avantages, par rapport aux procédés de la technique antérieure, en ce qu'elle demande des températures et des pressions bien inférieures à celles des procédés de la technique antérieure. L'invention fournit également une meilleure sélectivité vis-à-vis de la morpholine que les procédés de la technique antérieure. Le catalyseur utilisé dans l'invention est beaucoup plus facile à régénérer dans un réacteur en continu que dans les procédés discontinus de la technique antérieure.

Conformément à l'invention, on prépare la morpholine dans une réaction en continu entre le diéthylène glycol et une solution aqueuse d'ammoniac en utilisant comme catalyseur une forme particulière granulée de catalyseur de nickel Raney modifié qui a été préparé en faisant réagir un alliage de nickel-aluminium avec un hydroxyde de métal alcalino-terreux ou alcalin, le rapport molaire de l'ammoniac au diéthylène glycol étant compris entre environ 1,2/1 et 10/1, et le rapport molaire entre l'eau et le diéthylène glycol étant compris entre 2,35/1 et 12,46/1 environ.

Dans un autre mode de mise en oeuvre de l'invention, la morpholine est préparée par une réaction en continu entre un mélange de diéthylène glycol et de diglycolamine et une solution aqueuse d'ammoniac en utilisant le même catalyseur et les mêmes rapports molaires ammoniac/diéthylène glycol -

diglycolamine et eau/diéthylène glycol.

Comme indiqué, on charge en continu une solution aqueuse d'ammoniac et le diéthylène glycol (DEG) ou un mélange de diglycolamine (DGA) et de DEG, de façon à réaliser un contact intime avec le système de catalyseur.

La vitesse à laquelle le mélange d'ammoniac aqueux et de BGA et DEG ou de DEG est chargé dans le réacteur, peut varier considérablement. Par exemple, le rapport du volume de la charge au volume du catalyseur par heure, appelé la vitesse spatiale horaire du liquide (VSHL) pour le mélange d'ammoniac aqueux et de DEG ou des mélanges de DEG et de DGA peut varier entre 0,5 et 15 environ. Des VSHL préférées sont comprises entre environ 1 et 10, et avantageusement entre 1,5 et 8.

La température à laquelle la réaction a lieu, peut également varier sur une gamme étendue, de 160 à 260 °C environ, avec une gamme préférée de 180 à 220 °C. On a déterminé que des températures de réaction supérieures à 260 °C ne sont pas du tout désirables.

Le rapport molaire de l'eau au diéthylène glycol peut se situer entre environ 2,35/1 et 12,46/1. Un rapport molaire préféré est compris entre 2,4/1 et 8,0/1 environ.

Il est important d'utiliser comme minimum un rapport molaire de l'eau au diéthylène glycol d'environ 2,4/1. On a déterminé que, si la quantité d'eau utilisée dans le procédé selon l'invention est trop faible, la conversion du diéthylène glycol ainsi que la sélectivité vis-à-vis de la morpholine diminuent beaucoup.

Le rapport molaire de l'ammoniac au diéthylène glycol peut être compris entre environ 1,2/1 et 10/1. Cependant on préfère un rapport molaire compris entre environ 1,2/1 et 5/1.

La concentration de l'ammoniac dans l'eau dépend, naturellement, du rapport de l'eau au diéthylène glycol, choisi. Tout spécialiste réalisera que si on choisit un faible rapport eau/DEG, il faudra un rapport ammoniac/eau élevé pour ob-

tenir au moins un équivalent molaire d'ammoniac par mole de diéthylène glycol. D'autre part, si le rapport eau/DEG est fixé à peu près à 50 %, le rapport ammoniac/eau souhaitable sera assez bien représenté par une solution aqueuse d'ammoniac 5 à 30 %. Une solution aqueuse d'ammoniac à 30 % est normalement commercialement disponible comme hydroxyde d'ammonium. Cependant, une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium à 30 % peut encore être renforcée par de l'ammoniac anhydre sous pression pour former une solution aqueuse d'ammoniac à 50 - 90 %. Si 10 on utilise un tel matériau, on obtient des pressions de réaction extrêmement élevées, indésirables.

La pression de réaction qui s'est avérée la plus avantageuse peut être comprise entre 7 et 141 bars environ et de préférence entre 14 et 70 bars (pressions manométriques). La 15 pression la plus optimale, à laquelle on peut conduire le procédé selon l'invention, se situe entre environ 21 et 42 bars (pression manométrique).

Lorsque, dans la mise en oeuvre de l'invention, on recycle le diglycolamine et le diéthylène glycol non-converti, 20 on ajoute une quantité supplémentaire de diéthylène glycol dans ce courant de recyclage pour une réaction ultérieure avec l'ammoniac afin de former la morpholine. Le rapport de la diglycolamine au diéthylène glycol dans la charge peut varier considérablement. Cependant, étant donné qu'il est souhaita- 25 ble de produire une quantité maximale de morpholine à partir du diéthylène glycol dans un ensemble de conditions opératoires données, le rapport de la diglycolamine au diéthylène glycol peut être optimisé pour produire la quantité maximale de morpholine à partir du matériau de départ, le diéthylène 30 glycol. Ce rapport est normalement commandé par la quantité de diglycolamine produite dans l'opération en continu selon l'invention. Par exemple, si pour chaque charge de 1 000 kg de diéthylène glycol et d'ammoniac, dans le réacteur, 200 kg réagissaient, la quantité de diglycolamine produite serait 35 d'environ 78 kg, avec environ 55 kg de morpholine et environ 40 kg de diéthylène glycol non-converti. C'est ainsi que,

dans ces conditions opératoires, il est souhaitable d'ajuster le rapport de diglycolamine au diéthylène glycol à environ 1 kg de diglycolamine pour environ 2,6 kg de diéthylène glycol dans la charge. Dans cet exemple hypothétique, la quantité complémentaire de diéthylène glycol qui doit être ajoutée au courant de recyclage est donc de 164 kg. En ajustant le pourcentage de diglycolamine dans la charge totale d'un mélange de diéthylène glycol et de diglycolamine, on peut essayer d'empêcher la formation d'un excès de diglycolamine et de maximiser la conversion du diéthylène glycol et de l'ammoniac ou de l'hydroxyde d'ammonium en le produit de morpholine désiré.

C'est ainsi qu'environ de 20 à 65 % en poids du diéthylène glycol peuvent être remplacés par de la diglycolamine dans le procédé selon l'invention.

L'invention ne requiert pas la présence d'hydrogène. En fait, on a trouvé que tout hydrogène ajouté est normalement nuisible. L'hydrogène semble provoquer une diminution de la sélectivité vis-à-vis de la morpholine.

20 Préparation du catalyseur

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est préparé en faisant réagir un alliage de nickel-aluminium avec un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux, en particulier l'hydroxyde de sodium ou de potassium. L'alliage peut avoir une composition variable de 30 à 70 % en poids environ en nickel, le reste étant de l'aluminium. L'alliage doit avoir des dimensions granulométriques permettant d'obtenir une surface spécifique maximale, tout en gardant une intégrité structurale.

On a trouvé que la dimension particulaire optimale du catalyseur dépend de la dimension et du diamètre du réacteur utilisé. Le rapport du diamètre du réacteur au diamètre nominal du catalyseur (D/D') peut varier beaucoup et être compris entre environ 4:1 à 20:1 ou plus ; tout spécialiste sait que des dimensions particulières trop faibles entraînent des problèmes de perte de charge ou de colmatage. D'excellents

résultats peuvent être obtenus si le rapport D/D' est maintenu entre environ 6:1 à 10:1.

Les particules sous forme granulaire de l'alliage sont ajoutées lentement dans une solution bouillante d'un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux, ou une partie de l'aluminium de l'alliage réagit pour former l'aluminate métallique, alors que de l'hydrogène se dégage. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on fait digérer le catalyseur entre 90 et 100 °C pendant une demi-heure. On lave alors le catalyseur à l'eau pour éliminer les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que l'aluminate de potassium et l'hydroxyde de potassium.

Il est important d'éviter tout entraînement d'air sur le catalyseur pendant le lavage du catalyseur à l'eau, et de toujours maintenir le catalyseur recouvert d'eau ou d'une solution aqueuse, car un contact intime d'air avec le système entraînerait une diminution de l'activité du catalyseur.

On a observé que, lorsqu'on utilise uniquement du DEG dans la charge de matière première et qu'on ne recycle pas de DGA, le rendement le meilleur en morpholine est obtenu en utilisant l'hydroxyde de potassium pour préparer le catalyseur. Dans ce cas, on préfère de beaucoup l'hydroxyde de potassium.

L'invention est encore illustrée par les exemples non limitatifs suivants :

Dans ces exemples, DEG est l'abréviation de diéthylène glycol, Morph celle de morpholine et DGA celle de diglycolamine.

Dans ces exemples, le Tableau 1 montre l'influence du rapport molaire de l'ammoniac au diéthylène glycol ; le Tableau 2 l'influence de la pression de la réaction ; le Tableau 3 l'influence de la température de la réaction ; le Tableau 4 l'influence du débit ; le Tableau 5 l'influence de l'hydroxyde métallique utilisé pour préparer le catalyseur, avec le diéthylène glycol comme charge ; le Tableau 6 l'in-

fluence de l'hydroxyde métallique utilisé dans la préparation du catalyseur, lorsque la charge est constituée d'un mélange 50/50 en poids de diglycolamine et de diéthylène glycol.

Dans les Tableaux 1, 2, 3 et 4, la colonne 1 indique le numéro de l'essai, la colonne 2 la charge, la colonne 3 la période de marche effective du procédé en continu, la colonne 4 le rapport molaire de l'eau au diéthylène glycol, la colonne 5 le rapport molaire de l'ammoniac au diéthylène glycol, la colonne 6 le débit en $\text{cm}^3/\text{minute}$, la colonne 7 la vitesse spatiale horaire du liquide, la colonne 8 la pression manométrique de la réaction en bars, la colonne 9 la température de la réaction, la colonne 10 la conversion du diéthylène glycol en pourcentage du diéthylène glycol consommé, la colonne 11 la sélectivité vis-à-vis de la morpholine, la colonne 12 la sélectivité vis-à-vis de la diglycolamine.

Dans le Tableau 5, la colonne 1 est le numéro de l'essai, la colonne 2 la durée effective de la réaction en continu, la colonne 3 l'hydroxyde métallique utilisé dans la préparation du catalyseur. Les autres colonnes sont identiques à celles des tableaux précédents.

Dans le Tableau 6, les colonnes sont identiques à celles du Tableau 5, à l'exception de la colonne 5 qui est le rapport molaire de l'ammoniac au mélange de diéthylène glycol et de diglycolamine, de la colonne 10 qui indique la conversion du mélange de diglycolamine et de diéthylène glycol, et de la colonne 11 qui indique la sélectivité vis-à-vis de la morpholine.

Dans les exemples suivants, chaque essai est conduit dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable à écoulement ascendant, ayant un volume d'environ 60 cm^3 et chargé avec 45 cm^3 de catalyseur de nickel Raney modifié, broyé, préparé à partir de 80 g d'alliage de nickel-aluminium, 112 g d'hydroxyde de potassium et 800 ml d'eau, conformément à la description de l'invention. On chauffe lentement le réacteur à la température de réaction désirée, avec un courant ascendant de diéthylène glycol (mélanges de diéthylène glycol et

de diglycolamine) et d'hydroxyde d'ammonium selon les rapports molaires ammoniac/diéthylène glycol désirés. La période de marche effective débute lorsque la température du système a atteint la température de réaction désirée. A la fin d'une

5 heure de marche effective, on prélève un échantillon et on le soumet à une analyse chromatographique avec un étalon interne pesé..

TABLEAU I

Essai N°	Charge	Période de marche effective (h)	H ₂ /DEG (molaire)	NH ₃ /DEG (molaire)	Débit (cm ³ / mn)	VSHL	Pression manomé- trique de la réac- tion bars	Tempé- rature de réac- tion (°C)	Conver- sion du DEG (%)	Sélectivité de Morpho- line (%)	Sélectivité vis-à-vis DGA (%)
1	DEG	1	3,1	1,3	2,0	2,67	28	200	46,1	41,2	40,1
2	DEG	1	2,8	1,2	2,0	2,67	42	200	65,9	49,6	22,8
3	DEG	1	4,4	1,8	2,0	2,67	28	200	67,9	52,0	17,5
4	DEG	1	4,4	1,8	2,0	2,67	42	200	65,5	51,8	24,9
5	DEG	1	5,2	2,2	2,0	2,67	28	200	53,5	45,8	32,9
6	DEG	1	5,2	2,2	2,0	2,67	42	200	66,8	51,8	24,3

TABLEAU 2

Essai N°	Charge	Période de marche effective (h)	H ₂ O/DEG (molaire)	NH ₃ /DEG (molaire)	Débit (cm ³ / mn)	VSHL	Pression manomé- trique de la réac- tion bars	Tempé- rature de réac- tion (°C)	Conver- sion de DEG (%)	Sélectivité vis-à-vis de Morpho- line (%)	DGA (%)
1	DEG	1	4,4	1,8	2,0	2,67	14	220	79,5	30,1	2,1
2	DEG	1	2,8	1,2	2,0	2,67	21	220	73,2	42,4	6,9
3	DEG	1	4,4	1,8	2,0	2,67	28	220	62,4	51,4	22,8
4	DEG	1	4,4	1,8	2,0	2,67	42	220	64,3	51,2	25,0
5	DEG	1	5,2	2,2	2,0	2,67	49	220	82,8	42,6	6,9
6	DEG	1	5,2	2,2	2,0	2,67	56	220	81,4	35,2	6,7

TABLEAU 3

Essai N°	Charge	Période de marche effective (h)	H ₂ O/DEG (molaire)	NH ₃ /DEG (molaire)	Débit (cm ³ / mn)	VSHL	Pression manomé- trique de la réac- tion bars	Tempé- rature de réac- tion (°C)	Conver- sion de DEG (%)	Sélectivité vis-à-vis de Morpho- line (%)	DGA (%)
1	DEG	1	0	0	1,8	2,0	28	240	exothermique jusqu'à 400 °C.		
2	DEG	1	2,4	0,5	1,8	2,67	28	260	93,3	11,3	1,0
3	DEG	1	2,4	1	1,8	2,67	28	240	75,9	40,8	7,1
4	DEG	1	2,4	1	1,8	2,67	28	220	62,4	51,4	22,8
5	DEG	1	2,4	1	1,8	2,67	28	210	59,5	45,3	24,4
6	DEG	1	2,4	1	1,8	2,67	28	200	46,1	41,2	40,1
7	DEG	1	7,8	4,0	1,8	5,33	28	210	61,9	40,8	16,7
8	DEG	1	7,8	4,0	1,8	5,33	28	220	54,4	46,4	20,1
9	DEG	1	7,8	4,0	1,8	5,33	28	240	66,1	39,0	9,9

TABLEAU 4

Essai N°	Charge	Période de marche effective (h)	H ₂ O/DEG (molaire)	NH ₃ /DEG (molaire)	Débit (cm ³ / mn)	VSHL	Pression manomé- trique de la réac- tion bars	Tempé- rature de réac- tion (°C)	Conver- sion de DEG (%)	Sélectivité vis-à-vis de Morpho- line (%)	DGA (%)
1	DEG	1	4,4	1,8	1,5	2,0	28	220	74,0	35,5	8,9
2	DEG	1	4,4	1,8	2,0	2,67	28	220	62,4	51,4	22,8
3	DEG	1	4,4	1,8	3,0	4,00	28	220	67,3	44,0	10,2
4	DEG	1	4,4	1,8	3,53	4,72	28	220	58,3	49,6	20,4
5	DEG	1	4,4	1,8	4,00	5,37	28	220	54,4	46,4	20,1

TABLEAU 5

Essai N°	Période de marche effective (h)	Hydroxyde métallique	NH ₃ /DEG (molaire)	Débit cm ³ /mn	H ₂ O/DEG (molaire)	VSHL	Pression manomé- trique de réaction bars	Tempé- rature de réaction (°C)	Conver- sion de DEG (%)	Sélectivité vis-à-vis de Morpho- line (%)	DGA (%)
1	1	Ba(OH) ₂	1,8	2,2	4,4	2,98	42	200	73,9	53,6	10,7
2	1	Ba(OH) ₂	1,8	2,2	4,4	2,98	28	200	40,5	35,9	37,0
3	1	LiOH	1,8	2,2	4,4	2,98	42	200	40,5	35,7	42,8
4	1	LiOH	1,8	2,2	4,4	2,98	28	200	25,7	25,7	47,2
5	1	KOH	1,8	2,2	4,4	2,98	28	200	48,2	78,2	21,3

(Ba(OH)₂ = hydroxyde de baryum

LiOH = hydroxyde de lithium

KOH = hydroxyde de potassium

TABLEAU 6

Essai N°	Période effective de marche (h)	Hydroxyde métallique	H ₂ O/DEG (molaire)	NH ₂ /DEG+DGA (molaire)	Débit (cm ³ / min)	VSHL	Pression manomé- trique de réaction bars	Tempé- rature de ré- action (°C)	Conversion DGA+DEG (%)	Sélectivité vis-à-vis de la Morpholine
1	1	NaOH	4,4	1,8	2,2	2,98	28	200	43,0	88,4
2	1	KOH	4,4	1,8	2,2	2,98	28	200	45,0	86,4
3	1	Ba(OH) ₂	4,4	1,8	2,2	2,98	28	200	23,1	95,0
4	1	LiOH	4,4	1,8	2,2	2,98	28	200	16,9	95,0
5	1	Ba(OH) ₂	4,4	1,8	2,2	2,98	42	200	21,5	95,0

NaOH = hydroxyde de sodium

KOH = hydroxyde de potassium

Ba(OH)₂ = hydroxyde de baryum

LiOH = hydroxyde de lithium

EXEMPLE DE COMPARAISON

Dans cet exemple d'un procédé en discontinu, on envoie un courant d'azote dans un réacteur en acier inoxydable d'un litre, puis on introduit 75,0 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 % (1,32 mole de NH_3) et une suspension de 12,5 g du nickel Raney modifié T-1 dans 100,0 g (0,94 mole) de diéthylène glycol. La pression manométrique dans le réacteur est nulle à la température ambiante. On chauffe de façon que la température s'élève rapidement à 200 °C en 45 minutes environ, et on maintient la température à 200 °C en agitant. La pression manométrique est alors de 31 bars. Quatre heures plus tard, on refroidit le réacteur à la température ambiante au moyen de serpentins de refroidissement internes. On sépare le contenu du réacteur du catalyseur de nickel au moyen d'un tube plongeur. Les résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (avec addition d'un étalon interne pesé) sont les suivantes :

89,7 % de conversion du diéthylène glycol

59,0 % de sélectivité vis-à-vis de la morpholine

8,3 % de sélectivité vis-à-vis de la diglycolamine

Ceci correspond à un rendement final de 52,9 % en morpholine. On distille le mélange réactionnel et on obtient 45,0 g de morpholine à 99,8 % de pureté, tel que le montrent les analyses par chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie infrarouge et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Applicabilité industrielle

C'est ainsi qu'il est évident que la charge en continu du diéthylène glycol ou de mélanges de diéthylène glycol et de diglycol-amine avec un catalyseur qui a été traité par des hydroxydes de métaux alcalins et alcalinoterreux, donne d'excellents résultats lorsqu'on utilise l'ammoniac pour produire la morpholine, sans ajouter d'hydrogène. La morpholine est un produit chimique utilisable dans le traitement de l'eau d'alimentation des chaudières et elle est également utile comme produit chimique dans le mélangeage du caoutchouc.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de préparation de la morpholine dans une réaction en continu ,caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir le diéthylène glycol et une solution aqueuse d'ammoniac, en utilisant comme catalyseur une forme particulière
5 granulée d'un catalyseur de nickel Raney modifié, qui a été préparé par réaction d'un alliage de nickel-aluminium avec un hydroxyde de métal alcalin ou alcalinoterreux, le rapport molaire de l'ammoniac au diéthylène glycol étant compris entre environ 1,2/1 et 10/1 et le rapport molaire de l'eau au
10 diéthylène glycol étant compris entre environ 2,35/1 et 12,46/1.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'ammoniac au diéthylène glycol est compris entre 1,2 et 5,0 moles d'ammoniac par mole de
15 diéthylène glycol et le rapport molaire de l'eau au diéthylène glycol est compris entre environ 2,4/1 et 8,0/1.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'ammoniac au diéthylène glycol est compris entre 1,2 et 4,0 moles environ d'ammoniac par
20 mole de diéthylène glycol.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de réaction ne dépasse pas 260 °C.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est conduite en l'absence d'hydrogène.

25 6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'environ de 20 à 65 % en poids du diéthylène glycol est remplacé par la diglycolamine.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'ammoniac au diéthylène glycol et à la diglycol-amine est compris entre environ 1,2
30 et 5,0 moles d'ammoniac par mole du mélange.

8 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température de réaction ne dépasse pas 260 °C.

9 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en
35 ce que la réaction est conduite en l'absence d'hydrogène.