



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2765931 A1 2010/12/29

(21) **2 765 931**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/06/25
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/12/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/12/16
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2010/051299
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/149936
(30) Priorité/Priority: 2009/06/25 (FR0954334)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 213/08* (2006.01),
C07C 215/08 (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
ARKEMA FRANCE, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
RUPPIN, CHRISTOPHE, FR;
GUILLEMET, FRANCOIS, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'ALKYLALCANOLAMINES
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ALKYLALKANOLAMINES

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé de préparation d'alkylalcanolamines, comprenant la réaction d'un composé carbonyle avec une hydroxyalkylamine, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur.



(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
29 décembre 2010 (29.12.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/149936 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 213/08 (2006.01) C07C 215/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051299

(22) Date de dépôt international :
25 juin 2010 (25.06.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0954334 25 juin 2009 (25.06.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : RUPPIN,
Christophe [FR/FR]; 196, rue Hector Berlioz, F-73250
Saint-Pierre d'Albigny (FR). GUILLEMET, François
[FR/FR]; 55 rue au Maire, F-75003 Paris (FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; Arkema France, DRD-
DPI, 420 Rue d'Estienne d'Orves, F-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, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii))

Publiée :

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

(54) Title : PROCESS FOR PREPARING ALKYLALKANOLAMINES

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ALKYLALCANOLAMINES

(57) Abstract : The present invention relates to a process for preparing alkylalkanolamines, comprising the reaction of a carbonyl-based compound with a hydroxylalkylamine, in the presence of hydrogen and a catalyst.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'alkylalcanolamines, comprenant la réaction d'un composé carbonyle avec une hydroxyalkylamine, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur.



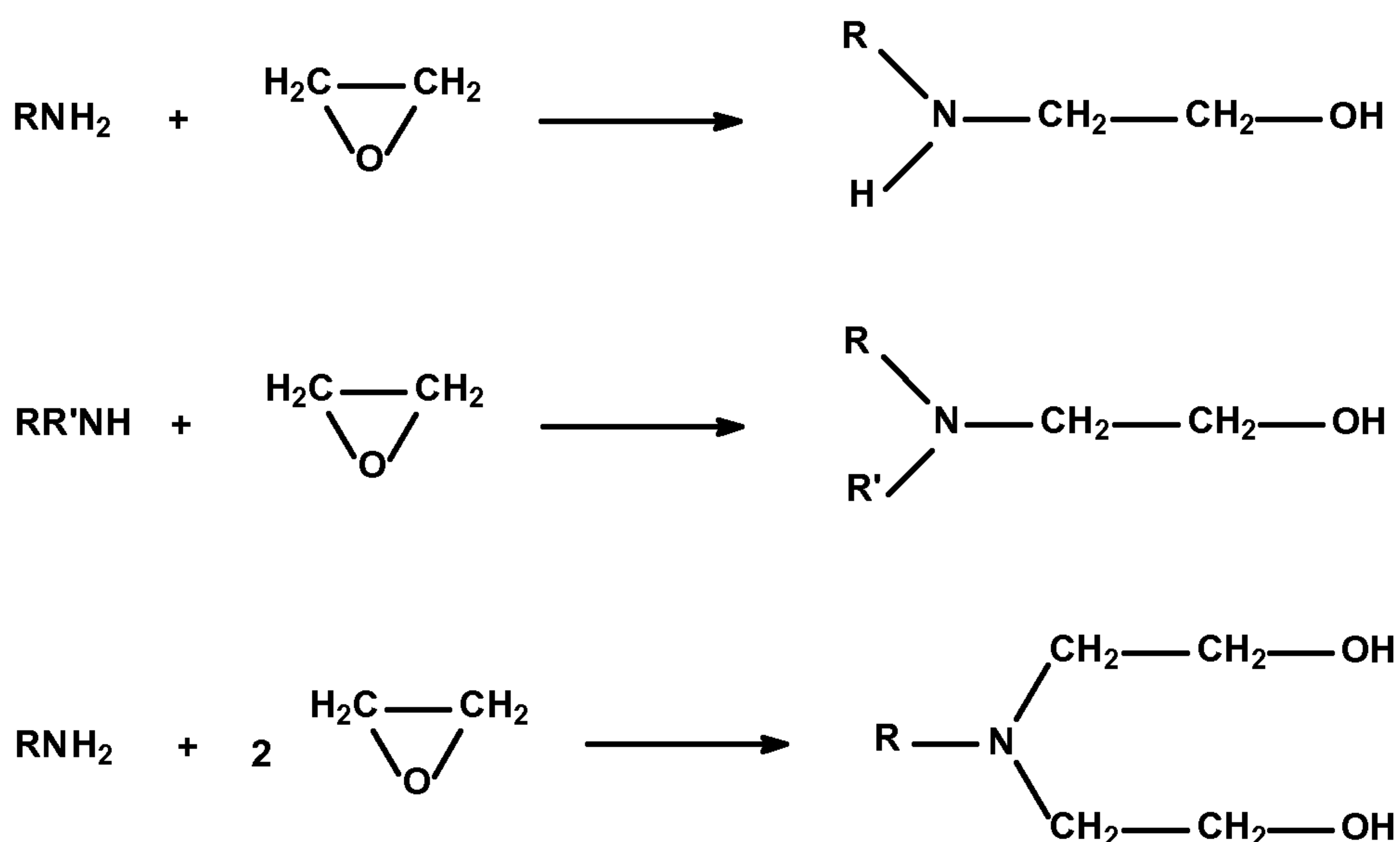
WO 2010/149936 A1

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ALKYLALCANOLAMINES

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé de synthèse d'alkylalcanolamines (dites AAA dans la suite), notamment un procédé amélioré permettant l'obtention, notamment à l'échelon industriel, d'alkylalcanolamines de haute pureté, avec des rendements importants, sans utilisation de matières premières de type époxyde.

10 **[0002]** Les AAA, et en particulier les alkyléthanolamines, sont des composés intermédiaires importants dans l'industrie chimique et dans l'industrie pharmaceutique où ils peuvent être utilisés comme agents dispersants, émulsifiants, tensioactifs ou dans la synthèse de principes actifs. Elles sont également utilisés comme agent de neutralisation dans les peintures aqueuses,
15 ou comme inhibiteur de corrosion dans les lubrifiants ou les fluides hydrauliques, pour ne citer que les applications les plus courantes.

[0003] Selon le mode de préparation communément utilisé, les AAA, et en particulier les alkyléthanolamines, sont obtenues par réaction des amines primaires ou secondaires avec un époxyde, respectivement l'oxyde d'éthylène,
20 comme indiqué dans la réaction ci-dessous :



[0004] Ces réactions sont par exemple décrites dans les demandes de brevets FR 2 251 545 (BASF) ou encore FR 2 387 212 (BAYER).

[0005] Selon ce schéma réactionnel, les amines secondaires conduisent ainsi aux N,N-dialkyléthanolamines alors que les amines primaires conduisent aux
 5 N-alkyléthanolamines ou aux N-alkyldiéthanolamines selon le rapport stœchiométrique mis en œuvre.

[0006] Toutefois, et notamment dans le cas des amines primaires, la réaction conduit le plus souvent à un mélange d'alkylmonoéthanolamine et d'alkyldiéthanolamines parfois difficilement séparables selon la nature du
 10 groupement alkyle.

[0007] Par ailleurs, ce mode de préparation conduit à des sous-produits qui sont des composés de polyaddition de l'époxyde utilisé, par exemple lorsque l'oxyde d'éthylène est utilisé :



[0008] Il est également bien connu que cette façon de procéder conduit à des
 15 AAA, en particulier des alkyléthanolamines, qui se colorent lors de la distillation et/ou au cours du stockage. Cette coloration est due à la présence d'impuretés insaturées conjuguées et/ou de dérivés carbonylés et peuvent s'avérer particulièrement gênantes pour certaines applications, notamment dans les
 20 peintures (bases blanches).

[0009] Diverses méthodes de traitement ont été décrites pour limiter ce problème de coloration des alkyléthanolamines.

[0010] Parmi celles-ci, on peut citer celles décrites dans les brevets et demandes de brevets US 2004/0110988 (Air Products), US 6291715 (BASF), EP 632013
 25 (Union Carbide) et EP 477593 (Atochem), pour ne citer que quelques uns d'entre eux, et afin de montrer le grand nombre d'études conduites pour tenter de solutionner ce problème de coloration.

[0011] En particulier, afin d'inhiber les composés susceptibles d'apporter une coloration, une solution consiste à traiter le brut réactionnel, ou la AAA
 30 préalablement distillée, par un agent réducteur (tel que l'hydrogène, NaBH₄, et

----- 3 -----

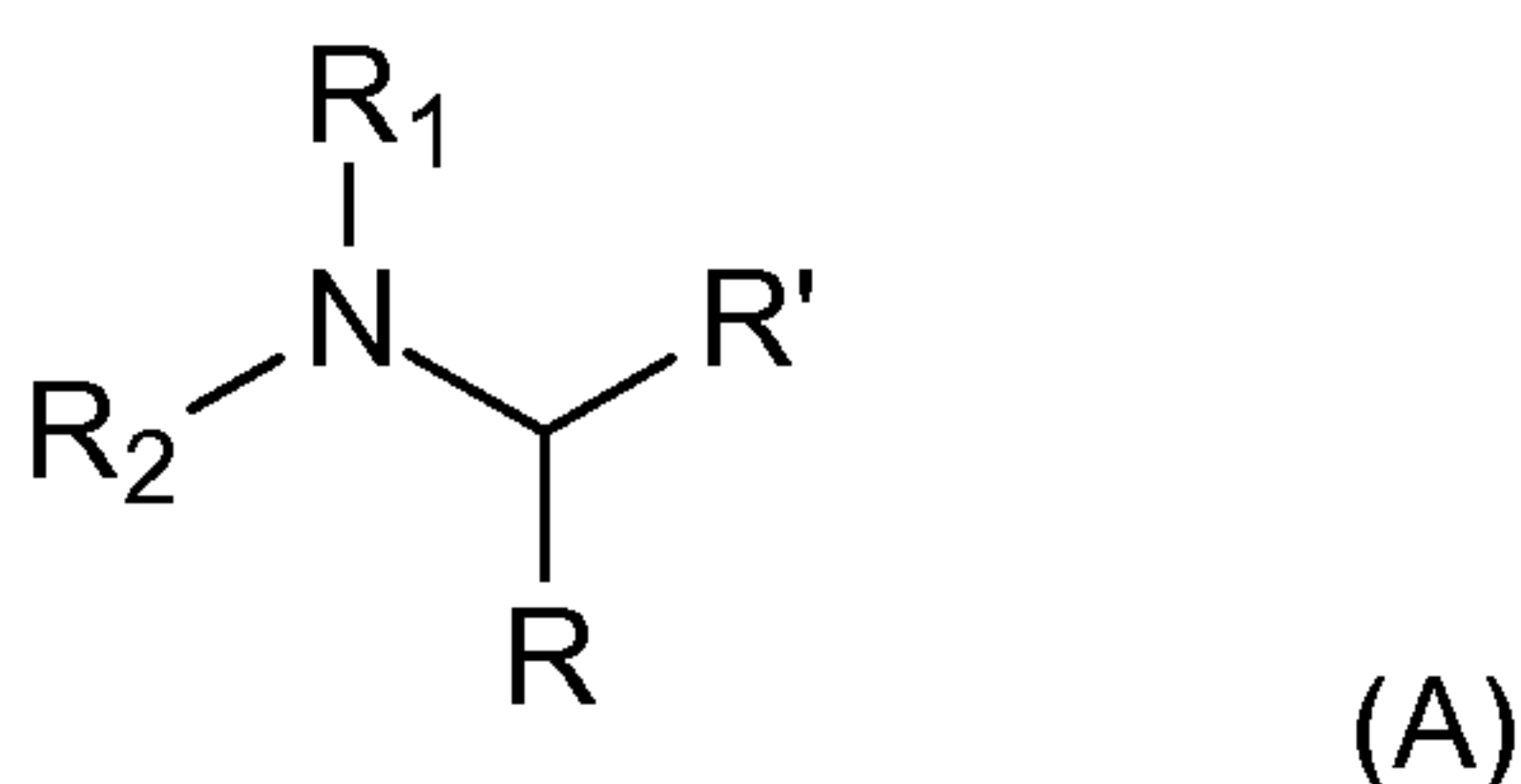
autres). Cette solution impose donc un traitement supplémentaire du brut réactionnel, qui peut s'avérer coûteux en terme d'énergie dépensée et perte de rendement.

[0012] Il reste donc à ce jour un besoin d'un procédé de synthèse de AAA, facilement industrialisable, présentant de bons rendements, qui puisse s'affranchir de l'utilisation de matières premières dangereuses ou d'utilisation délicate, et ne générant que peu ou pas de sous-produits, notamment de sous-produits responsables de la coloration des AAA.

[0013] Ces objectifs sont atteints en totalité, ou au moins en partie, grâce à la présente invention qui est détaillée dans la description qui suit.

[0014] Ainsi, selon un premier aspect, l'objet de la présente invention consiste en un procédé de synthèse directe qui évite la manipulation de composés porteurs de fonction époxyde, en particulier d'oxyde d'éthylène qui est un gaz liquéfié extrêmement inflammable et toxique, lequel procédé de synthèse directe, après distillation, conduit à des AAA, en particulier des alkyléthanolamines, de haute pureté, incolores et stables au stockage, sans traitement spécifique de purification complémentaire.

[0015] Plus précisément, la présente invention concerne le procédé de préparation d'alkylalcanolamines de formule (A) :



dans laquelle :

R_1 représente un radical hydroxyalkyle, la partie alkyle étant linéaire et comporte 2 atomes de carbone ;

R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire comportant 2 atomes de carbone, et substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy (-OH) ;

R et R' , identiques ou différents, sont chacun choisis parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alkoxy, alkylamino, dialkylamino, alkoxyalkyle, où alkyle est une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, et un radical

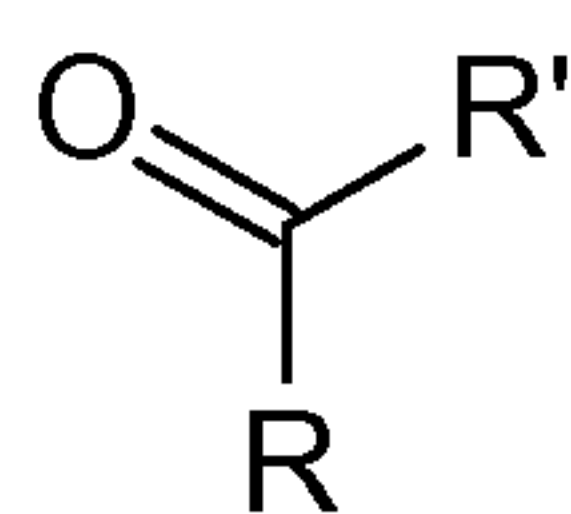
----- 4 -----

cycloalkyle comportant de 3 à 9 atomes de carbone, avec la restriction que R et R' ne peuvent représenter chacun simultanément l'atome d'hydrogène ;

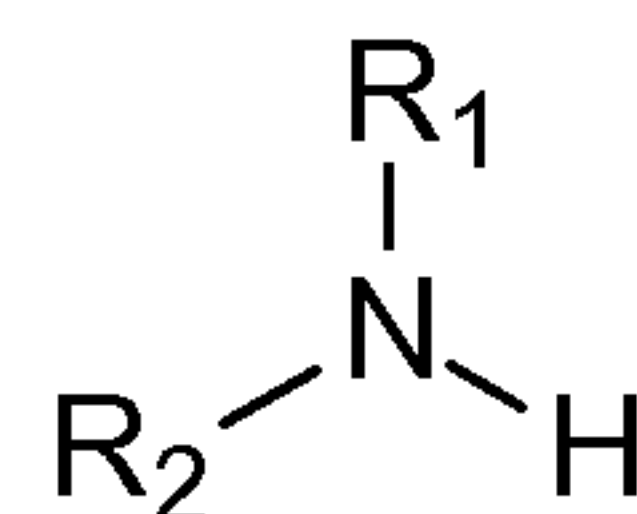
ou bien

R et R' forment ensemble, et avec l'atome de carbone qui les porte, un radical
5 mono-, bi- ou poly-cyclique, saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, choisis parmi oxygène, soufre et azote,

ledit procédé comprenant une étape d'amination réductrice, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur, d'un composé carbonylé de formule (1) avec une
10 hydroxyalkylamine de formule (2) :



(1)



(2)

dans laquelle R, R', R₁ et R₂ sont tels que définis précédemment.

[0016] Dans la présente description, et sauf indication contraire, on entend par :

radical alkyle : un radical hydrocarboné, éventuellement substitué, linéaire ou
15 ramifié contenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical hydrocarboné cyclique contenant de 3 à 9 atomes de carbone, de préférence de 5 à 9 atomes de carbone ;

radical mono-, bi- ou poly-cyclique : un radical mono-, bi- ou poly-cyclique, éventuellement substitué, saturé ou totalement ou partiellement insaturé,
20 comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, choisis parmi oxygène, soufre et azote, avec un nombre de sommets compris entre 3 et 12. De préférence ledit radical est monocyclique et comprend de 3 à 9 sommets, de préférence il comprend 5, 6 ou 7 sommets.

[0017] Dans les modes de réalisation préférés de la présente invention, on
25 entend par :

alkyl(e) : méthyle, éthyle, n-propyle, *iso*-propyle, n-butyle, *iso*-butyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, n-pentyle, *iso*-pentyle, *sec*-pentyle, *neo*-pentyle, 1,2-diméthylpropyl, n-hexyl, *iso*-hexyle, *sec*-hexyle, cyclopentylméthyle, n-heptyle, *iso*-heptyle, cyclohexylméthyle, n-octyle, *iso*-octyle, 2-éthylhexyle et n-décyle, de préférence
30 méthyle, éthyle ou propyles ;

----- 5 -----

hydroxyalkyle : hydroxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 1-hydroxy-n-propyle, 2-hydroxy-n-propyle, 3-hydroxy-n-propyle et 1-(hydroxyméthyl)éthyle, de préférence hydroxyéthyle, hydroxypropyle, de préférence encore 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxy-n-propyle ;

5 alkylamino : méthylamino, 2-éthylamino, 1,1-diméthyléthyl-2-amino, n-propyl-2-amino, n-propyl-3-amino, n-butyl-4-amino, n-pentyl-5-amino, y compris arylamino, éventuellement substitué, par exemple phénylamino ;

dialkylamino : diméthylamino, di-(2-éthyl)amino, di-(1,1-diméthyléthyl)-2-amino, di-(n-propyl)-2-amino, di-(n-propyl)-3-amino, di-(n-butyl)-4-amino, di-(n-pentyl)-5-
10 amino, N-(2-éthyl)-N-méthylamino, N-(1,1-diméthyléthyl)-N-méthyl-2-amino, N-(n-propyl)-N-méthyl-2-amino, N-(n-propyl)-N-méthyl-3-amino, N-(n-butyl)-N-méthyl-4-amino, N-(n-pentyl)-N-méthyl-5-amino, N-(2-éthyl)-N-éthylamino, N-(1,1-diméthyl-éthyl)-N-éthyl-2-amino, N-(n-propyl)-N-éthyl-2-amino, N-(n-propyl)-N-éthyl-3-amino, N-(n-butyl)-N-éthyl-4-amino et N-(n-pentyl)-N-éthyl-5-amino, y compris
15 diarylamino, éventuellement substitué, par exemple diphénylamino ;

cycloalkyle : cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle et cyclooctyle, de préférence cyclopentyle et cyclohexyle.

[0018] Parmi les composés de formule (1), on préfère ceux choisis parmi :

cétones : acétone, hydroxyacétone, méthyléthylcétone (MEK), méthylpropyl-
20 cétone, méthylisopropylcétone, méthylisobutylcétone, diéthylcétone, di-iso-butylcétone, tétralone, acétophénone, *para*-méthylacétophénone, *para*-méthoxyacétophénone, m-méthoxy-acétophénone, 2-amino-acétophénone, 1-phényl-3-butanone, cyclobutanone, cyclopentanone, cyclohexanone, benzophénone, 2-aminobenzophénone, 3-aminobenzophénone, 4-aminobenzophénone, 3,3,5-tri-
25 méthylcyclohexanone, 2,6-diméthylcyclohexanone, cycloheptanone et cyclo-dodécanone ;

aldéhydes : acétaldéhyde, propionaldéhyde, n-butyraldéhyde, *iso*-butyraldéhyde, pivalaldéhyde, valéraldéhyde, n-hexanal, 2-éthylhexanal, les heptanals, en particulier le n-heptanal, les octanals, en particulier le n-octanal, les undécanals,
30 benzaldéhyde, *para*-méthoxybenzaldéhyde, *para*-tolualdéhyde, phénylacétaldéhyde, hydroxypivalaldéhyde et furfural ;

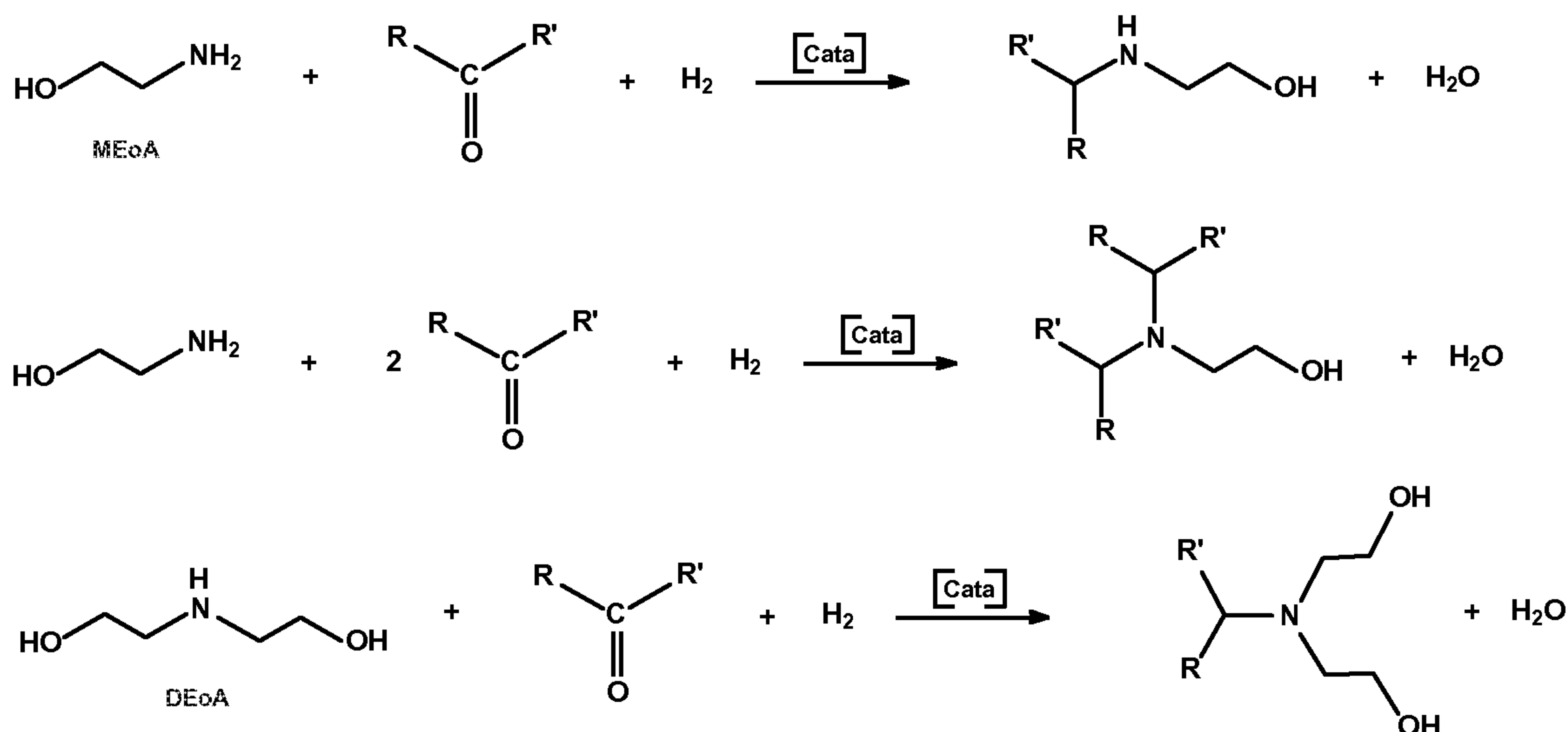
[0019] Parmi les composés de formule (2), on préfère ceux choisis parmi les hydroxyalkylamines ou di(hydroxyalkyl)amines, primaires ou secondaires, et notamment celles choisies parmi la monoéthanolamine et la diéthanolamine.

[0020] Le procédé selon la présente invention consiste en une amination réductrice d'aldéhydes ou de cétones avec une monohydroxyalkylamine ou une di-hydroxyalkylamine, de préférence sans ajout de solvant organique, en opérant selon un procédé batch ou semi-continu, en catalyse hétérogène (lit agité de catalyseur).

[0021] Le procédé selon la présente invention est en outre de préférence réalisé avec un ratio molaire (ou RM dans la suite du présent exposé) composé carbonylé/amine proche de la stœchiométrie, de préférence encore avec un léger excès du composé carbonylé par rapport à l'amine.

[0022] Ainsi, et selon un mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention, le RM est avantageusement compris entre 0,9 et 1,8, de préférence entre 1,0 et 1,5, pour la monoalkylation des amines primaires ou secondaires, et le RM est avantageusement compris 1,8 et 3,6, de préférence entre 2,0 et 3,0, de préférence encore entre 2,1 et 2,5, pour la dialkylation des amines primaires.

[0023] Ce procédé permet de conduire, selon les conditions opératoires, à diverses alkylalcanolamines, comme indiqué sur les schémas de synthèse suivants, donnés à titre d'illustration mais sans caractère limitatif, à partir de monoéthanolamine (MEoA) et de diéthanolamine (DEoA) :



[0024] Des exemples d'alkylalcanolamines pouvant ainsi être obtenues selon le procédé de la présente invention sont, de manière non limitative, la N-sec-butyléthanolamine (sBAE) à partir de méthyléthylcétone et de monoéthanolamine, la N-(n-heptyl)diéthanolamine (C7DEoA) à partir de n-heptanal et de diéthanolamine (DEoA), la N-(*iso*-propyl)éthanolamine à partir d'acétone et de monoéthanolamine (MEoA), la N-(n-butyl)diéthanolamine à partir de n-butyraldéhyde et de diéthanolamine (DEoA) et la N,N'-di-(n-butyl)éthanolamine à partir de n-butyraldéhyde et de monoéthanolamine (MEoA).

[0025] Le catalyseur d'hydrogénation pouvant être mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut-être de tout type connu de l'homme du métier spécialisé dans le domaine de l'hydrogénation des composés organiques. On préfère utiliser tout type de catalyseur habituellement utilisé pour les réactions d'hydrogénation catalytiques en milieu hétérogène.

[0026] Des exemples non limitatifs de tels catalyseurs peuvent être choisis parmi les catalyseurs d'hydrogénation à base de métaux des groupes 8, 9, 10 et 11 de la classification périodique des éléments (IUPAC), de préférence les catalyseurs de Raney sur base Ni, Co ou Cu, le palladium (type Pd/C), ainsi que les chromites de cuivre, et plus particulièrement les catalyseurs de type Nickel de Raney.

[0027] Parmi les catalyseurs disponibles commercialement et appropriés pour les besoins du procédé selon l'invention, on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, le catalyseur au nickel BLM 112 W (Evonik), l'Amperkat[®] SK-Ni Fe Cr 4546 (H.C. Starck) et le Cu-1955 (BASF Catalysts).

[0028] Il peut être avantageux, voire souhaitable, de pré-traiter le catalyseur, avant de l'engager dans la réaction d'amination réductrice selon l'invention, ledit pré-traitement consistant en une réduction préalable dudit catalyseur sous courant d'hydrogène. Ceci est généralement le cas lorsque le catalyseur est commercialisé sous sa forme oxydée (cas des chromites de cuivre type Cu-1955P) ou seulement partiellement réduite.

[0029] Un tel pré-traitement est recommandé, voire indispensable, lorsque la température réactionnelle définie pour effectuer l'amination réductrice selon l'invention est inférieure à la température de réduction dudit catalyseur.

[0030] Le procédé selon la présente invention est particulièrement adapté à la préparation d'alkylalcanolamines à l'échelon industriel, en régime « batch » ou semi-continu, les installations étant similaires à celles généralement mises en œuvre pour les réactions d'hydrogénation. En effet, le procédé selon la présente invention est réalisé sous pression d'hydrogène, généralement comprise entre la pression atmosphérique et 150 bars, de préférence entre 5 bars et 80 bars, et plus particulièrement entre 10 bars et 50 bars.

[0031] La température réactionnelle peut varier dans de grandes proportions selon la nature des matières premières et des catalyseurs utilisés, et est généralement comprise dans une gamme allant de 20°C à 180°C. Par exemple, la température réactionnelle est de préférence comprise entre 40°C et 100°C avec les catalyseurs de type Nickel de Raney et de préférence entre 120°C et 160°C avec les chromites de cuivre.

[0032] Comme indiqué précédemment, les hydroxylamines de formule 2, et en particulier la monoéthanolamine (MEoA) et la diéthanolamine (DEoA), sont utilisées sous forme anhydre ou sous forme de solutions aqueuses commerciales. En raison du point de fusion de la DEoA anhydre, la forme aqueuse commerciale, par exemple celle titrant 85 % est préférée pour les besoins du procédé selon la présente invention.

[0033] Le procédé selon l'invention peut être conduit en régime batch ou semi-continu. Toutefois, lorsque le composé carbonylé de formule (1) est un aldéhyde, le procédé est avantageusement conduit en régime semi-continu (ajout de l'aldéhyde au fur et à mesure de sa consommation), afin de maîtriser la sélectivité.

[0034] De préférence, le procédé selon l'invention est réalisé sans solvant, en particulier sans solvant organique, étant entendu que les amines de formule (2) peuvent être utilisés en solution aqueuse comme indiqué ci-dessus.

[0035] À l'issue de la réaction d'amination réductrice, après sédimentation du catalyseur et séparation du brut liquide, le catalyseur peut être réutilisé tel quel pour une autre réaction d'amination réductrice, c'est-à-dire une autre réaction d'amination réductrice selon l'invention peut être réalisée sur le même pied de catalyseur.

[0036] Grâce au procédé de la présente invention, il n'est pas du tout nécessaire de traiter le brut réactionnel par un agent réducteur (tel que l'hydrogène, NaBH₄, et autres), afin d'inhiber les composés pouvant apporter une coloration, comme cela est le cas dans les synthèses classiquement réalisées pour la préparation
5 d'alkylalcanolamines, notamment celles mettant en œuvre l'oxyde d'éthylène.

[0037] Ainsi, le procédé selon la présente invention présente l'avantage de pouvoir s'affranchir d'un traitement réducteur. Le brut réactionnel est ainsi directement engagé dans une réaction de distillation sous pression réduite, permettant l'obtention d'alkylalcanolamines de haute pureté, incolores, et dont la
10 coloration demeure stable au cours du stockage.

[0038] À titre d'exemple, la coloration de la sBAE obtenue selon le procédé de la présente invention est inférieure à 3 unités Pt-Co. Après 18 mois de stockage à température ambiante en conditionnement verre (à l'obscurité) ou PEHD ou 12 mois de stockage en fût acier, cette absence de coloration (inférieure à 3 unités
15 Pt-Co) persiste.

[0039] La mesure de la coloration est réalisée par une méthode spectrophotométrique au moyen d'un colorimètre LTM1 de Dr Lange selon la norme ISO 6271-2 : 2004 (échelle platine-cobalt) ; la coloration est donc exprimée en unités Pt-Co (équivalentes aux unités Hazen ou APHA encore souvent
20 usitées).

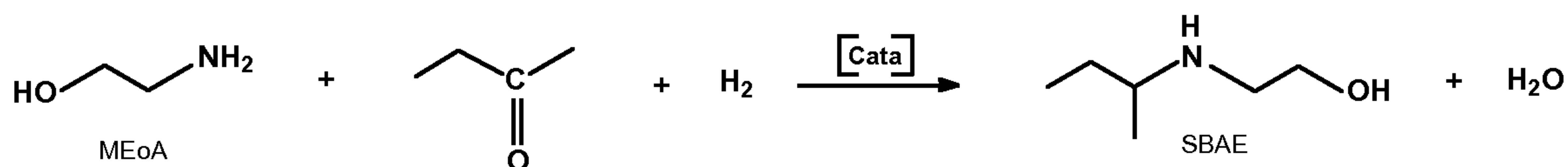
[0040] Le procédé de préparation des AAA selon la présente invention permet ainsi de pouvoir disposer d'AAA incolores, ou de très faible coloration, alors que, du fait de leur instabilité, les AAA disponibles actuellement sur le marché sont généralement commercialisées avec des spécifications de l'ordre de 50 Hazen,
25 voire 100 Hazen.

[0041] La présente invention est maintenant illustrée au moyen des exemples qui suivent et qui n'ont aucun but limitatif au regard de la portée de la présente invention, portée par ailleurs définie à l'aide des revendications annexées.

30 **Exemple 1** : Synthèse de N-(sec-butyl)éthanolamine (sBAE)

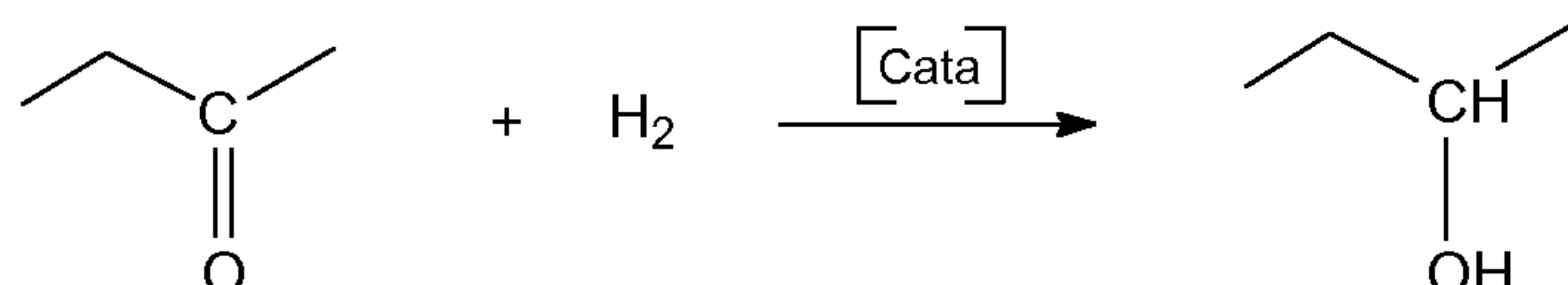
[0042] La N-(sec-butyl)éthanolamine est préparée à partir de méthyléthylcétone et de monoéthanolamine (MEoA), selon le schéma réactionnel suivant :

----- 10 -----



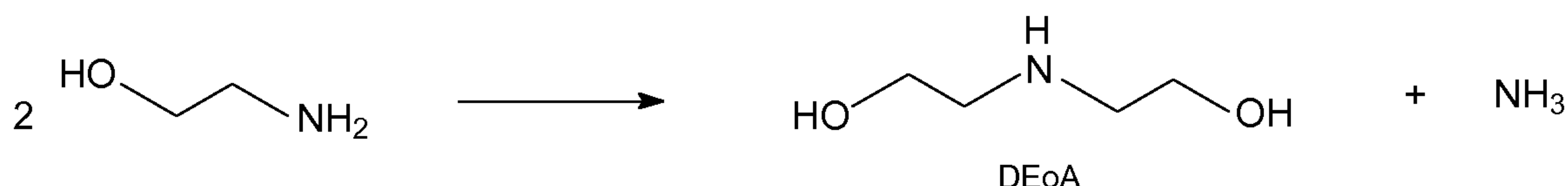
[0043] Les principales réactions secondaires qui peuvent intervenir au cours de cette réaction sont les suivantes :

a) Hydrogénation de la méthyléthylcétone en méthyléthylcarbinol (B2) :



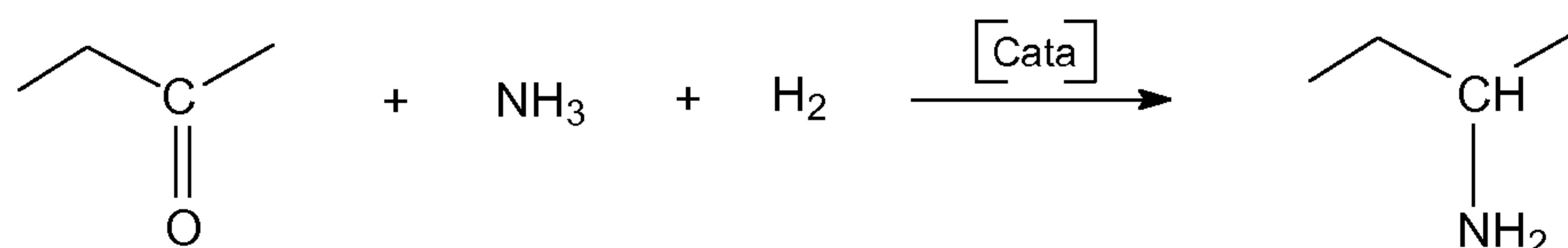
5

b) Dismutation de la monoéthanolamine en diéthanolamine (DEoA) et en ammoniac :

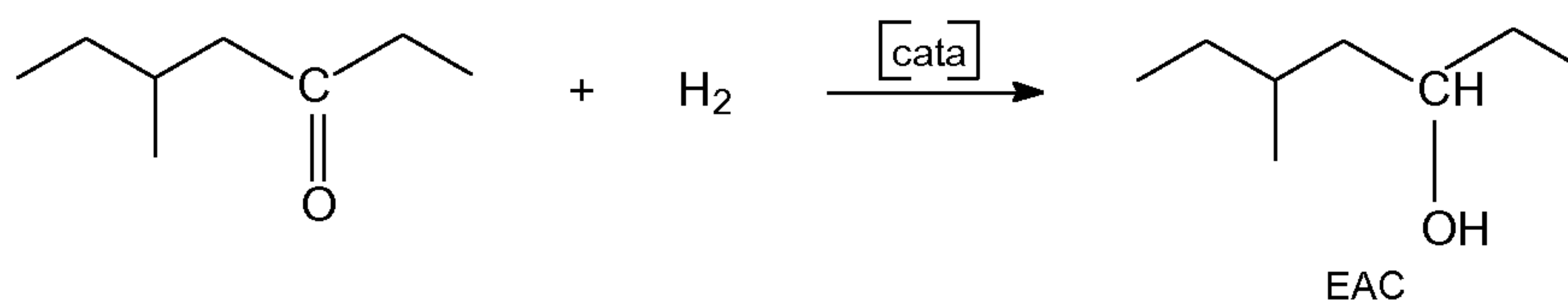
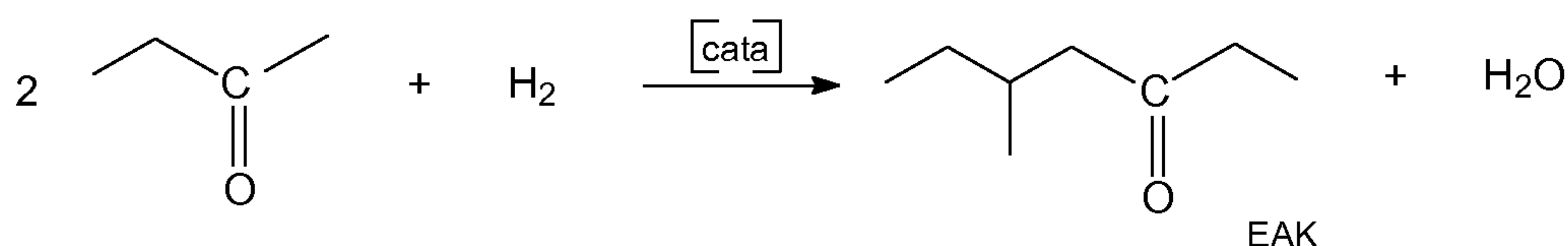


c) Formation de sec-butylamine (B2A) par amination réductrice de la méthyléthylcétone avec l'ammoniac :

10

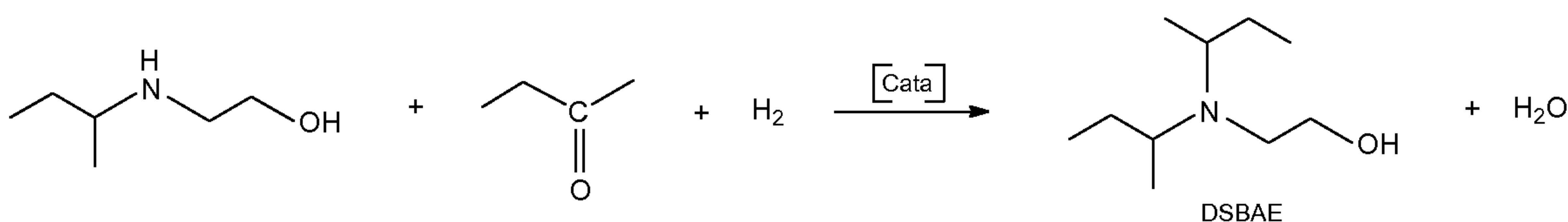


d) Réaction d'autocondensation de la méthyléthylcétone conduisant à l'EAK (éthylamylcétone) puis à l'EAC (éthylamylcarbinol) :



15

e) Dialkylation de la monéthanolamine correspondant à la réaction de la sBAE avec la méthyléthylcétone :



[0044] La méthyléthylcétone (MEK) utilisée (fournisseur Arkema) est d'une pureté standard commerciale de 99,9 %

[0045] La monoéthanolamine (MeoA) utilisée sous sa forme anhydre (fournisseur : BASF) est d'une pureté supérieure à 99,7 % :

5 [0046] Le catalyseur utilisé dans cet exemple, le Cu 1955 P (fournisseur : BASF Catalysts) est un chromite de cuivre, conditionné en sachets solubles.

Mode opératoire détaillé

10 [0047] Les essais sont réalisés dans un autoclave de 65 L équipé d'un système d'agitation et de dispersion gaz / liquide, d'une double enveloppe pour chauffage à la vapeur ou refroidissement à l'eau, d'un serpentín interne pour refroidissement complémentaire du milieu réactionnel et de régulateurs de pression et de température

Étape a) : Réduction préliminaire du Cu 1955P

15 [0048] Le catalyseur Cu 1955P (2,3 kg en sacs plastique de type « SecuBag ») est chargé dans l'autoclave. On introduit 34,8 kg de MEK. L'autoclave est purgé à l'azote, puis de l'azote est injecté pour assurer une pression dans l'autoclave d'environ 2 bars.

20 [0049] De l'hydrogène est injecté jusqu'à atteindre une pression de 13 bars à température ambiante. On démarre alors l'agitation et le chauffage de l'autoclave. Lorsque la température atteint 80°C, la pression est augmentée à 20 bars par injection d'hydrogène.

25 [0050] La réduction du catalyseur démarre à 125°C. Le débit d'hydrogène est limité à 5 Nm³/h. La pression diminue alors à 9 bars. En fin de réduction, la pression remonte à 28 bars. Le milieu réactionnel est maintenu pendant 30 min supplémentaires à 130°C sous 28 bars d'hydrogène. Après arrêt de l'agitation et sédimentation du catalyseur, le butanol secondaire formé est vidangé.

Étape b) : Synthèse de la sBAE

30 [0051] On réalise 5 essais successifs sur le pied de catalyseur préparé à l'étape précédente (essais A à E). On charge 23 kg de MEK, puis environ 18,4 kg de MEoA. De l'hydrogène est alors injecté jusqu'à atteindre une pression de 15 bars.

[0052] On démarre ensuite l'agitation et le chauffage de l'autoclave. L'hydrogénation démarre à 80°C. La température est augmentée progressivement mais de façon à maintenir un débit instantané maximum d'hydrogène de 5 Nm³/h.

[0053] Pour l'essai A, l'hydrogénation est réalisée en 5 h 30 min à une température de 130°C, sous une pression de 28 bars.

[0054] Pour les essais B à D, l'hydrogénation est opérée pendant 3 h 30 min à une température maximum de 130°C et poursuivie pendant 1 h 30 min à 135°C.

[0055] Pour l'essai E, l'hydrogénation est réalisée en 5 h 30 min directement à une température de 135°C.

[0056] Pour les différents essais A à E, en fin d'hydrogénation, le milieu réactionnel est refroidi à 90°C puis l'agitation est arrêtée. Et après dégazage de l'hydrogène jusqu'à 1 bar, on laisse sédimenter le catalyseur pendant au moins 2 heures avant vidange du brut réactionnel.

Résultats :

[0057] Les conversions, sélectivités et rendements obtenus pour chacun des 5 essais sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0058] La conversion de la MEoA est comprise entre 98,6 % et 99,8 % avec une sélectivité en sBAE vis-à-vis de la MEoA comprise entre 97,5 % et 98,2 %, d'où un rendement molaire brut en sBAE par rapport à la MEoA initiale mise en œuvre de l'ordre de 96 % à 98 %.

-- Tableau 1 --

Essai	TT MeoA	TT MEK	Sélectivité / MEoA (%)			Sélectivité / MEK (%)					Rendement sBAE/MEoA (%)
			B2A	SBAE	DEoA	B2A	B2	EAK	EAC	sBAE	
A	99,8	98,0	0,2	98,2	0,0	0,2	3,0	0,3	0,0	95,2	98,0
B	99,8	98,0	0,2	98,2	0,0	0,2	3,6	0,4	0,0	94,3	98,0
C	98,6	98,0	0,2	98,2	0,1	0,2	2,7	0,3	0,0	95,4	96,8
D	98,7	98,0	0,2	98,2	0,0	0,2	3,2	0,3	0,0	94,7	96,9
E	99,0	96,0	0,2	97,5	0,0	0,2	3,7	0,3	0,0	93,6	96,5

[0059] La composition pondérale moyenne des bruts des 5 opérations déterminée par chromatographie en phase gazeuse est présentée dans le tableau 2 suivant :

-- Tableau 2 --

	Concentration (%)
H₂O	12,9
sec-butylamine	0,11
MEK	1,30
sec-Butanol	2,50
MEoA	0,35
EAK	0,16
EAC	0,01
sBAE	81,3
DEoA	0,02
autres impuretés organiques	1,35

5

Distillation :

[0060] Une seule opération de distillation a été réalisée sur une colonne d'une vingtaine de plateaux théoriques, à partir de 206 kg du mélange des 5 bruts précédents.

10

[0061] Une étape préliminaire de distillation à pression atmosphérique permet d'extraire les légers tels que la MEK résiduelle et le B2, ainsi que la majeure partie de l'eau. L'EAK et l'EAC formant un azéotrope avec l'eau sont également majoritairement extraits dans cette fraction de tête :

15

- température en tête de colonne : 77°C - 99°C ;
- température dans le bouilleur : 104°C - 155°C ;
- taux de reflux en tête de colonne ~ 1.

[0062] Le distillat est biphasique. Après décantation de cette fraction de produits légers, on récupère 22,7 kg d'une phase aqueuse (F1 aq.) et 6,0 kg d'une phase organique (F2 aq.) de compositions indiquées dans le tableau 3 ci-dessous.

-- Tableau 3 --

Composition pondérale	F1 (aq.) 22,7 kg	F1 (org.) 6,0 kg	F2 12,8 kg	Fraction 'Pure' 137,7 kg	Pied final 18,4 kg
B2A	0,62	1,09	0,15		
MEK	7,63	14,30	0,32		
BuOH	6,95	53,75	1,28		
Éthanolamine	-	0,14	5,14		0,08
EAK	0,18	3,00	0,25		0,01
EAC	0,01	0,10	0,12		
sBAE	0,61	1,07	49,2	99,89	85,23
Diéthanolamine	-	-	-	-	-
autres impuretés organiques	0,69	2,75	0,83	0,09	14,66
Eau	83,30	23,80	42,71	0,02	0,02

[0063] La distillation est ensuite poursuivie sous pression réduite. L'eau résiduelle est éliminée en tête de colonne puis la SBAE 'pure' est récupérée par soutirage latéral à une hauteur de colonne d'environ 70 %. Le soutirage de la sBAE en pasteurisé permet de concentrer la MEoA résiduelle en tête de colonne.

- pression en tête de colonne : 60 mbar - 70 mbar ;
- température en tête de colonne : 34°C - 100°C ;
- température au niveau du soutirage latéral : 101°C - 103°C ;
- température dans le bouilleur : 110°C - 128°C ;
- taux de reflux en tête de colonne ~ 10 ;
- taux de reflux au niveau du soutirage latéral ~ 1 à 2.

[0064] On récupère ainsi 12,8 kg d'une fraction F2 et 137,7 kg de SBAE 'pure' d'une pureté de 99,9 % représentant 82,1 % de la SBAE présente dans la charge initiale du bouilleur.

[0065] En prenant en compte le « hold-up » de la colonne, le rendement de distillation est de l'ordre de 85 %.

[0066] La SBAE de haute pureté ainsi préparée demeure quasi incolore (coloration inférieure à 3 unités Pt-Co) après plus de 18 mois de stockage.

Exemple 2 : Synthèse de la N-(n-heptyl)diéthanamine (C7DEoA)

[0067] La n-heptyldiéthanamine est préparée à partir de n-heptanal et de diéthanamine (DEoA).

[0068] Trois opérations de synthèse (K, L, M) sont réalisées successivement sur
5 le même pied de catalyseur dans un réacteur Sotalem en acier inox de 2 L, en utilisant un catalyseur Ni/Raney Amperkat[®] SK-Ni Fe Cr 4546 (fournisseur H.C. Starck).

Essai K

10 **[0069]** Après chargement de 50 g de catalyseur Amperkat dans l'autoclave (avec 95 g d'eau) puis purges à l'azote de l'autoclave, on introduit à l'aide d'une pompe 391,3 g de DEoA 85 % (soit 332,6 g nets de DEoA correspondants à 3,16 moles).

[0070] De l'hydrogène est alors injecté jusqu'à atteindre une pression de 15 bars puis le mélange est chauffé à 90°C sous agitation et la pression d'hydrogène est
15 ajustée à 28 bars.

[0071] L'heptaldéhyde (fournisseur Arkema, pureté de 97 %) est alors introduit à l'aide d'une pompe à un débit de 350 g/h tout en injectant de l'hydrogène pour maintenir la pression de 28 bars et tout en maintenant la température du milieu réactionnel à 90°C.

20 **[0072]** Après introduction de 487,5 g d'heptaldéhyde (soit 4,14 moles), le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 90°C et sous 28 bars d'hydrogène pendant 30 minutes supplémentaires.

[0073] L'agitation est ensuite arrêtée et on laisse sédimenter le catalyseur pendant au moins 2 heures, après dégazage de l'hydrogène jusqu'à 1 bar.

25 **[0074]** Le brut réactionnel liquide surnageant est alors soutiré au travers d'un filtre (pour éliminer les fines de catalyseur éventuelles). On récupère ainsi 866,6 g de C7DEoA brute dont la composition pondérale déterminée par chromatographie en phase gaz (tableau 4) indique l'absence totale d'heptaldéhyde résiduel, l'heptaldéhyde en excès par rapport à la DEoA étant transformé pour l'essentiel en
30 n-heptanol.

Essai L

[0075] L'essai est réalisé en suivant le même mode opératoire que pour l'essai K, mais en chargeant directement 395 g de DEoA 85 % (soit 335,8 g nets de DEoA correspondants à 3,19 moles) sur le pied de catalyseur de l'essai K conservé dans l'autoclave et en injectant une quantité de 432,3 g (3,67 moles) d'heptaldéhyde en 1 heure et 15 minutes. En fin de réaction, on récupère ainsi 833,3 g de C7DEoA brute dont la composition pondérale déterminée par chromatographie en phase gaz est indiquée dans le tableau 4.

Essai M

[0076] L'essai est réalisé en suivant le même mode opératoire que pour l'essai K mais en chargeant directement 401,1 g de DEoA 85 % (soit 340,9 g nets de DEoA correspondants à 3,24 moles) sur le pied de catalyseur de l'essai L conservé dans l'autoclave et en injectant une quantité de 432,7 g (3,68 moles) d'heptaldéhyde en 1 heure et 15 minutes. En fin de réaction, on récupère ainsi 837,3 g de C7DEoA brute dont la composition pondérale déterminée par chromatographie en phase gaz est indiquée dans le tableau 4.

-- Tableau 4 --

Essai	Composition pondérale des bruts réactionnels (%)					
	H2O	Heptaldéhyde	Heptanol	DEoA	C7DEoA	autres impuretés
K	20	-	13,6	0,7	63,3	2,4
L	13,5	-	9,3	1,7	73,7	1,8
M	13,5	-	8,6	1,8	74,0	2,2

Essai	<i>Conversion de la DEoA (%)</i>	<i>Sélectivité en C7DEoA par rapport à la DEoA (%)</i>	<i>Sélectivité en C7DEoA par rapport à l'heptaldéhyde (%)</i>	<i>Sélectivité en heptanol par rapport à l'heptaldéhyde (%)</i>	<i>Rendement molaire en C7DEoA par rapport à la DEoA mise en œuvre (%)</i>
K	98,0	96,3	70,7	26,6	94,4
L	95,3	99,4	81,9	17,9	95,5
M	95,2	98,4	82,2	16,6	94,9

[0077] Après mélange des 3 bruts réactionnels précédents, une opération de purification est réalisée sur une colonne à distiller Sovirel équipé d'un garnissage Multiknit de 1 m.

5 **[0078]** Après chargement de 2113 g du mélange de C7DEoA brut dans le bouilleur de la colonne, celui-ci est concentré par extraction azéotropique de l'heptanol et de l'eau à pression atmosphérique (température de tête : 96-98°C) puis épuisement de l'eau sous une pression de 50 mbar avec une température maximale dans le bouilleur en fin de concentration de 150°C.

10 **[0079]** On récupère ainsi 243,2 g d'une fraction organique comprenant 86,2 % d'heptanol, 5,2 % d'eau et 7,6 % d'impuretés organiques puis 312,7 g d'une phase aqueuse comprenant 99,5 % d'eau, 0,25 % d'heptanol et 0,25 % d'impuretés organiques.

[0080] La composition du pied (1509,3 g) après concentration est la suivante :

- 15
- Heptanol : 0,09 % ;
 - DEoA : 1,86 % ;
 - Autres impuretés organiques : 1,60 %
 - Eau : 0,06 % ;
 - C7DEoA : 96,4 %

20 **[0081]** En poursuivant la distillation fractionnée de ce pied dans le même appareillage, sous une pression inférieure à 1 mbar et après séparation d'une fraction de tête riche en DEoA, on obtient 1358 g de C7DEoA distillée à une température de tête de colonne de 137,0°C - 137,5°C et avec une température maximale dans le bouilleur de 180°C.

25 **[0082]** La pureté de cette C7DEoA distillée est de 98,7 %, avec une teneur résiduelle en DEoA de 0,05 %, une teneur en eau de 0,02 % et une coloration inférieure à 3 unités Pt-Co.

[0083] Avec un rendement de distillation de 89,5 %, le rendement molaire global en C7DEoA distillée est donc de l'ordre de 85 % par rapport à la DEoA
30 initialement mise en œuvre.

[0084] Après 6 mois de stockage dans un flacon en verre, à température ambiante et à l'obscurité, la coloration de la C7DEoA ainsi préparée reste quasi-stable puisqu'elle est égale à seulement 5 unités Pt-Co.

5 **[0085]** Les exemples suivants sont réalisés selon des modes opératoires similaires, en faisant varier les matières premières comme indiqué.

Exemple 3 : Synthèse de N-(*iso*-propyl)éthanolamine (IPAE) à partir d'acétone et de MEoA selon un procédé batch (type sBAE)

10 **[0086]** Avec un ratio molaire acétone/MEoA de 1,05, une quantité pondérale de catalyseur Cu1955P de 11 % par rapport à l'acétone, une température réactionnelle de 110°C, sous une pression d'hydrogène de 28 bars, on obtient une transformation totale de l'acétone. La conversion de la MEoA est de 99,7 % avec une sélectivité en N-(*iso*-propyl)éthanolamine de 98,5 %, soit un rendement
15 molaire brut en IPAE de 98,2 % par rapport à la MEoA mise en œuvre.

Exemple 4 : Synthèse de N-(*n*-butyl)diéthanolamine (BDEoA) à partir de *n*-butyraldéhyde et de DEoA 85 % selon un procédé semi-continu (type C7DEoA).

[0087] Avec un ratio molaire *n*-butyraldéhyde/DEoA de 1,04, une quantité
20 pondérale de catalyseur Amperkat® SK-NiFeCr 4546 de 7,3 % par rapport à la DEoA, une introduction du *n*-butyraldéhyde en semi-continu en 1 heure et 15 minutes, en maintenant la température réactionnelle à 65°C - 70°C, sous une pression d'hydrogène de 28 bars, on obtient une transformation totale du *n*-butyraldéhyde. La conversion de la DEoA est de 94 % avec une sélectivité en
25 N-(*n*-butyl)diéthanolamine de 98,3 %, d'où un rendement molaire brut en BDEoA de 92,4 % par rapport à la DEoA mise en œuvre.

[0088] Par distillation fractionnée du brut réactionnel, la BDAoE est extraite sous une pression de 25 mbar et à une température en tête de colonne de 145°C – 146°C °C. La pureté de la BDEoA est de 99,2 % avec un rendement de distillation
30 de 91 %. La coloration de la BDEoA ainsi préparée est inférieure à 3 unités Pt-Co en sortie de distillation et de 25 unités Pt-Co après 18 mois de stockage en flacon verre à température ambiante et à l'obscurité.

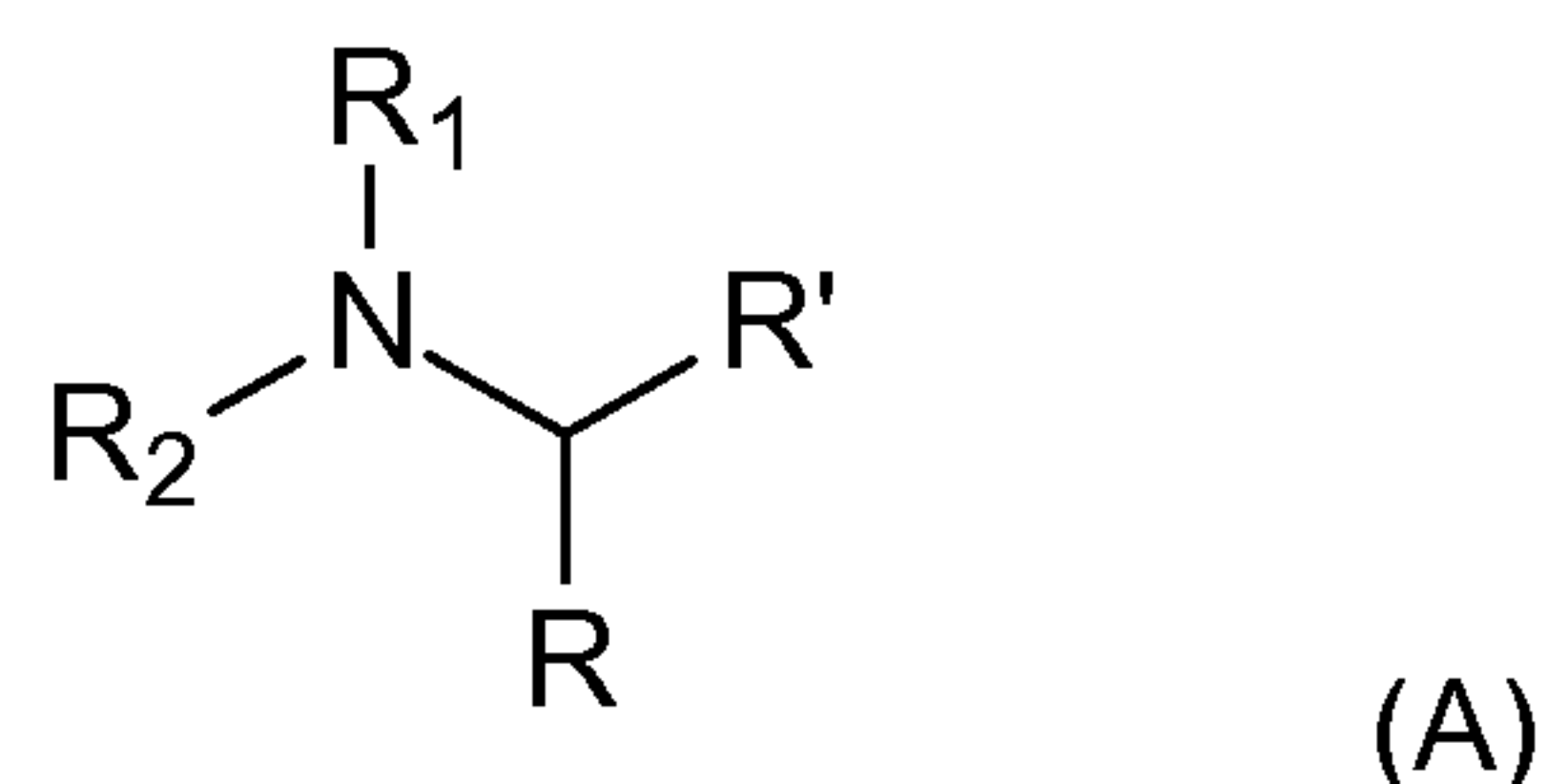
Exemple 5 : Synthèse de N,N'-di-(n-butyl)éthanolamine (DBEoA) à partir de n-butyraldéhyde et de MEoA selon un procédé semi-continu (type C7DEoA).

5 **[0089]** Avec un ratio molaire butyraldéhyde/MEoA de 2,16, une quantité pondérale de catalyseur Amperkat SK-NiFeCr 4546 de 10,6 % par rapport à la MEoA, une introduction du butyraldéhyde en semi-continu en 1 heure et 50 minutes, en maintenant la température réactionnelle à 70°C, sous une pression d'hydrogène de 28 bars, on obtient une transformation totale du butyraldéhyde et de la MEoA. Le rendement molaire brut en DBEoA est de 79 % par rapport à la
10 MEoA mise en œuvre ; les 2 principaux sous-produits sont la N-(n-butyl)éthanolamine et le n-butanol.

[0090] Par distillation fractionnée du brut réactionnel, la DBEoA est extraite sous une pression de 46 mbar et à une température en tête de colonne de 130,5°C. La pureté de la DBEoA est de 99,8 % avec un rendement de distillation de 86 % et
15 une coloration inférieure à 3 unités Pt-Co.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de préparation d'alkylalcanolamines de formule (A) :



dans laquelle :

R_1 représente un radical hydroxyalkyle, la partie alkyle étant linéaire et comporte 2 atomes de carbone ;

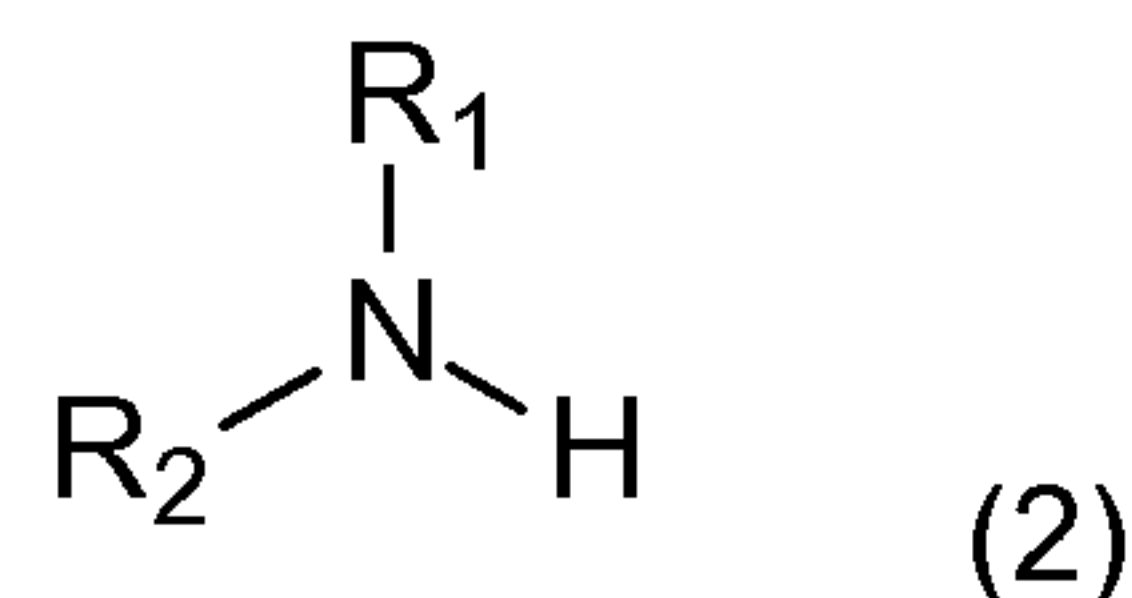
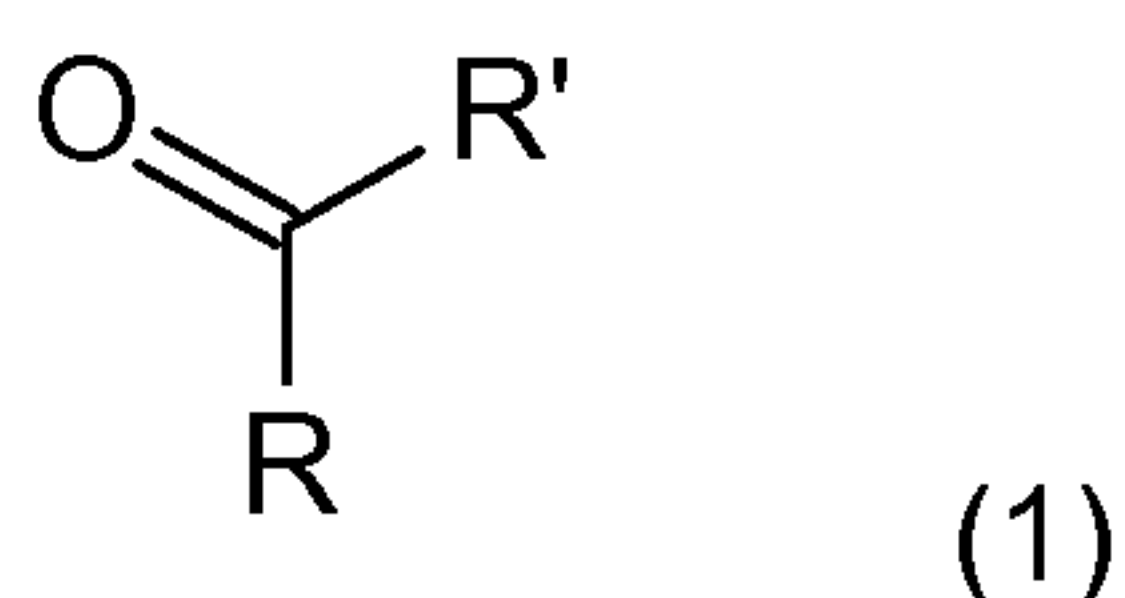
- 10 R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire comportant 2 atomes de carbone et substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy (-OH) ;

- R et R' , identiques ou différents, sont chacun choisis parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alkoxy, alkylamino, dialkylamino, alkoxyalkyle, où alkyle est une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 10
15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, et un radical cycloalkyle comportant de 3 à 9 atomes de carbone, avec la restriction que R et R' ne peuvent représenter chacun simultanément l'atome d'hydrogène ;

ou bien

- R et R' forment ensemble, et avec l'atome de carbone qui les porte, un radical
20 mono-, bi- ou poly-cyclique, saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, choisis parmi oxygène, soufre et azote,

- ledit procédé comprenant une étape d'amination réductrice, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur, d'un composé carbonyle de formule (1) avec une
25 hydroxyalkylamine de formule (2) :



dans laquelle R , R' , R_1 et R_2 sont tels que définis précédemment.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé de formule (1) est choisi parmi acétone, hydroxyacétone, méthyléthylcétone (MEK), méthylpropylcétone, méthylisopropylcétone, méthylisobutylcétone, diéthylcétone, di-*iso*-butylcétone, tétralone, acétophénone, *para*-méthylacétophénone, *para*-méthoxy-acétophénone, *m*-méthoxy-acétophénone, 2-amino-acétophénone, 1-phényl-3-butanone, cyclobutanone, cyclopentanone, cyclohexanone, benzophénone, 2-aminobenzophénone, 3-aminobenzophénone, 4-aminobenzophénone, 3,3,5-triméthylcyclohexanone, 2,6-diméthylcyclohexanone, cycloheptanone, cyclo-
10 dodécanone, acétaldéhyde, propionaldéhyde, *n*-butyraldéhyde, *iso*-butyraldéhyde, pivalaldéhyde, valéraldéhyde, *n*-hexanal, 2-éthylhexanal, les heptanals, en particulier le *n*-heptanal, les octanals, en particulier le *n*-octanal, les undécanals, benzaldéhyde, *para*-méthoxybenzaldéhyde, *para*-tolualdéhyde, phénylacétaldéhyde, hydroxypivalaldéhyde et furfural.

15 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé de formule (2) est choisi parmi la monoéthanolamine et la diéthanolamine.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé de formule (A) est la *N*-*sec*-butyléthanolamine (sBAE), obtenue à partir de méthyléthylcétone et de monoéthanolamine, la *N*-(*n*-heptyl)diéthanolamine (C7DEoA) obtenue à partir de *n*-heptanal et de diéthanolamine (DEoA), la *N*-(*iso*-propyl)éthanolamine obtenue à partir d'acétone et de monoéthanolamine (MEoA), la *N*-(*n*-butyl)diéthanolamine obtenue à partir de
20 *n*-butyraldéhyde et de diéthanolamine (DEoA) et la *N,N'*-di-(*n*-butyl)éthanolamine obtenue à partir de *n*-butyraldéhyde et de monoéthanolamine (MEoA).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est choisi parmi les catalyseurs d'hydrogénation à base de métaux des groupes 8, 9, 10 et 11 de la classification périodique des éléments
30 (IUPAC), de préférence les catalyseurs de Raney sur base Ni, Co ou Cu, le

palladium (type Pd/C), ainsi que les chromites de cuivre, et plus particulièrement les catalyseurs de type Nickel de Raney.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
5 lequel la pression d'hydrogène est comprise entre la pression atmosphérique et 150 bars, de préférence entre 5 bars et 80 bars, et plus particulièrement entre 10 bars et 50 bars.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
10 lequel la température réactionnelle est comprise dans une gamme allant de 20°C à 180°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est conduit en régime batch ou semi-continu, de préférence en régime semi-continu,
15 lorsque le composé carbonylé de formule (1) est un aldéhyde.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le brut réactionnel est engagé dans une opération de distillation.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est opéré sans solvant organique.