

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

②①

**N° 80 15880**

Se référant : au brevet d'invention n° 79 20650 du 14 août 1979.

⑤④

Procédé de préparation de la diméthyléthylamine.

⑤①

Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 87/08.

②②

Date de dépôt ..... 18 juillet 1980.

③③ ③② ③①

Priorité revendiquée :

④①

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 22-1-1982.

⑦①

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

⑦②

Invention de : Bernard Cheminal, Paul Kiener et Aimé Taversaz.

⑦③

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④

Mandataire : Nicole Bernard, PCUK  
Tour Manhattan Cedex 21,  
92087 Paris-La Défense 2.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Dans sa demande de brevet français 79 20650, la demanderesse a décrit un procédé de préparation de la diméthyléthylamine consistant à faire réagir en continu l'éthanol à l'état gazeux sur la diméthylamine en présence d'hydrogène et de catalyseurs constitués de cuivre, d'oxyde de cuivre, d'oxyde de chrome et éventuellement d'oxyde de baryum.

Poursuivant ses travaux dans ce domaine, la demanderesse a mis au point des catalyseurs qui permettent d'obtenir des rendements encore plus favorables par rapport aux réactifs engagés. Il s'agit de catalyseurs contenant, outre les produits énumérés ci-dessus, de l'oxyde de magnésium et de l'oxyde de zinc en quantités importantes.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple illustre l'influence de la nature du catalyseur sur les résultats. L'essai a été effectué dans un réacteur identique à celui de l'exemple 1 du brevet principal, en présence de 2 litres d'un catalyseur préparé de la façon suivante :

25

A une suspension constituée de 1 751 g de carbonate basique de cuivre  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dans deux litres d'eau, on ajoute progressivement et sous agitation, pendant une demi-heure environ, une solution d'anhydride chromique (1 659 g dissous dans 3 litres d'eau) et une solution aqueuse d'ammoniacale à 28 % en poids (1 587 ml) en ajustant le pH de précipitation vers 7 ; on ajoute ensuite 512,3 g de nitrate de baryum  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

35

Il se forme un précipité de chromates basiques com-

plexes de cuivre et de baryum.

A ce précipité on ajoute 14,5 g de magnésie MgO et 185,5 g d'oxyde de zinc ZnO.

5

On évapore cette suspension de manière à obtenir une pâte homogène que l'on sèche à 140°C. On la porte ensuite à 270°C pendant une demi-heure puis à 350°C pendant un quart d'heure.

10

On obtient 2,5 à 3 kg de poudre avec laquelle on forme une pâte par addition de 2 litres d'eau environ en malaxant pendant une demi-heure. On rajoute alors 3 % de LUVISKOL K 90, marque déposée de BASF, et l'on malaxe à nouveau pendant un quart d'heure. On sèche à 130-140°C au four.

15

Après broyage et tamisage, on pastille après addition de 2 % de graphite. Les comprimés obtenus sont calcinés pendant 2 heures à 300°C et prêts à l'emploi.

20

La composition pondérale avant réduction est la suivante :

25

- oxyde de cuivre	: 41,65 %
- sesquioxyde de chrome	: 41,65 %
- oxyde de baryum	: 10,00 %
- oxyde de magnésium	: 0,50 %
- oxyde de zinc	: 6,20 %

30

On a donc les rapports atomiques suivants :

$$\begin{aligned} - \left( \frac{\text{Cu}}{\text{Cr}} \right) &= 0,95 \\ - \left( \frac{\text{Ba}}{\text{Cu}} \right) &= 0,116 \end{aligned}$$

$$- \left( \frac{Mg}{Cu} \right) = 0,023$$

$$- \left( \frac{Zn}{Cu} \right) = 0,144$$

5 Les conditions opératoires sont les suivantes :

- température du bain : 200°C
- pression absolue : 8 bars
- débit de diméthylamine : 642 g/h (14,25 moles/h)
- 10 - débit d'éthanol (à 6,4 % d'eau) calculé en  
éthanol pur : 2 075 g/h (45,04 moles/h)
- débit d'hydrogène : 5 040 Nl/h (225 moles/h)

15 L'opération a donc lieu avec les rapports molaires  
suivants :

$$\frac{\text{diméthylamine}}{\text{éthanol}} = 0,32$$

$$\frac{\text{hydrogène}}{\text{éthanol}} = 5$$

20

Voici les résultats obtenus :

- taux de conversion de la diméthylamine : 100 %
- rendement en diméthyléthylamine par rapport à la diméthyl-
- 25 amine engagée : 97,5 %

Les pourcentages pondéraux des sous-produits rappor-  
tés à la diméthyléthylamine fabriquée sont les suivants :

- 30 - triméthylamine : 1,2 %
- méthyl-diéthylamine : 1,1 %
- triéthylamine : 0,1 %
- méthanol : 0,1 %

35 EXEMPLE 2

L'essai a été effectué dans un réacteur identique à celui de l'exemple 1 du brevet principal, en présence de 2 litres d'un catalyseur préparé de la manière suivante :

5 On prépare les 2 solutions suivantes :

A Solution cuivrique

eau : 2 610 ml

10 ( ammoniacale à 30 % en poids : 6 268 ml  
)  
( carbonate basique de cuivre : 2 610 g  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

B Solution chromique

15 ( anhydride chromique ( $\text{CrO}_3$ ) : 474 g  
)  
( oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) : 90 g  
) eau : 474 g

On place dans un malaxeur :

20

- la solution A additionnée du quart de la solution B.

On ajoute peu à peu 1 050 g d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ .

25 Lorsque le mélange est homogène, on ajoute le reste de la solution B.

La pâte obtenue est séchée à  $140^\circ\text{C}$  pendant 12 heures puis portée pendant 1/2 heure à  $270^\circ\text{C}$  et 2 heures à  $330^\circ\text{C}$ .

30

Après broyage, la poudre ainsi obtenue est mise sous forme de pâte avec 3 % de LUVISKOL K 90 (marque déposée de BASF) et une quantité d'eau suffisante pour obtenir des granulés secs. Après malaxage, séchage et tamisage, les granulés  
35 sont pastillés avec 2 % de graphite.

La composition pondérale de cette formule catalytique après réduction est la suivante :

- cuivre : 50 %
- oxyde de magnésium : 3 %
- sesquioxyde de chrome : 12 %
- oxyde de zinc : 35 %

ce qui correspond aux rapports atomiques suivants :

- $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cr}}\right) = 5$
- $\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Cu}}\right) = 0,094$
- $\left(\frac{\text{Zn}}{\text{Cu}}\right) = 0,546$

Les conditions opératoires sont très voisines de celles de l'exemple 1 :

- température du bain : 200°C
- pression absolue : 8 bars
- débit de diméthylamine : 635 g/h (14,09 moles/h)
- débit d'éthanol (pur) : 2 072 g/h (44,98 moles/h)
- débit d'hydrogène : 5 040 Nl/h (225 moles/h)

c'est-à-dire les rapports molaires suivants :

- $\frac{\text{diméthylamine}}{\text{éthanol}} = 0,31$
- $\frac{\text{hydrogène}}{\text{éthanol}} = 5$

Voici les résultats obtenus :

- taux de conversion de la diméthylamine : 93,6 %

- rendement en diméthyléthylamine par rapport à la diméthylamine transformée : 97,6 %

Les pourcentages pondéraux des sous-produits rapportés à la diméthyléthylamine fabriquée sont les suivants :

- triméthylamine : 0,9 %
- méthyl-diéthylamine : 1,0 %
- méthyléthylamine : 0,2 %
- triéthylamine : 0,2 %
- méthanol : 0,2 %

### EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la possibilité de réduire l'excès d'éthanol par rapport à la diméthylamine engagée. L'essai a été effectué dans un réacteur identique à celui de l'exemple 1 du brevet principal, en présence de 2 litres du catalyseur décrit dans l'exemple 2.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- température du bain : 200°C
- pression absolue : 8 bars
- débit de diméthylamine : 344 g/h (7,64 moles/h)
- débit d'éthanol pur : 693 g/h (15,03 moles/h)
- débit d'hydrogène : 3 651 Nl/h (163 moles/h)

c'est-à-dire les rapports molaires suivants :

$$\frac{\text{diméthylamine}}{\text{éthanol}} = 0,51$$

$$\frac{\text{hydrogène}}{\text{éthanol}} = 10,8$$

Voici les résultats obtenus :

- taux de conversion de la diméthylamine : 100 %
- rendement en diméthyléthylamine par rapport à la diméthylamine engagée : 97,1 %
- taux de conversion de l'éthanol théoriquement transformable : 103,9 %
- rendement en diméthyléthylamine par rapport à l'éthanol transformé : 97,0 %

Les pourcentages pondéraux des sous-produits rapportés à la diméthyléthylamine fabriquées sont les suivants :

- triméthylamine : 1,5 %
- méthyldiéthylamine : 1,3 %
- triéthylamine : 0,1 %
- méthanol : 0,1 %



REVENDICATIONS

Procédé de préparation de la diméthyléthylamine par réaction d'éthanol avec de la diméthylamine en présence de catalyseurs d'hydrogénation-déshydrogénation, caractérisé en ce que l'éthanol gazeux réagit en présence de catalyseurs à  
5 base de cuivre, d'oxydes de chrome, de zinc, de magnésium et éventuellement d'oxyde de baryum, à des pressions comprises entre 1 et 15 bars absolus et à des températures comprises entre 180 et 240°C, avec un mélange gazeux d'hydrogène et de diméthylamine, le rapport molaire diméthylamine/éthanol étant  
10 compris entre 0,25 et 0,60 et le rapport molaire hydrogène/éthanol étant compris entre 3 et 10.