

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'AMINES SECONDAIRES ET/OU TERTIAIRES EN PRÉ-
SENCE D'UN CATALYSEUR AU CUIVRE DOPE AU MANGANÈSE.

②② Date de dépôt : 21.12.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA France SA* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 20.06.25 Bulletin 25/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : *RUPPIN Christophe*.

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société Anonyme*.

⑦④ Mandataire(s) :



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'AMINES SECONDAIRES ET/OU TERTIAIRES EN PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR AU CUIVRE DOPÉ AU MANGANÈSE

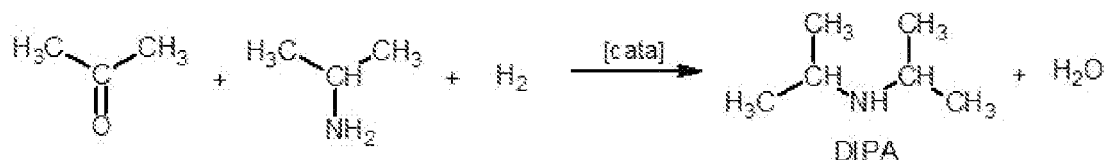
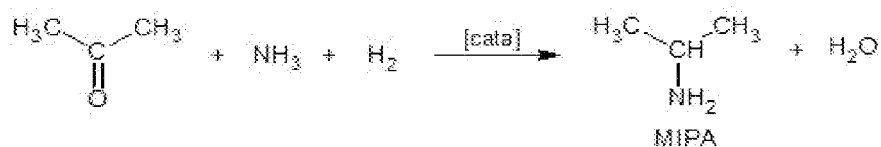
- [0001] La présente invention concerne un procédé de synthèse d'amines secondaires et/ou tertiaires par réaction en phase gazeuse d'un alcool primaire ou secondaire et/ou d'une cétone avec l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire, en présence d'un catalyseur comprenant du cuivre en tant que métal catalytiquement actif, dopé par du manganèse.
- [0002] La présente invention concerne également l'utilisation d'un tel catalyseur pour la synthèse d'amines secondaires et/ou tertiaires.
- [0003] Les amines, et notamment les alkylamines, sont des composés organiques d'applications industrielles très diversifiées. Ces composés sont utilisés notamment comme agents de neutralisation, inhibiteurs de corrosion, catalyseurs de polymérisation et/ou de réticulation, et surtout comme intermédiaires de synthèse en pharmacie, en agrochimie, en électronique et dans la détergence.
- [0004] On peut citer comme exemples de tels composés :
- [0005] - la diisopropylamine (DIPA), amine secondaire, qui est le principal précurseur de synthèse de la N-éthyl-diisopropylamine (base d'Hünig), utilisée comme piège d'acide en synthèse de principes actifs pharmaceutiques ou agrochimiques. La DIPA permet aussi l'accès au diisopropylaminosilane (DIPAS) et autres dérivés aminosilanes volatils, précurseurs de choix pour le dépôt contrôlé de films d'oxyde de silicium ou de nitrure de silicium dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs ;
- [0006] - la N-éthylméthylamine (EMA) qui intervient dans la fabrication de molécules actives pharmaceutiques destinées au traitement des maladies de dégénérescence du système nerveux ainsi que dans la synthèse de sels métalliques, comme par exemple les tétrakis(éthylméthylamino)-hafnium ou -zirconium, précurseurs volatils de choix pour la réalisation de dépôts de films métalliques par CVD (Chemical Vapor Deposition) ou ALD (Atomic Layer Deposition) dans la fabrication de semi-conducteurs ; et
- [0007] - la N,N-diméthyléthylamine (DMEA) et la N,N-diméthylisopropylamine (DMIPA) qui sont des amines tertiaires utilisées comme catalyseurs de polymérisation de résines polyuréthanes pour la fabrication de moules de fonderie selon le procédé dit « boîte froide ».
- [0008] La préparation d'amines secondaires et/ou tertiaires par amination d'alcools et/ou de cétones avec l'ammoniac ou des amines primaires ou secondaires en présence

d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation/déshydrogénation est largement connue (Amines, Aliphatic, § 3.1 et 3.2, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2015, Wiley Online Library). En fonction de la nature des matières premières et/ou du type de catalyseur, la préparation se déroule en phase liquide ou en phase gazeuse.

[0009] Comme exemple de synthèse, on peut citer la diisopropylamine (DIPA) qui est classiquement obtenue comme sous-produit dans les procédés de fabrication de la mono-isopropylamine (MIPA) par amination catalytique de l'acétone et/ou de l'isopropanol avec l'ammoniac.

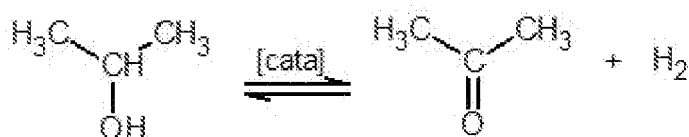
[0010] A partir de l'acétone, la synthèse est opérée suivant le schéma réactionnel ci-dessous :

[0011] [Chem.1]



[0012] A partir de l'isopropanol, les réactions sont analogues après déshydrogénation préalable et *in situ* de l'isopropanol en acétone :

[0013] [Chem.2]



[0014] Cette synthèse est opérée le plus souvent en continu via des procédés en phase gaz ou en phase liquide qui conduisent à la production majoritaire voire quasi exclusive de la MIPA dont la principale application mondiale demeure le sel de glyphosate.

[0015] Pour obtenir sélectivement la DIPA, celle-ci peut être directement produite à partir de la MIPA et de l'acétone comme réactifs de départ ; ou bien on réalise généralement la dismutation en continu de la MIPA à haute température au travers d'un lit fixe d'un catalyseur ou d'une zéolite, suivant le schéma suivant :

[0016] [Chem.3]

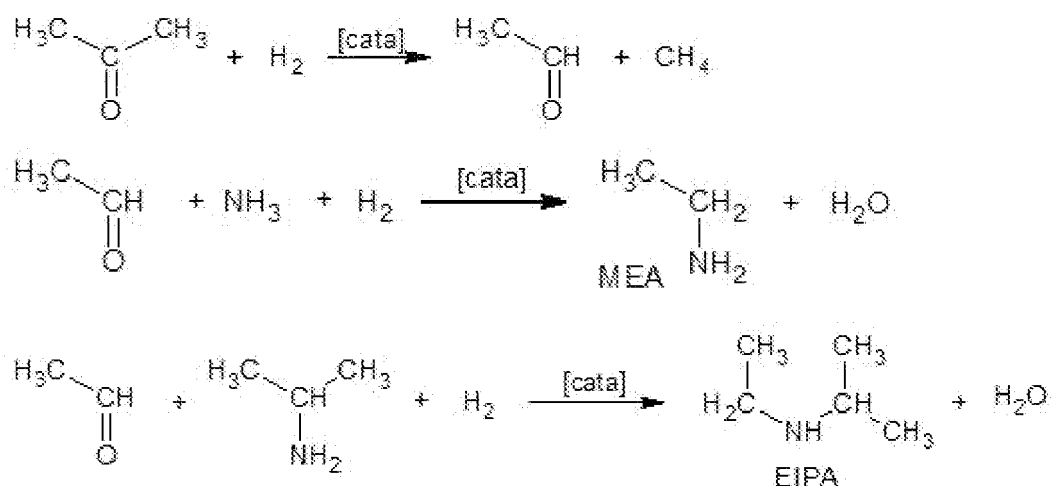


[0017] On voit donc que les synthèses les plus sélectives de la DIPA, et des amines se-

condaires en général, consistent à effectuer l'amination de l'acétone (aldéhyde ou cétone de façon plus générale) ou de l'isopropanol (alcool de façon plus générale) avec des amines primaires (la MIPA dans le cas de la DIPA) ou bien à réaliser la dismutation de ces dernières. Ces deux techniques nécessitent donc la fabrication préalable d'amines primaires en tant que produits principaux, suivie d'une transformation en amines secondaires.

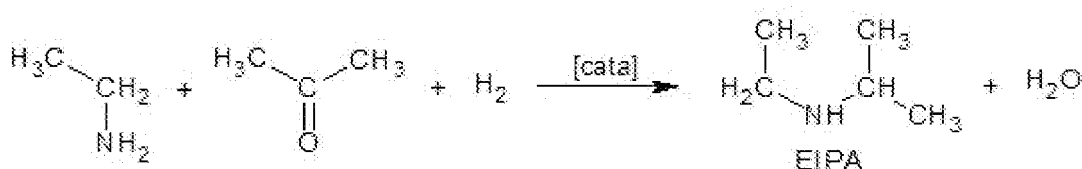
- [0018] Il existe donc un besoin pour un procédé de synthèse d'amines secondaires et/ou tertiaires en tant que produits principaux (et non plus en tant que sous-produits), notamment à partir de cétone et/ou d'alcool et d'ammoniac pour la synthèse d'amines secondaires.
- [0019] Il existe un besoin pour un procédé de synthèse d'amines secondaires et/ou tertiaires qui soit facile à mettre en œuvre et qui soit viable industriellement.
- [0020] De plus, dans les cas où les cétones (notamment l'acétone) sont moins chères que les alcools correspondants (notamment l'isopropanol), on préfère partir des cétones comme matières premières.
- [0021] Or, l'amination réductrice des cétones avec l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire est un processus beaucoup plus exothermique que celui de l'amination réductrice des alcools. Lorsque la réaction d'amination d'une cétone est effectuée en continu au travers d'un lit fixe catalytique, cette forte exothermie génère une augmentation de température importante au cœur des grains du catalyseur provoquant la formation de réactions secondaires et donc une perte de sélectivité ; ou bien nécessite d'opérer avec un plus faible débit volumique de cétone par volume unitaire de catalyseur (VVH ou LHSV), et donc avec une perte de productivité par rapport au même procédé exploité à partir d'alcool. Cette température plus élevée peut avoir également un impact négatif sur le vieillissement et donc la durée de vie du catalyseur.
- [0022] Ainsi, une température élevée et/ou un excès important de réactif azoté peuvent être responsables de la formation d'impuretés aminées non désirables. Parmi les impuretés formées, on peut noter celles issues de réactions secondaires de transamination ou de dismutation qui donnent lieu à la formation d'amines non souhaitées.
- [0023] Par exemple et de façon non exhaustive, dans le cas de la DIPA, la dégradation de l'acétone en acétaldéhyde conduit notamment à la formation de monoéthylamine (MEA) et de N-éthylisopropylamine (EIPA) selon le schéma suivant :

[0024] [Chem.4]



[0025] et/ou

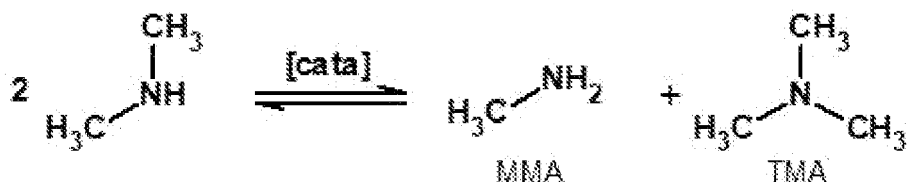
[0026] [Chem.5]



[0027] De plus, l'autocondensation parasite de l'acétone conduit à la formation de méthyl isobutyl cétone (MIBK) qui par amination réductrice avec l'ammoniac et avec la monoisopropylamine conduit respectivement à la formation secondaire de 1,3-diméthylbutylamine (1,3-DMBA) et de N-(1,3-diméthylbutyl)isopropylamine (DMBIPA).

[0028] De même, dans le cas de l'emploi de la diméthylamine (DMA) pour la fabrication d'amines tertiaires de type diméthylalkylamines telles que la DMEA, la DMIPA ou la DMPA, la DMA peut être partiellement dismutée en triméthylamine (TMA) et en monométhylamine (MMA), selon la réaction suivante :

[0029] [Chem.6]



[0030] La MMA peut aussi réagir avec l'alcool ou la cétone pour former des amines secondaires difficiles à séparer des amines recherchées.

[0031] Dans le cas de l'emploi de la MMA pour la fabrication d'amines secondaires de type alkylméthylamines telles que la N-éthylméthylamine (EMA) ou la N-isopropylméthylamine, la MMA peut être partiellement dismutée en diméthylamine

(DMA) et en ammoniac, selon la réaction :

[0032] [Chem.7]



[0033] Dans le cas de la fabrication de l'EMA à partir d'éthanol, la DMA sous-produite peut alors réagir avec l'éthanol pour former de la DMEA de point d'ébullition très proche de celui de l'EMA (36,5 vs 32,6 °C) rendant ainsi la purification de l'EMA très complexe pour atteindre les spécifications exigées, notamment pour les applications en électronique. L'ammoniac peut également réagir avec l'éthanol pour conduire à la sous-production de mono-, di- et/ou tri-éthylamines.

[0034] On voit donc que les réactions d'amination actuelles donnent lieu à la formation d'impuretés aminées nombreuses. Ces dernières rendent particulièrement difficiles l'obtention d'amines secondaires et/ou tertiaires de pureté satisfaisante, voire de haute pureté.

[0035] Il existe donc également un besoin pour un procédé de synthèse d'amines secondaires et/ou tertiaires qui soit sélectif en amines secondaires ou tertiaires voulues, et notamment qui limite ou empêche la formation d'impuretés aminées.

[0036] La présente invention a pour objectif de fournir un procédé de synthèse d'amines secondaires et/ou tertiaires simple et industriellement viable.

[0037] La présente invention a également pour objectif de fournir un procédé de synthèse d'amines secondaires et/ou tertiaires en phase gazeuse facile à mettre en œuvre.

[0038] Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé sélectif de synthèse d'amines secondaires ou tertiaires, de préférence d'amines secondaires.

[0039] La présente invention a pour objectif de fournir un catalyseur d'amination qui permette d'obtenir une sélectivité satisfaisante, voire élevée, en amines secondaires ou tertiaires.

[0040] La présente invention a pour objectif de fournir un catalyseur d'amination limitant, voire évitant, les réactions de transamination ou de dismutation d'amines et ainsi la formation d'impuretés aminées.

[0041] La présente invention répond en tout ou partie aux objectifs ci-dessus.

[0042] Le présent inventeur a découvert un nouveau procédé de préparation d'amines utilisant un catalyseur permettant d'obtenir une conversion et/ou une sélectivité satisfaisante(s) voire élevée(s) ou améliorée(s) en amines secondaires et/ou tertiaires. Le nouveau catalyseur limite voire évite la formation d'impuretés aminées, notamment celles formées par transamination ou dismutation d'amines. La réaction ainsi catalysée est améliorée et facile à mettre en œuvre. Les amines secondaires et/ou tertiaires

formées selon l'invention peuvent être purifiées plus facilement.

- [0043] Le présent inventeur a également découvert de façon surprenante un procédé de synthèse d'amines secondaires hautement sélectif, en particulier lorsque le catalyseur selon l'invention est utilisé et que les amines primaires et/ou tertiaires co-produites sont recyclées au niveau de l'étape d'amination. Un tel procédé permet notamment d'atteindre une sélectivité en amines secondaires supérieure à 90%.
- [0044] En particulier, le procédé selon l'invention permet la synthèse sélective d'amines secondaires directement à partir d'alcool et/ou de cétone et d'ammoniac.
- [0045] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation d'amines secondaires et/ou tertiaires comprenant une étape d'amination, ladite étape d'amination étant réalisée par réaction d'un alcool primaire ou secondaire et/ou d'une cétone avec de l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire, en phase gaz et en présence d'un catalyseur et d'hydrogène ;
- [0046] ledit catalyseur comprenant du cuivre dopé (ou promu) par du manganèse, et la quantité de manganèse étant comprise entre 1% et 10% en poids, par rapport au poids total du catalyseur.
- [0047] La présente invention concerne également l'utilisation d'un catalyseur comprenant du cuivre dopé par du manganèse, le manganèse étant présent en une quantité comprise entre 1% et 10% en poids par rapport au poids total du catalyseur, pour la préparation d'amines secondaires et/ou tertiaires.

Définitions

- [0048] Selon la présente invention, on entend par « *catalyseur* », la composition catalytique comprenant les métaux actifs et les dopants (notamment le cuivre et le manganèse, quelle que soit leur forme, oxydée ou non) ainsi que le support et d'éventuels additifs. Les pourcentages en poids mentionnés ci-dessous correspondent au catalyseur avant pré-activation ou activation éventuelle.
- [0049] Il est entendu que dans le catalyseur selon l'invention, le cuivre est le métal actif et que le manganèse est un dopant. On entend par « *dopant* » (également appelé « *promoteur* ») une substance chimique ou une composition de substances chimiques pouvant modifier, notamment améliorer, l'activité catalytique d'un catalyseur. Par exemple, on entend par « dopant », une substance chimique ou une composition de substances chimiques permettant d'améliorer la conversion et/ou la sélectivité de la réaction catalysée par rapport au catalyseur sans dopant.
- [0050] On entend par « *réactif azoté* » l'ammoniac, les amines primaires ou secondaires utilisés comme réactifs dans la réaction d'amination telle que selon l'invention.
- [0051] On entend par « *sélectivité* », S_A ou la sélectivité en amine (A) produite par rapport aux réactifs convertis calculée selon l'équation suivante :
- [0052]
$$S_A = 100 \times (Z_{\text{réactif}}/Z_{\text{amine}}) \times (\text{nombre de moles d'amine souhaitée formées} / \text{nombre de$$

moles de réactif converties),

[0053] avec Z_{amine} étant le coefficient stœchiométrique de l'amine et $Z_{\text{réactif}}$ étant le coefficient stœchiométrique du réactif. De préférence, le réactif servant au calcul ci-dessus est le réactif limitant.

[0054] En particulier, le procédé selon l'invention permet d'obtenir une sélectivité en amines secondaires supérieure ou égale à 50%, par exemple comprise entre 50% et 90%, de préférence entre 70% et 90%.

[0055] En particulier, le procédé selon l'invention permet d'obtenir une sélectivité en amines tertiaires comprise entre 90% et 100%, de préférence entre 90% et 99%.

[0056] On entend notamment par « *impureté aminée* », toute amine primaire, secondaire ou tertiaire non voulue et obtenue suite à une réaction parasite de transamination ou de dismutation ou suite à une autocondensation de la cétone. On cherche notamment à limiter, voire à éviter, la formation de ces impuretés.

Catalyseur selon l'invention

[0057] Le catalyseur selon l'invention comprend du cuivre dopé par du manganèse, la quantité de manganèse étant comprise entre 1% et 10% en poids, par rapport au poids total du catalyseur.

[0058] De préférence, la quantité de cuivre dans le catalyseur est inférieure ou égale à 60% en poids, par rapport au poids total du catalyseur. En particulier, la quantité de cuivre est comprise entre 15% et 60% en poids, par rapport au poids total du catalyseur. La quantité de cuivre est notamment comprise entre 20% et 60% en poids, de préférence entre 35% et 50% en poids, plus préférentiellement entre 40% et 50% en poids, par exemple entre 44% et 48% en poids, par rapport au poids total du catalyseur. Le cuivre peut être présent sous forme d'oxyde(s) de cuivre, de préférence sous forme CuO .

[0059] De préférence, la quantité de manganèse est comprise entre 4% et 10% en poids, plus préférentiellement entre 4% et 8% en poids, par rapport au poids total du catalyseur. Le manganèse peut être présent sous forme d'oxyde(s), de préférence sous forme de dioxyde de manganèse (MnO_2) ou de Mn_3O_4 .

[0060] Le catalyseur peut également comprendre un support choisi parmi le groupe constitué de : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), le dioxyde de titane, la zircone, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, de préférence l'alumine et/ou la silice.

[0061] En particulier, le catalyseur comprend :

- entre 20% et 60% en poids, de préférence entre 35% et 50%, par exemple entre 40% et 50% en poids de cuivre, par rapport au poids total du catalyseur ;
- entre 1% et 10% en poids, de préférence entre 4% et 10%, par exemple entre 4% et 8% en poids de manganèse, par rapport au poids total du catalyseur ; et
- de l'alumine.

[0062] De préférence, ledit catalyseur comprend du cuivre sous forme CuO et du manganèse sous forme MnO_2 et/ou sous forme Mn_3O_4 . Le cuivre et le manganèse sont notamment présents sous forme d'oxyde(s) avant activation du catalyseur. De préférence, ledit catalyseur est constitué essentiellement, voire est constitué, de cuivre sous forme oxydée, de manganèse sous forme oxydée, d'un support tel que l'alumine ou la silice et d'éventuels additifs.

[0063] Plus particulièrement, le catalyseur comprend:

- entre 25% et 75% en poids, de préférence entre 40% et 65%, en poids d'oxyde de cuivre (exprimé en CuO), par rapport au poids total du catalyseur ; et
- entre 1% et 20 % en poids, de préférence entre 5% et 15% en poids d'oxydes de manganèse (exprimé en MnO_2), par rapport au poids total du catalyseur.

[0064] De préférence, le catalyseur ne comprend pas d'autre métal actif que le cuivre (i.e. que ce soit sous la forme élémentaire ou sous la forme d'un composé organique ou inorganique, par exemple un oxyde métallique). De préférence, le catalyseur ne comprend pas d'autre dopant que le manganèse (i.e. que ce soit sous la forme élémentaire ou sous la forme d'un composé organique ou inorganique, par exemple un oxyde métallique). En particulier, ledit catalyseur ne comprend pas de chrome et/ou de nickel.

[0065] Selon un autre mode de réalisation, d'autres composés métalliques peuvent être compris dans le catalyseur. A titre d'exemples non limitatifs de tels composés, on peut citer le molybdène, le tungstène, le chrome, le vanadium et le magnésium. Ils peuvent être sous forme oxydée, par exemple sous forme MoO_2 , WO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 et MgO .

[0066] Le catalyseur peut également comprendre d'autres additifs tels que des stabilisants et/ou des auxiliaires de mise en forme tels que le graphite, qui sont usuels dans le domaine des catalyseurs. Généralement, ces composés sont compris en quantité comprise entre 1% et 15% en poids, par rapport au poids total du catalyseur.

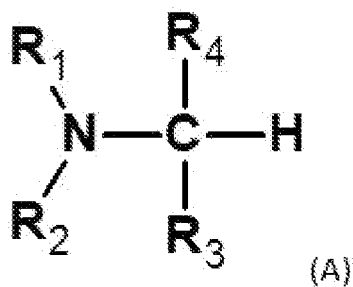
[0067] Le catalyseur est préférentiellement utilisé sous forme de pastilles d'un diamètre compris entre 3 et 6 mm et d'une longueur comprise entre 3 et 6 mm.

[0068] On peut par exemple citer le catalyseur HySat® 200 tab 4.8X4.8 de Clariant®.

Procédé selon l'invention

[0069] Le procédé selon l'invention permet notamment de former des alkylamines secondaires et/ou tertiaires. De préférence, l'amine formée est de formule générale suivante (A) :

[0070] [Chem.8]



[0071] R_1 représente un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitué (de préférence par un radical aryle tel qu'un phényle) ;

[0072] R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitué (de préférence par un radical aryle tel qu'un phényle) ;

[0073] ou bien

[0074] R_1 et R_2 forment ensemble et avec l'atome d'azote qui les porte, un radical cyclique, saturé ou partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène et l'azote ; ledit cycle pouvant comporter un nombre de sommets compris entre 3 et 9, de préférence 5 ou 6 sommets ;

[0075] R_3 représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, aromatique ou non, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone et éventuellement substituée (de préférence par un radical aryle tel qu'un phényle) ;

[0076] R_4 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, aromatique ou non, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone et éventuellement substituée (de préférence par un radical aryle tel qu'un phényle) ;

[0077] ou bien

[0078] R_3 et R_4 forment ensemble et avec l'atome de carbone qui les porte, un radical cyclique, saturé ou partiellement insaturé, éventuellement substitué et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène et l'azote ; ledit cycle comprenant un nombre de sommets compris entre 3 et 9, de préférence 5 ou 6 sommets.

[0079] R_1 et/ou R_2 lorsqu'ils sont représentés par un radical alkyle tel que défini ci-dessus

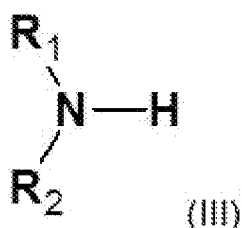
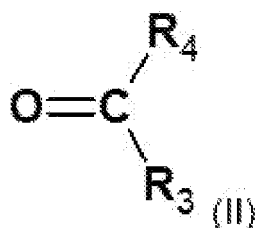
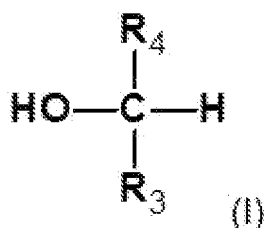
peuvent être substitué(s) par un ou plusieurs groupement(s) aryle(s) contenant entre 6 et 10 atomes de carbone, de préférence un phényle.

- [0080] R_3 et/ou R_4 lorsqu'ils sont représentés par un radical alkyle tel que défini ci-dessus peuvent être substitué(s) par un ou plusieurs groupement(s) aryle(s) contenant entre 6 et 10 atomes de carbone, de préférence un phényle.
- [0081] R_3 et R_4 quand ils forment ensemble et avec l'atome de carbone qui les porte, un radical cyclique, saturé ou partiellement insaturé, peuvent être substitués par un ou plusieurs groupement(s) alkyle(s) comprenant entre 1 et 10 atomes de carbone, de préférence par un ou plusieurs groupement(s) méthyle(s).
- [0082] En particulier, R_1 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone ;
- [0083] R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone ;
- [0084] R_3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone ; et
- [0085] R_4 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0086] De préférence R_2 et/ou R_4 est un atome d'hydrogène.
- [0087] En particulier, l'amine formée est choisie parmi le groupe constitué de :
- [0088] la diisopropylamine (DIPA), la di-n-propylamine (DPA), la N-éthylméthylamine (EMA), la N-isopropylméthylamine, la N-éthylpropylamine, la N-éthylisopropylamine, la N-éthylbutylamine, la N-méthylcyclohexylamine, la N-éthylcyclohexylamine, la N-éthylbenzylamine, la N,N-diméthyléthylamine (DMEA), la N,N-diméthylisopropylamine (DMIPA), la N,N-diméthylpropylamine (DMPA), la N,N-diméthylbutylamine, la N,N-diéthylméthylamine (DEMA), la triéthylamine (TEA) et la di-sec-butylamine (DB2A).
- [0089] Plus particulièrement, l'amine formée est choisie parmi le groupe constituée de la DIPA, de la DMEA, de la DMIPA et de l'EMA ; encore plus préférentiellement la DIPA et l'EMA.
- [0090] Ladite étape d'amination peut notamment correspondre à l'une ou plusieurs des réactions suivantes :
- la réaction de l'ammoniac avec un alcool primaire ou secondaire et/ou une cétone pour former des amines primaire, secondaire et tertiaire, de préférence majoritairement une amine secondaire ;

- la réaction d'une amine primaire avec un alcool primaire ou secondaire et/ou une cétone pour former des amines secondaire et tertiaire, de préférence majoritairement une amine secondaire ; ou
- la réaction d'une amine secondaire avec un alcool primaire ou secondaire et/ou une cétone pour former une amine tertiaire.

[0091] En particulier, dans le cadre de la présente invention, on souhaite former des amines secondaires et/ou tertiaires, de préférence des amines secondaires.

[0092] On utilise notamment un alcool de formule (I) et/ou une cétone de formule (II) avec l'ammoniac ou une amine de formule (III) :



[0093] dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis précédemment,

[0094] avec R_4 différent de l'atome d'hydrogène pour la cétone de formule (II).

[0095] Parmi **les alcools** de formule (I), on peut citer les suivants : éthanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, 2-butanol, n-pentanol, n-hexanol, méthyl isobutyl carbinol, n-heptanol, 2-éthylhexanol, n-octanol, diisobutylcarbinol, cyclohexanol, alcool benzylique, 2-phényléthanol et 3,3,5-triméthylcyclohexanol.

[0096] Parmi **les cétones** de formule (II), on peut citer les suivantes : acétone, méthyléthylcétone (MEK), méthylpropylcétone, méthylisopropylcétone, diéthylcétone, méthylisobutylcétone (MIBK), diisobutylcétone, cyclobutanone, cyclopentanone, cyclohexanone, acétophénone, isophorone et 3,3,5-triméthylcyclohexanone.

- [0097] Il est entendu que, dans les conditions opératoires de l'étape d'amination, les alcools se déshydratent pour former des cétones avant de réagir avec l'hydrogène et le réactif azoté.
- [0098] Outre l'ammoniac, les réactifs aminés de formule (III) préférés sont les suivants : méthylamine, diméthylamine, éthylamine, diéthylamine, n-propylamine, di-n-propylamine, isopropylamine, diisopropylamine, n-butylamine, di-n-butylamine, iso-butylamine, 2-butylamine, pyrrolidine, pipéridine, morpholine, cyclohexylamine, benzylamine et 2-phényléthylamine.
- [0099] Des exemples d'amines secondaires ou tertiaires pouvant ainsi être préparées de façon préférée selon le procédé de l'invention sont :
- [0100] - la diisopropylamine (DIPA) à partir d'acétone et/ou d'isopropanol et d'ammoniac,
- [0101] - la di-n-propylamine (DPA) à partir de propanol et d'ammoniac,
- [0102] - la di-sec-butylamine à partir de méthyléthylcétone et/ou de 2-butanol avec l'ammoniac,
- [0103] - la N-éthylméthylamine (EMA) à partir d'éthanol et de monométhylamine (MMA),
- [0104] - la N-isopropylméthylamine à partir d'acétone et/ou d'isopropanol et de (MMA),
- [0105] - la N-éthylpropylamine à partir de n-propanol et de monoéthylamine ou bien à partir d'éthanol et de n-propylamine,
- [0106] - la N-éthylisopropylamine à partir d'éthanol et d'isopropylamine ou bien à partir d'acétone et/ou d'isopropanol et de monoéthylamine,
- [0107] - la N-éthylbutylamine à partir de n-butanol et de monoéthylamine ou à partir d'éthanol et de n-butylamine,
- [0108] - la N-méthylcyclohexylamine à partir de cyclohexanol et/ou cyclohexanone et de MMA,
- [0109] - la N-éthylcyclohexylamine à partir de cyclohexanol et/ou cyclohexanone et de monoéthylamine ou bien à partir d'éthanol et de cyclohexylamine,
- [0110] - la N-éthylbenzylamine à partir d'alcool benzylique et de monoéthylamine ou bien à partir d'éthanol et de benzylamine,
- [0111] - la N,N-diméthyléthylamine (DMEA) à partir d'éthanol et de diméthylamine (DMA),
- [0112] - la N,N-diméthylisopropylamine (DMIPA) à partir d'acétone et/ou d'isopropanol et de DMA,
- [0113] - la N,N-diméthylpropylamine (DMPA) à partir de n-propanol et de DMA,
- [0114] - la N,N-diméthylbutylamine à partir de n-butanol et de DMA,
- [0115] - la N,N-diéthylméthylamine (DEMA) à partir d'éthanol et de DMA.
- [0116] L'étape d'amination selon l'invention permet de former des amines secondaires et/ou tertiaires (et de l'eau) en phase gazeuse et en présence d'hydrogène. Ledit procédé peut être réalisé en batch ou en continu, de préférence en continu.

- [0117] Par « *phase gaz* » ou « *phase gazeuse* », on entend notamment que les réactifs (alcool et/ou cétone et réactif azoté) sont à l'état gazeux, aux conditions de température et de pression de ladite étape d'amination. L'alimentation du réacteur en phase gaz peut être assurée par un passage préalable des réactifs qui sont liquides au travers d'un évaporateur (par exemple chauffé à la vapeur ou par tout autre moyen connu). La température de l'évaporateur est fixée de façon à assurer le passage des réactifs de l'état liquide à l'état gazeux dans les conditions de pression mises en œuvre. Les gaz formés peuvent être ensuite entraînés vers l'entrée du réacteur, par exemple avec le flux d'hydrogène et le cas échéant d'ammoniac.
- [0118] La réaction catalytique peut être opérée sous pression d'hydrogène (H_2), de préférence en excès. Préférentiellement le ratio molaire d'hydrogène sur alcool et/ou cétone est compris entre 0,5 et 20 mol/mol, de préférence entre 1 et 15 mol/mol et plus préférentiellement entre 2 et 10 mol/mol.
- [0119] De préférence, la réaction d'amination est opérée au travers d'un ou plusieurs lit(s) fixe(s) de catalyseur tel que selon l'invention. Le(s) lit(s) fixe(s) peut(peuvent) comprendre une ou plusieurs couche(s) de catalyseur selon l'invention. Dans le cas de la mise en œuvre d'un lit catalytique comprenant plusieurs couches de catalyseurs, la concentration métallique (par exemple en Cu et/ou en Mn) peut être croissante de l'entrée vers la sortie du réacteur, le nombre de couches pouvant varier en fonction de la longueur du lit catalytique.
- [0120] La réaction d'amination peut être effectuée au sein d'un (ou plusieurs) réacteur(s) tubulaire(s) ou multitubulaire(s), en série ou en parallèle.
- [0121] La réaction d'amination peut être effectuée sous une pression absolue dans le réacteur inférieure ou égale à 30 bars, de préférence comprise entre 1 et 20 bars et plus préférentiellement entre 2 et 10 bars.
- [0122] La réaction d'amination peut être effectuée à une température comprise entre 120°C et 220°C, de préférence entre 140°C et 200°C et plus préférentiellement entre 150°C et 190°C.
- [0123] Le maintien en température du réacteur peut être assuré au moyen d'un fluide caloporteur pouvant être chauffé à la vapeur, électriquement ou par tout autre moyen connu et pouvant être refroidi au moyen d'un circuit de réfrigération à eau et/ou à éthylène glycol ou tout autre fluide de réfrigération connu. Le fluide caloporteur peut en particulier comprendre un mélange de sels de nitrates fondus (KNO_3 , $NaNO_3$, $LiNO_3$).
- [0124] La réaction d'amination peut être opérée avec un ratio molaire alcool et/ou cétone sur réactif azoté compris entre 0,1 et 20 mol/mol, de préférence entre 0,5 et 10 mol/mol et plus préférentiellement entre 1 et 5 mol/mol.
- [0125] Le débit massique en alcool et/ou en cétone par volume unitaire de lit catalytique

(MVH) peut être compris entre 0,05 et 1,0 kg/L.h, de préférence entre 0,10 et 0,80 kg/L.h et plus préférentiellement entre 0,15 et 0,60 kg/L.h.

[0126] Le procédé de préparation selon l'invention peut également comprendre les étapes suivantes :

[0127] i) étape d'amination telle que définie ci-dessus ; ladite étape permettant d'obtenir un flux sortant G comprenant une amine secondaire et/ou tertiaire et de l'eau ;

[0128] ii) au moins une étape de séparation du flux G, de façon à obtenir :

[0129] - un flux comprenant de l'eau, et

[0130] - un flux comprenant l'amine secondaire et/ou l'amine tertiaire ;

[0131] iii) éventuellement, une étape de séparation du flux comprenant à la fois une amine secondaire et une amine tertiaire, de façon à obtenir :

[0132] - un flux comprenant l'amine secondaire ; et

[0133] - un flux comprenant l'amine tertiaire ; et

[0134] iv) éventuellement, recyclage du flux comprenant l'amine tertiaire, à l'étape i).

[0135] Les amines secondaires et/ou tertiaires peuvent ensuite être récupérées et éventuellement purifiées.

[0136] Plus particulièrement, ledit procédé peut comprendre les étapes suivantes :

[0137] a) étape d'amination telle que définie ci-dessus ; ladite étape permettant d'obtenir un flux sortant G à l'état gazeux comprenant une amine secondaire et/ou tertiaire, de l'eau et l'hydrogène n'ayant pas réagi ;

[0138] b) condensation et séparation dudit flux G, de façon à obtenir :

[0139] - un flux G' liquide comprenant une amine secondaire et/ou tertiaire et de l'eau, et

[0140] - un flux G'' gazeux d'hydrogène ;

[0141] c) éventuellement, recyclage du flux G'' à l'étape a) ;

[0142] d) séparation du flux G', de façon à obtenir :

[0143] - un flux K comprenant de l'eau, et

[0144] - un flux L comprenant l'amine secondaire et/ou l'amine tertiaire ;

[0145] e) éventuellement, séparation du flux L lorsque ce dernier comprend à la fois une amine secondaire et une amine tertiaire, de façon à obtenir :

[0146] - un flux M comprenant l'amine secondaire ; et

[0147] - un flux N comprenant l'amine tertiaire ; et

[0148] f) éventuellement, recyclage du flux N, à l'étape a).

[0149] Les étapes b) et d) peuvent être simultanées ou non.

[0150] Le flux gazeux G'' peut comprendre des traces d'amines secondaires et/ou tertiaires et éventuellement d'amines primaires.

[0151] Lorsque de l'ammoniac est utilisé comme réactif et ne réagit pas entièrement, il peut se retrouver dans le flux G'' ainsi qu'à l'état de traces dans G'. Dans ce cas, on peut effectuer une séparation supplémentaire du flux G' et/ou G'' pour récupérer

l'ammoniac et le recycler à l'étape a).

[0152] De plus, lorsque l'ammoniac est utilisé comme réactif, il peut se former également l'amine primaire correspondante en tant que sous-produit. Cette amine primaire se retrouve successivement dans les flux G, G' et L (et éventuellement dans G'' à l'état de traces). Elle peut être séparée du flux L à l'issue de l'étape de séparation e) de façon à obtenir un flux P la comprenant. Ledit flux P peut être recyclé à l'étape d'amination a).

[0153] Les étapes de séparation b), d) et e) peuvent se faire par tout moyen connu (par exemple par distillation ou décantation) et de préférence par distillation.

[0154] Les amines secondaires et/ou tertiaires produites peuvent ensuite être purifiées si nécessaire. En particulier, on utilise une distillation fractionnée au moyen d'une série de colonnes à distiller fonctionnant en continu.

[0155] Plus particulièrement, ledit procédé peut comprendre les étapes suivantes :

[0156] a) étape d'amination telle que définie ci-dessus ; ladite étape permettant d'obtenir un flux sortant G à l'état gazeux comprenant une amine secondaire et/ou tertiaire, de l'eau et éventuellement les réactifs n'ayant pas réagi ainsi que l'alcool résultant de la réaction d'hydrogénation de la cétone en alcool ;

[0157] b) condensation et séparation dudit flux G, de façon à obtenir :

[0158] - un flux G' liquide comprenant une amine secondaire et/ou tertiaire, de l'eau et éventuellement les réactifs n'ayant pas réagi ainsi que l'alcool résultant de la réaction d'hydrogénation de la cétone en alcool, et

[0159] - un flux G'' gazeux d'hydrogène comprenant des traces d'amine secondaire et/ou tertiaire, et éventuellement des traces de réactifs n'ayant pas réagi ainsi que des traces de l'alcool résultant de la réaction d'hydrogénation de la cétone en alcool ;

[0160] c) éventuellement, recyclage du flux G'' à l'étape a) ;

[0161] d) séparation du flux G', de façon à obtenir :

[0162] - un flux K comprenant de l'eau et éventuellement les réactifs n'ayant pas réagi ainsi que l'alcool résultant de la réaction d'hydrogénation de la cétone en alcool, et

[0163] - un flux L comprenant l'amine secondaire et/ou l'amine tertiaire ;

[0164] e) éventuellement, séparation du flux L lorsque ce dernier comprend à la fois une amine secondaire et une amine tertiaire, de façon à obtenir :

[0165] - un flux M comprenant l'amine secondaire ; et

[0166] - un flux N comprenant l'amine tertiaire ; et

[0167] f) éventuellement, recyclage du flux N, à l'étape a).

[0168] On peut également réaliser une séparation du flux K afin d'obtenir un flux O comprenant de l'eau et un flux T comprenant l'alcool. L'alcool ainsi récupéré peut être recyclé à l'étape a).

Activation éventuelle du catalyseur

- [0169] Le catalyseur peut être activé préalablement à l'étape a). En effet, les catalyseurs sont généralement chargés dans le réacteur sous forme oxydée ou pré-réduite (c'est-à-dire que les métaux, tels que le Cu et le Mn, sont pour tout ou partie sous forme d'oxydes). Dans ce cas, le catalyseur est de préférence préalablement activé. L'activation se fait par réduction, de préférence dans le réacteur dans lequel va être réalisée l'étape d'amination (activation *in situ*). L'activation du catalyseur est réalisée par des méthodes classiques, bien connues de l'homme du métier. Elle permet d'obtenir les espèces métalliques actives pour l'hydrogénation ou la déshydrogénation par réduction des formes oxydées correspondantes. Le cuivre passe ainsi de l'état Cu^{II} (dans CuO) à l'état Cu^0 via la réaction suivante : $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- [0170] Ainsi, on peut effectuer l'activation du catalyseur sous flux d'hydrogène (H_2) à une température comprise entre 150°C et 400°C , par exemple entre 200° et 400° , de préférence entre 250°C et 350°C .

Utilisation selon l'invention

- [0171] La présente invention concerne également l'utilisation d'un catalyseur tel que défini ci-dessus, pour un procédé de préparation d'amines secondaires et/ou tertiaires tel que défini ci-dessus, et notamment pour l'étape d'amination telle que décrite ci-dessus.

EXEMPLES

- [0172] Abréviations et définitions :
- [0173] ACE : acétone
- [0174] ISO : isopropanol
- [0175] EtOH : éthanol
- [0176] MIPA : monoisopropylamine
- [0177] DIPA : diisopropylamine
- [0178] EMA : N-éthylméthylamine
- [0179] DEMA : N,N-diéthylméthylamine
- [0180] DMEA : N,N-diméthyléthylamine
- [0181] DMIPA : N,N-diméthylisopropylamine
- [0182] RM : ratio molaire
- [0183] MVH : débit massique horaire de l'alimentation par volume de catalyseur (unité : kg/L.h)
- [0184] S_A = sélectivité en amine (A) produite par rapport aux réactifs convertis
- [0185] Les sélectivités sont calculées sur la base des compositions massiques des mélanges bruts en sortie de la zone réactionnelle ; compositions déterminées par analyses chromatographiques en phase gazeuse.
- [0186] TT_{DMA} = taux de transformation de DMA mise en œuvre = conversion de la DMA
- [0187] NL : NormoLitre correspond à un volume de 1L dans les conditions normales de

pression (1,013 bar) et de température (273 K).

[0188] **Exemple n°1 : Synthèse de la diisopropylamine (DIPA) – Amine secondaire**

[0189] Les essais sont réalisés en réacteur tubulaire vertical contenant un lit catalytique d'un volume de 7 L et d'une longueur de 2,8 m. Le réacteur est plongé dans un bain de sels de nitrates fondus (KNO_3 , NaNO_3 , LiNO_3) chauffé électriquement et refroidi à l'aide d'une circulation d'eau au travers d'une épingle de refroidissement. Une sonde de température insérée et pouvant coulisser dans une gaine traversant la totalité du lit catalytique permet de mesurer la température de réaction.

[0190] ***Catalyseur au nickel (comparatif) :***

[0191] Le lit catalytique tri-couches comprend un catalyseur à base de nickel en pastilles cylindriques (4,8x4,8 mm) de composition pondérale suivante avant activation :

[0192] - couche inférieure (entrée réacteur) $\approx 0,33$ L :

[0193] 5,3 % Ni (sous forme Ni et NiO) sur Al_2O_3 et 2,5 -5 % de graphite,

[0194] - couche intermédiaire $\approx 0,33$ L :

[0195] 20 % Ni (sous forme Ni et NiO) sur Al_2O_3 et 2,5 -5 % de graphite,

[0196] - couche supérieure (sortie réacteur) $\approx 0,33$ L : 43 % Ni (sous forme Ni et NiO) sur Al_2O_3 , et 10 % de graphite.

Catalyseur au cuivre C1 (selon l'invention) :

[0197] Le lit catalytique monocouche comprend des pastilles cylindriques (4,8x4,8 mm) d'un catalyseur à base de cuivre dopé au manganèse sur un support d'alumine (Al_2O_3); le cuivre et le manganèse étant sous forme oxydée avant activation.

[0198] La concentration pondérale en cuivre du catalyseur est de 46 % (correspondant à 57,6 % exprimé en CuO) et la concentration pondérale en manganèse est de 6 % (correspondant à 9,5 % exprimé en MnO_2) avant activation.

[0199] **Activation du catalyseur au nickel et du catalyseur C1 :**

[0200] Dans le réacteur tubulaire préalablement chauffé à 240 °C et à pression atmosphérique, on introduit un flux d'hydrogène et d'azote avec des débits volumiques par volume unitaire de lit catalytique (VVH) respectivement de 50 NL/L.h d' H_2 et de 500 NL/L.h de N_2 . Dès que la zone de plus forte exothermie, suivie par la sonde de température multipoints, a traversé l'ensemble du lit catalytique (après environ 8h), l'introduction d'azote est arrêtée et l'injection d'hydrogène est poursuivie pendant 12h en augmentant la température du réacteur à 280 °C dans le cas du catalyseur au cuivre et à 350 °C dans le cas du catalyseur au nickel et avec un VVH d' H_2 de 100 NL/L.h.

[0201] **Etape d'amination :**

[0202] Le réacteur est ensuite alimenté du bas vers le haut par un mélange d'acétone fraîche, d'isopropanol recyclé, d'ammoniac et d'hydrogène préalablement évaporé et préchauffé au travers d'un échangeur à vapeur. La pression du réacteur est maintenue à 4 bars absolus et la température à 150 °C.

[0203] Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus en fonction de la nature du lit catalytique, de la proportion d'isopropanol recyclé, du MVH et des RM NH₃ et H₂ :

[0204] [Tableaux1]

Catalyseur	Durée de marche (h)	Débit molaire (mol/h)		MVH (kg/L _{isopro} .h)	RM ACE+ISO/NH ₃	RM H ₂ /ACE+ISO	Sélectivités (%)			Productivité DIPA (kg/L _{isopro} .h)
		ACE 'fraîche'	ISO 'recyclé'				MIPA	DIPA	EIPA	
Cata Ni (non-invention)	103	21	21	0,35	0,5	4	61,07	38,26	0,21	0,095
	1976	29	13	0,35	0,5	4	52,07	46,61	0,12	0,116
Cata Cu (C1) dopé avec Mn	273	21	21	0,35	0,5	4	36,7	62,97	-	0,167
	1640	38	4	0,35	1	5	26,54	72,71	-	0,180
	1662	38	4	0,35	2	5,5	11,17	86,75	-	0,166
	1898	14	7	0,18	1	11	22,35	77,58	-	0,094
	1921	14	7	0,18	2	5,5	9,25	89,25	-	0,083
	1945	14	7	0,18	2	11,5	10,56	89,74	-	0,083

[0205] Le catalyseur C1 permet d'obtenir une sélectivité en diisopropylamine beaucoup plus importante que le catalyseur au nickel et sans formation secondaire d'EIPA, difficile à séparer de la DIPA par distillation. Il est possible d'atteindre directement une sélectivité en DIPA proche de 90% sans recyclage de MIPA.

[0206] **Exemple n°2 : Synthèse de la diméthylisopropylamine (DMIPA) – Amine tertiaire**

[0207] Ces essais ont été réalisés en réacteur tubulaire vertical thermorégulé contenant un lit catalytique comprenant le catalyseur C1 ou un catalyseur C2 d'un volume de 1L et d'une longueur de 80 cm.

[0208] ***Catalyseur au cuivre C1 (selon l'invention) : tel que décrit à l'exemple 1***
Catalyseur au cuivre C2 (comparatif) :

[0209] Le lit catalytique est fait de pastilles cylindriques (6x5 mm) d'une composition pondérale avant activation : 76% CuO, 3% MgO, 1,5% Cr₂O₃, sur silice (SiO₂).

[0210] **Etape d'amination :**

[0211] Après activation préalable des catalyseurs par réduction avec H₂ à 250-350 °C, le réacteur est alimenté du bas vers le haut par un mélange d'acétone fraîche et/ou d'isopropanol frais et/ou recyclé, de DMA et d'hydrogène préalablement évaporé et préchauffé au travers d'un échangeur chauffé électriquement. La synthèse est opérée avec un large excès molaire d'acétone et/ou d'isopropanol par rapport à la DMA, sous une pression de 8 bars et à une température de 185 °C.

[0212] Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus en fonction de la nature du lit catalytique et des débits molaires respectifs en ACE+ISO et DMA, sachant que dans tous les cas, la conversion de la DMA est supérieure à 99 % :

[0213] [Tableaux2]

Catalyseur	Durée de marche (h)	Débit molaire (mol/h)		MVH [ACE+ISO]	MVH [DMA]	RM [ACE+ISO]/[DMA]	RM H ₂ /[ACE+ISO]	Sélectivités ₂₀₀₀ (%)			
		ACE	ISO	(kg/L _{cat} .h)	(kg/L _{cat} .h)			TMA	Me-IPA	DMIPA	Me-DIPA
Cata Cu (C2) (hors invention)	209	2,7	6,6	0,553	0,117	3,6	7,0	4,52	3,33	85,99	3,03
	257	1,86	4,64	0,387	0,083	3,5	8,0	4,45	3,31	86,00	2,99
Cata Cu (C1) dopé avec Mn	234	2,7	6,6	0,553	0,120	3,5	7,0	1,38	1,84	94,86	0,20
	298	1,86	4,64	0,387	0,083	3,5	8,0	1,31	1,71	95,04	0,83
	337	1,86	4,64	0,387	0,083	3,5	8,0	1,38	1,82	94,61	0,92

[0214] Avec le catalyseur C2, la sélectivité en DMIPA par rapport à la DMA est de 8 à 9% inférieure à celle obtenue avec la catalyseur C1. Ceci peut être dû à une dismutation plus importante de la DMA en TMA et MMA ; la MMA réagissant ensuite avec l'acétone pour former la méthylisopropylamine (Me-IPA) et la méthylidiisopropylamine (Me-DIPA).

[0215] **Exemple n°3 : Synthèse de l'éthylméthylamine (EMA - amine secondaire) et/ou de la diéthylméthylamine (DEMA – amine tertiaire) à partir d'éthanol et de MMA, avec ou sans recyclage de DEMA**

[0216] Ces essais ont été réalisés dans le même appareillage que celui de l'exemple n°2 avec le catalyseur C1 préalablement réduit.

[0217] La synthèse est opérée avec un excès molaire d'éthanol par rapport à la MMA, en présence d'hydrogène, sous une pression de 8 bars et à une température de 175°C et le cas échéant avec un recyclage de DEMA.

[0218] Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus en fonction du ratio molaire EtOH/MMA et du recyclage éventuel de DEMA :

[0219] [Tableaux3]

Catalyseur	Durée de marche (h)	Débit molaire (mol/h)			MVH [EtOH]	MVH [MMA]	RM EtOH/MMA	RM H ₂ /EtOH	Sélectivités ₂₀₀₀ (%)		Productivité EMA
		EtOH	MMA	DEMA recyclée	(kg/L _{cat} .h)	(kg/L _{cat} .h)			EMA	DEMA	(kg/L _{cat} .h)
Cata Cu (C1) dopé avec Mn	139	4,5	3,5	-	0,207	0,109	1,3	8,4	75,45	19,62	0,120
	450	4,5	3,0	-	0,207	0,093	1,5	14,2	79,12	16,68	0,108
	512	4,5	2,9	1,09	0,207	0,089	1,6	14,2	85,35	10,41	0,107
	760	4,5	3,0	1,65	0,207	0,093	1,5	14,2	92,73	3,57	0,097

[0220] Les résultats à 512h et 760h de marche correspondent à des essais réalisés avec un recyclage de la DEMA récupérée à l'issue de la réaction par distillation et réintroduite dans le réacteur.

[0221] On voit qu'en fonction du débit d'amine tertiaire (DEMA) recyclée, la sélectivité en amine secondaire (EMA) vis-à-vis de la MMA peut devenir supérieure à 90%.

[0222] **Exemple n°4 : Synthèse de l'amine secondaire éthylpropylamine (EPA) à partir d'éthanol et de MEA**

[0223] Ces essais ont été réalisés dans le même appareillage que celui de l'exemple n°2 avec le catalyseur C1 préalablement réduit.

[0224] On fournit une alimentation continue de 6 mol/h d'éthanol et de 2 mol/h de mono-éthylamine (MEA), à température de 170°C, en présence d'H₂ (RM H₂/EtOH = 4), sous une pression de 4 bars.

[0225] La conversion de la MEA en sortie réacteur est de 81% et l'EPA est obtenue avec une sélectivité de 92% par rapport à la MEA convertie.

[0226] **Exemple n°5 : Synthèse de l'amine secondaire di-n-propylamine (DPA) à partir de n-propanol et d'ammoniac, avec recyclage de n-PA (n-propylamine) et de TPA (tripropylamine)**

[0227] Ces essais ont été réalisés dans le même appareillage que celui de l'exemple n°2 avec le catalyseur C1 préalablement réduit.

[0228] Avec une alimentation continue de 8 mol/h de n-propanol (MVH = 0,48 Kg/ L.h) et de 24 mol/h d'ammoniac (RM PrOH/NH₃ = 0,33), à température de 165°C, en présence d'H₂ (RM H₂/PrOH = 4), sous une pression de 4 bars, et un recyclage de 196 g/h de n-PA et 90 g/h de TPA, la DPA est obtenue avec une sélectivité de 92,5% pour une conversion de n-propanol de 79,0%.

[0229] **Exemple n°6 : Synthèse de l'amine tertiaire diméthylpropylamine (DMPA) à partir de n-propanol et de DMA**

[0230] Ces essais ont été réalisés dans le même appareillage que celui de l'exemple n°2 avec le catalyseur C1 préalablement réduit, sous une pression absolue de 8 bars et à une température de réaction T_R de 185 ou 190 °C.

[0231] Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus en fonction de la nature du lit catalytique et des conditions réactionnelles mises en œuvre :

[0232] [Tableaux4]

Catalyseur	Débit PrOH (mol/h)	MVH [PrOH] (kg/L _{cat} .h)	MVH [DMA] (kg/L _{cat} .h)	RM	RM	T _R (°C)	T _{T_{DMA}} (%)	Sélectivités _{T_{DMA}} (%)		
				PrOH/DMA	H ₂ /PrOH			TMA	DMPA	Me-DPA
Cata Cu (C1) dopé avec Mn	4,1	0,25	0,088	2,1	4,7	190	99,46	0,65	98,37	0,56
	6,0	0,36	0,108	2,5	5,1	185	99,39	0,40	98,24	0,54
	6,0	0,36	0,104	2,6	5,1	190	99,73	0,34	98,61	0,42
	6,0	0,36	0,082	3,3	5,4	185	99,89	0,27	98,68	0,35

- [0233] Avec le catalyseur C1, on obtient des sélectivités en DMPA très élevées, supérieures à 98% avec un taux de conversion de la DMA supérieur à 99% (TT), avec très peu d'impuretés aminées.
- [0234] **Exemple n°7 : Synthèse de l'amine tertiaire diméthyléthylamine (DMEA) à partir d'éthanol et de DMA – Alternance de synthèses**
- [0235] Ces essais ont été réalisés dans le même appareillage que celui de l'exemple n°1 mais avec un lit catalytique de catalyseur C1 d'un volume de 3,2 L et d'une longueur de 2,8 m et dans les conditions réactionnelles suivantes :
- [0236] - Débit molaire moyen d'éthanol de qualité REN contenant 4,3% d'eau : 28,8 mol/h, correspondant à un MVH moyen en éthanol de 0,435 kg/L_{cata}.h
- [0237] - Débit molaire moyen de DMA : 6,6 mol/h, correspondant à un MVH moyen en DMA de 0,135 kg/L_{cata}.h et à un ratio molaire moyen EtOH/DMA de 3
- [0238] - Ratio molaire moyen H₂/EtOH = 8
- [0239] - Réaction opérée sous une pression absolue de 8 bars
- [0240] La mise en œuvre du lit catalytique est faite alternativement en production de DMEA et en production de DMIPA dans le but d'évaluer la stabilité du catalyseur après des campagnes de production différentes.
- [0241] Le tableau ci-dessous indique les sélectivités correspondantes par rapport à la DMA, seules les sélectivités pour les campagnes de production de DMEA sont calculées ci-dessous.

[0242] [Tableaux5]

	Durée de marche (h)	TR (°C)	TT _{DMA} (%)	Sélectivités _{/DMA} (%)		
				TMA	DMEA	DEMA
Campagne 1	78	190	99,95	0,64	98,21	0,83
	260	180	99,97	0,75	98,00	0,84
	332	190	99,97	0,62	98,12	0,86
	Utilisation du lit catalytique en synthèse DMIPA à partir d'acétone et DMA pendant 888 h					
Campagne 2	1260	190	99,96	0,78	97,67	1,00
	1314	185	99,97	0,64	98,08	0,81
	1361	175	99,96	0,69	97,97	0,76
	1403	165	97,79	0,87	97,60	0,78
	1490*	190	99,94	0,94	97,63	1,04
	Utilisation du lit catalytique en synthèse DMIPA à partir d'acétone et DMA pendant 650 h					
	Puis : Régénération du lit catalytique via une opération d'oxydation à l'air suivie d'une étape de réduction à l'hydrogène					
Campagne 3	2185	180	99,97	0,84	97,73	1,07
	2259	180	99,95	0,83	97,89	0,94
* mise en œuvre d'éthanol recyclé contenant 10,7 % d'eau						

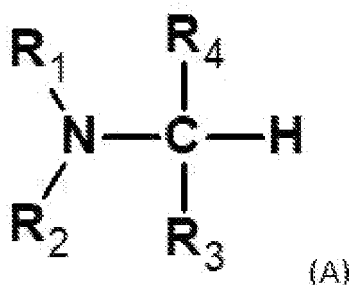
[0243] Ces résultats démontrent la stabilité des performances du catalyseur au cours du temps et ce, malgré des campagnes intermédiaires de marche en DMIPA à partir d'acétone (réaction beaucoup plus exothermique). Ce catalyseur peut donc être avantageusement mis en œuvre dans une unité de production polyvalente permettant la fabrication d'amines de natures différentes par campagnes successives.

[0244] De plus, on voit que, si besoin, le catalyseur peut être facilement régénéré par une étape d'oxydation suivie d'une nouvelle réduction à l'hydrogène sans perte de ses performances.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'amines secondaires et/ou tertiaires comprenant une étape d'amination, ladite étape d'amination étant réalisée par réaction d'un alcool primaire ou secondaire et/ou d'une cétone avec de l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire, en phase gaz et en présence d'un catalyseur et d'hydrogène ;
ledit catalyseur comprenant du cuivre dopé par du manganèse, la quantité de manganèse étant comprise entre 1% et 10% en poids, par rapport au poids total du catalyseur, et la quantité de cuivre étant comprise entre 20% et 60% en poids, par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel la quantité de cuivre dans le catalyseur est comprise entre 35% et 50% en poids, par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de manganèse est comprise entre 4% et 10% en poids, de préférence entre 4% et 8% en poids, par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 4] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur comprend un support choisi parmi le groupe constitué de : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), le dioxyde de titane, la zircone, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, de préférence l'alumine et/ou la silice.
- [Revendication 5] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'amine formée est de formule générale suivante (A) :

[Chem.8]



dans laquelle :

R_1 représente un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone

et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitué ;

R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitué ;

ou bien

R_1 et R_2 forment ensemble et avec l'atome d'azote qui les porte, un radical cyclique, saturé ou partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène et l'azote ; ledit cycle pouvant comporter un nombre de sommets compris entre 3 et 9, de préférence 5 ou 6 sommets ;

R_3 représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, aromatique ou non, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone et éventuellement substituée ;

R_4 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, aromatique ou non, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et de préférence encore de 1 à 4 atomes de carbone et éventuellement substituée ;

ou bien

R_3 et R_4 forment ensemble et avec l'atome de carbone qui les porte, un radical cyclique, saturé ou partiellement insaturé, éventuellement substitué et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène et l'azote ; ledit cycle comprenant un nombre de sommets compris entre 3 et 9, de préférence 5 ou 6 sommets.

[Revendication 6]

Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'amine formée est choisie parmi le groupe constituée de:

la diisopropylamine (DIPA), la di-n-propylamine (DPA), la N-éthylméthylamine (EMA), la N-isopropylméthylamine, la N-éthylpropylamine, la N-éthylisopropylamine, la N-éthylbutylamine, la N-méthylcyclohexylamine, la N-éthylcyclohexylamine, la N-éthylbenzylamine, la N,N-diméthyléthylamine (DMEA), la N,N-diméthylisopropylamine (DMIPA), la N,N-diméthylpropylamine (DMPA), la N,N-diméthylbutylamine, la N,N-diéthylméthylamine

- (DEMA), la triéthylamine (TEA) et la di-sec-butylamine (DB2A).
- [Revendication 7] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'amine formée est choisie parmi le groupe constitué de la DIPA, de la DMEA, de la DMIPA et de l'EMA ; encore plus préférentiellement la DIPA et l'EMA.
- [Revendication 8] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est préalablement activé par réduction, de préférence sous flux d'hydrogène (H_2), à une température comprise entre 150°C et 400°C.
- [Revendication 9] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :
- i) étape d'amination telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8 ; ladite étape permettant d'obtenir un flux sortant G comprenant une amine secondaire et/ou tertiaire et de l'eau ;
 - ii) au moins une étape de séparation du flux G, de façon à obtenir :
 - un flux comprenant de l'eau, et
 - un flux comprenant l'amine secondaire et/ou l'amine tertiaire ;
 - iii) éventuellement, une étape de séparation du flux comprenant à la fois une amine secondaire et une amine tertiaire, de façon à obtenir :
 - un flux comprenant l'amine secondaire ; et
 - un flux comprenant l'amine tertiaire ; et
 - iv) éventuellement, recyclage du flux comprenant l'amine tertiaire, à l'étape i).
- [Revendication 10] Procédé de préparation selon la revendication 9, comprenant les étapes suivantes :
- a) étape d'amination telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8 ; ladite étape permettant d'obtenir un flux sortant G à l'état gazeux comprenant une amine secondaire et/ou tertiaire, de l'eau et de l'hydrogène n'ayant pas réagi ;
 - b) condensation et séparation dudit flux G, de façon à obtenir :
 - un flux G' liquide comprenant une amine secondaire et/ou tertiaire et de l'eau, et
 - un flux G'' gazeux d'hydrogène ;
 - c) éventuellement, recyclage du flux G'' à l'étape a) ;
 - d) séparation du flux G', de façon à obtenir :
 - un flux K comprenant de l'eau, et
 - un flux L comprenant l'amine secondaire et/ou l'amine tertiaire ;
 - e) éventuellement, séparation du flux L lorsque ce dernier comprend à la

fois une amine secondaire et une amine tertiaire, de façon à obtenir :

- un flux M comprenant l'amine secondaire ; et
- un flux N comprenant l'amine tertiaire ; et

f) éventuellement, recyclage du flux N, à l'étape a).

[Revendication 11] Procédé selon la revendication 10 dans lequel, lorsque le réactif est l'ammoniac, le flux G comprend également une amine primaire en tant que sous-produit, ladite amine primaire se retrouvant ensuite dans les flux G' et L et étant séparée dans un flux P à l'issue de l'étape de séparation e), ledit flux P pouvant éventuellement être recyclé à l'étape a).

[Revendication 12] Utilisation d'un catalyseur comprenant du cuivre dopé par du manganèse, le manganèse étant présent en une quantité comprise entre 1% et 10% en poids par rapport au poids total du catalyseur et la quantité de cuivre étant comprise entre 20% et 60% en poids, par rapport au poids total du catalyseur, pour la préparation d'amines secondaires et/ou tertiaires.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 5 097 071 A (IMMEL OTTO [DE] ET AL)
17 mars 1992 (1992-03-17)

EP 0 312 253 A2 (KAO CORP [JP])
19 avril 1989 (1989-04-19)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT