

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 79 26988

⑤④ Procédé de purification des N,N,dialkylaminoéthanol.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 91/06, 89/04.

②② Date de dépôt..... 31 octobre 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

⑦① Déposant : PCUK, PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, résidant en France.

⑦② Invention de : William Jequier, Elie François Marius Ghenassia, André Grosmaître et André Jean Lakodey.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Claude Foiret, PCUK Prochuits Chimiques UGINE Kuhlmann,
Tour Manhattan Cedex 21, 92087 Paris-La Défense.

- 1 -

La présente invention concerne un procédé de purification des alcanolamines répondant à la formule générale

5
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array}$$
 dans laquelle R et R₁ sont des radicaux alkyls de structure identique ou non, linéaire ou ramifiée, de préférence de la forme méthyl, éthyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tertiobutyl, etc...

Suivant le mode de préparation communément utilisé, 10 l'oxyde d'éthylène réagit sous pression, en phase liquide, à 100 - 150°C avec les dialkylamines R - NH - R₁ où R et R₁ sont des radicaux alkyls identiques ou non, linéaires de la forme méthyl, éthyl, propyl, etc... ou ramifiés de la forme isopropyl, isobutyl, tertiobutyl, etc... La réaction conduit

15 aux composés d'addition à structure
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array}$$
 où n = 1, 2, 3 et plus.

Parmi les produits obtenus les plus intéressants, 20 par leurs utilisations, sont les N,N,dialkylaminoéthanol

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array}$$
, facilement séparables de leurs homologues supérieurs par une distillation. Un certain nombre de 25 ces composés monoéthoxylés sont transformés en esters d'acides carboxyliques insaturés utilisés dans la préparation d'agents cationiques de floculation pour le traitement des eaux usées. C'est en particulier le cas des esters des acides acrylique et méthacrylique, employés comme monomère pour 30 donner des homopolymères ou bien avec d'autres composés acryliques ou méthacryliques pour conduire à des copolymères.

Au cours de ces homo ou copolymérisation, la présence d'impuretés entraîne une réticulation parasite conduisant à une gélification du milieu très gênante dans l'ap- 35 plication finale de ces produits dans le traitement des eaux.

- 2 -

L'apparition du gel a été reliée à la présence d'impuretés contenues initialement dans les alcanolamines entrant dans la préparation de ces esters d'acides insaturés. Parmi les différents sous-produits se trouvant dans les N,N, dialkylaminoéthanol, a été identifié par couplage chromatographique en phase gazeuse - spectrométrie de masse, et, examen infrarouge, un composé présentant une double liaison vinylique dont la structure correspond à celle du vinyl oxy-2 éthanol-1 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$. Ce vinyl oxy-2 éthanol-1 présent dans les N,N,dialkylaminoéthanol est estérifié en acrylate ou méthacrylate de vinyle oxy-2 éthyle au cours de la fabrication des acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoéthyle. Cette impureté comportant deux doubles liaisons est à l'origine des réticulations observées pendant les polymérisations. Il a en effet été constaté que de très faibles teneurs, supérieures à 20 ppm, de vinyl oxy-2 éthanol-1 sont suffisantes pour rendre les dialkylaminoéthanol, ainsi pollués, impropres à la fabrication des flocculants cationiques.

Pour tenter de supprimer cet inconvénient, les techniques classiques de purification, en particulier la distillation, se sont révélées soit insuffisantes pour amener la teneur en vinyl oxy-2 éthanol-1, initialement de 500 à 1 500 ppm à une valeur admissible pour leur application, soit trop difficiles techniquement pour être économiquement industrialisables.

L'objet de l'invention réside dans le fait qu'un traitement préalable des N,N,dialkylaminoéthanol par des réactifs chimiques appropriés, abaisse la teneur en vinyl oxy-2 éthanol-1 à une valeur suffisamment faible pour qu'une distillation dans une colonne à rectifier de 8 à 10 plateaux réels permette d'obtenir un amino-alcool de pureté parfaitement adaptée à son application, alors qu'en l'absence de ce traitement, une colonne à distiller de 50 à 60 plateaux est à peine suffisante dans le cas du N,N,diméthylaminoéthanol, la différence des points d'ébullition atteignant

4°C seulement.

L'efficacité du procédé de purification est assurée par le contrôle de l'élimination du vinyl oxy-2 éthanol-1 en chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

5 Le procédé de purification des N,N,dialkylamino-
éthanol est caractérisé par un traitement à chaud d'élimi-
nation du vinyl oxy-2 éthanol-1, au moyen de composés inor-
ganiques ou organiques constitués plus particulièrement par
les acides organiques, les sels d'ammonium des acides orga-
10 niques ou inorganiques, les dérivés halogénés aliphatiques
ou aromatiques du carbone, les chlorhydrates, bromhydrates
et phosphates d'aminoalcool ainsi que par les anhydrides et
halogénures d'acides. Tous les composés inorganiques ne ré-
agissent pas avec le vinyl oxy-2 éthanol-1 et parmi eux, on
15 peut citer les sels des métaux alcalins des acides inorga-
niques tels que les chlorures, nitrates, sulfates, perman-
ganates de sodium ou de potassium.

Parmi les composés entrant dans le cadre de l'in-
vention sont mentionnés par exemple, sans que cette liste
20 soit limitative :

- Les sels d'ammonium comme les acétate, oxalate,
chlorure, bromure, iodure, sulfates, phosphates ;

- Les acides organiques tels que l'acide acétique,
citrique, oxalique, monochloracétique, dichloracétique, tri-
25 chloracétique, mono, di et tribromacétique, trifluoracétique,
paratoluène sulfonique ;

- Les dérivés halogénés du carbone tels que le
tétrachlorure de carbone, chloroforme, bromoforme, iodoforme,
chlorobromoforme, tétrabromure de carbone, tétraiodure de
30 carbone, chloro-2 méthyl-2 propane, bromo-2 méthyl-2 propane,
chlorure de benzyle, bromure de benzyle ;

- Les chlorhydrates et bromhydrates d'amino-alcool
tels que les chlorhydrates de mono, le di ou triéthanolamine,

- 4 -

le chlorhydrate de N,N,diméthylaminoéthanol, le chlorhydrate de N,N,diéthylaminoéthanol, le phosphate de N,N,diméthylaminoéthanol, le phosphate de N,N,diéthylaminoéthanol, le chlorhydrate d'hydroxylamine, le chlorhydrate d'hydrazine, le chlorhydrate de phénylhydrazine ;

- Les anhydrides et halogénures d'acide comme l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle, le bromure d'acétyle, le chlorure de thionyle, la chlorhydrine sulfurique.

En accord avec la présente invention, l'agent de traitement est utilisé en concentration massique de 0,1 à 10 %, préférentiellement de 0,2 à 2 %, cette concentration étant calculée par rapport à l'alcanolamine. Le traitement a lieu à une température de 90 à 200°C, préférentiellement 120 à 150°C, à pression atmosphérique ou sous pression jusqu'à 10 bars, le temps de traitement pouvant varier de 2 à 40 heures et plus préférentiellement 6 à 24 heures. La teneur en vinyl oxy-2 éthanol-1 est fortement diminuée et en pratique réduite à 100 - 150 ppm, bien que l'on puisse l'abaisser à seulement quelques ppm si la concentration des réactifs chimiques, la température et le temps de traitement sont judicieusement choisis. Une teneur résiduelle de 100 à 150 ppm en vinyl oxy-2 éthanol-1 est tolérable car la distillation du mélange réactionnel brut dans une colonne à distiller de 8 à 10 plateaux réels au plus, qui suit le traitement, permet ensuite d'amener la teneur à la valeur désirée, le traitement se poursuivant dans le bouilleur de la colonne. Cette distillation est par ailleurs indispensable pour séparer les monoalcanolamines, en particulier les N,N,diméthylaminoéthanol et N,N,diéthylaminoéthanol de leurs homologues supérieurs se formant au cours de la réaction de synthèse. Lorsque l'on applique le traitement de purification préalable, cette distillation permet en outre la séparation de l'excès de réactif chimique et des sous-produits apparus au cours du traitement d'élimination du vinyl oxy-2 éthanol-1.

- 5 -

La présente invention est illustrée par les exemples, la liste n'étant pas limitative.

EXEMPLE 1.

Une solution de diméthylaminoéthanol contenant
5 1 500 ppm de vinyl oxy-2 éthanol-1 chauffé à 200°C sous
5 bars de pression d'azote pendant 3 heures, ne présente,
après refroidissement, aucune modification de la teneur en
vinyl oxy-2 éthanol-1.

La distillation sous pression atmosphérique et sur
10 une colonne à garnissage métallique de 8 plateaux réels avec
un taux de reflux de 10 à 1, donne un distillat contenant
encore 75 ppm de vinyloxyéthanol en partant d'une solution
de N,N,diméthylaminoéthanol contenant 500 ppm de l'impureté.

EXEMPLE 2.

15 Dans un ballon de 250 cm³ surmonté d'un réfrigérant,
150 g de diméthylaminoéthanol contenant 540 ppm de vinyl
oxy-2 éthanol-1 sont chauffés à reflux à 135°C pendant 24
heures en présence de 0,2 % en poids de chlorure de sodium.
La teneur en vinyloxyéthanol reste inchangée, les faibles
20 variations observées étant dans les limites de la précision
de la méthode analytique.

EXEMPLES 3 à 5.

Aucune modification significative de la teneur en
vinyloxyéthanol n'est observée en opérant selon les condi-
25 tions de l'exemple 2 avec 0,3 % en poids de nitrate de
potassium ou 0,5 % en poids de sulfate de sodium par rapport
au diméthylaminoéthanol contenant 540 ppm de vinyloxyéthanol.

EXEMPLE 6.

Le traitement par 0,6 % en poids de permanganate de
30 potassium à 135°C sur la solution utilisée dans les exemples
3 à 5, s'avère négatif après 6 heures de chauffage à reflux.

EXEMPLES 7 à 12.

Dans l'appareillage utilisé pour les essais précédents, 200 g de N,N,diméthylaminoéthanol contenant de 350 à 650 ppm de vinyloxyéthanol sont traités à 135°C à pression atmosphérique. Les réactifs et les taux de conversion du vinyl oxy-2 éthanol-1 sont rassemblés dans le tableau suivant. La distillation sur une colonne à garnissage métallique de 8 plateaux réels avec un taux de reflux de 10 à 1, donne un distillat contenant moins de 10 ppm de vinyloxyéthanol (V.O.E.).

Exemple N°	Réactifs	Concentration réactifs (% masse)	Concentration V.O.E. avant traitement ppm	Taux de conversion V.O.E. %
7	Chlorure d'ammonium	0,35	500	76
8	Bromure d'ammonium	0,23	500	66
9	Iodure d'ammonium	0,35	640	74
10	Acide citrique	0,17	350	81,6
11	Acide oxalique	0,35	350	61,3
12	Acide p. toluène sulfonique	1	350	61,6

EXEMPLES 13 à 15.

En opérant selon les conditions des exemples précédents mais en présence d'eau, le tableau ci-dessous rassemble les taux de conversion du vinyl oxy-2 éthanol-1 après 8 heures de chauffage à 125°C. La distillation après traitement sur la colonne définie précédemment permet d'obtenir moins de 10 ppm de V.O.E. dans le distillat.

Exemple N°	Réactifs	Concen- tration réactif % masse	% H ₂ O	Teneur en V.O.E. avant trai- tement ppm	Taux de con- version du V.O.E. %
13	Chlorure d'ammonium	0,7	2,1	525	76,5
14	Acide citrique	0,7	0,7	620	83,7
15	Acide oxalique	0,35	0,35	620	74,1

EXEMPLE 16.

10 En opérant selon l'exemple 13 mais avec une durée de chauffage de 24 heures à 125°C, 88 % du vinyloxyéthanol sont transformés.

EXEMPLE 17.

15 En opérant selon l'exemple 13 avec une concentration en réactif de 4 % et 4 % d'eau, 99 % du vinyl oxy-2 éthanol-1 sont transformés après 24 heures de chauffage à 125°C.

EXEMPLE 18.

20 Dans un ballon de 5 litres, 4 kg de diméthylamino-éthanol sont traités à 120°C par 9 g de tétrachlorure de carbone. Après 10 heures, la teneur en vinyloxyéthanol passe de 300 ppm à 120 ppm. La distillation sur une colonne à garnissage métallique de 8 plateaux réels donne un distillat contenant moins de 10 ppm de vinyloxyéthanol.

EXEMPLE 19.

25 Le chauffage de 3 kg de diméthylaminoéthanol contenant 1 780 ppm de vinyl oxy-2 éthanol-1 avec 0,5 % en poids de tétrachlorure de carbone, à 110°C, permet d'obtenir une teneur de 50 ppm de vinyloxyéthanol, soit un taux de conver-
30 sion de 98 % après 18 heures de chauffage. La distillation

- 8 -

sur une colonne à garnissage métallique de 10 plateaux réels donne un distillat contenant moins de 10 ppm de vinyl-oxyéthanol.

EXEMPLES 20-21.

- 5 En opérant 6 heures à 130°C avec du bromoforme ou de l'iodoforme, les résultats suivants sont obtenus à partir de N,N,diméthylaminoéthanol contenant 640 ppm de vinyl oxy-2 éthanol-1.

Exemple N°	Réactifs	Concentration réactifs % masse	Taux de conversion
			du V.O.E. %
20	Bromoforme	0,6	91,6
21	Iodoforme	0,95	80

- 15 La distillation ultérieure sur une colonne à garnissage métallique de 8 plateaux réels donne un distillat contenant moins de 10 ppm de vinyloxyéthanol.

EXEMPLES 22 à 29.

- 20 Dans un ballon de 500 cm³, 200 g de N,N,diméthyl-aminoéthanol provenant du réacteur de synthèse et contenant 500 ppm de vinyloxyéthanol sont traités à 130°C pendant 6 heures. Les réactifs et les taux de conversion du vinyl-oxyéthanol sont rassemblés dans le tableau suivant. La distillation sur une colonne à garnissage de 8 plateaux réels donne un distillat contenant moins de 10 ppm de vinyloxy-éthanol.
- 25

Exemple N°	Réactifs	Concentration des réactifs % masse	Taux de conversion du V.O.E. %
5	22 Bromo-2 méthyl-2 propane	0,5	68
	23 Bromure d'acétyle	0,3	76,5
	24 Chlorure d'acétyle	0,4	74,6
	25 Chlorure de thionyle	0,3	91,5
	26 Anhydride acétique	0,6	75
10	27 Phosphate de triéthanolamine	1	66
	28 Chlorhydrate d'hydroxylamine	0,4	78
	29 Chlorhydrate de diméthylaminoéthanol	3	91,3

EXEMPLE 30.

En chauffant sous agitation pendant 5 heures à 120°C, 200 g de N,N,diméthylaminoéthanol contenant 500 ppm de vinyl oxy-2 éthanol-1, en présence de 18 g de chlorhydrate de diméthylaminoéthanol, 98,1 % de l'impureté sont transformés. La distillation ultérieure sur une colonne à garnissage métallique de 8 plateaux réels donne un distillat contenant moins de 10 ppm de vinyloxyéthanol.

EXEMPLE 31.

Par chauffage dans un autoclave de 10 l, 2 kg de N,N,diméthylaminoéthanol provenant du réacteur de synthèse, à la température de 200°C pendant 2 heures, en présence de 40 g de chlorure d'ammonium, la teneur en vinyloxyéthanol passe de 540 ppm à 130 ppm, la pression atteignant 6,5 bars dans l'autoclave au cours du chauffage. La distillation sur une colonne à 10 plateaux réels suivant ce traitement permet d'obtenir une teneur de 10 ppm de vinyloxyéthanol dans le N,N,diméthylaminoéthanol récupéré.

EXEMPLE 32.

En chauffant à reflux à 138-140°C dans un ballon pendant 6 heures, 200 g de N,N,diéthylaminoéthanol brut provenant du réacteur de synthèse, contenant 350 ppm de vinyl
5 oxy-2 éthanol-1, en présence de 3 g d'eau et de 7 g de chlorhydrate de N,N,diéthylaminoéthanol, la teneur en $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ dosé par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire, n'est plus que de 3 ppm après traitement. 99,1 % de la quantité d'impuretés ont été éliminés.

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

1. Procédé de purification des N,N,dialkylaminoéthanol
caractérisé par un traitement à chaud en présence d'un com-
posé choisi parmi les acides organiques, les sels d'ammo-
nium, les dérivés halogénés du carbone, les chlorhydrates
5 d'aminoalcool, les bromohydrates d'aminoalcool, les phos-
phates d'aminoalcool, les anhydrides et les halogénures
d'acides, suivi d'une distillation dans une colonne de 10
plateaux réels au plus.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
10 le traitement s'effectue à une température comprise entre
90 à 200°C.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caracté-
risé en ce que le traitement s'effectue sous une pression
comprise entre la pression atmosphérique et 10 bars.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caracté-
risé en ce que l'on utilise une concentration massique du
composé de 0,1 à 10 % calculée par rapport à la N,N,dialkyl-
aminoéthanol.