

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 198 722 B1**

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

Date de publication de fascicule du brevet:
20.03.91

Int. Cl.⁵: **C25B 3/04**

Numéro de dépôt: **86400162.3**

Date de dépôt: **28.01.86**

Procédé de fabrication d'amino-alcools par réduction électrochimique de nitro-alcools.

Priorité: **11.02.85 FR 8501873**

Date de publication de la demande:
22.10.86 Bulletin 86/43

Mention de la délivrance du brevet:
20.03.91 Bulletin 91/12

Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Documents cités:
GB-A- 1 166 363
US-A- 2 485 982
US-A- 2 589 635

Titulaire: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME**
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES
PROCEDES GEORGES CLAUDE
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07(FR)

Inventeur: **Rignon, Maurice**
Cidex 2029 - Simplecour
F-71640 Givry(FR)
Inventeur: **Catonne, Jean-Claude**
3, avenue Guibert
F-78170 La Celle Saint Cloud(FR)
Inventeur: **Denisard, Françoise**
20, Square Guillaume Apollinaire
F-78310 Elancourt(FR)
Inventeur: **Malafosse, Jean**
6, place de la Mairie - Epervans
F-71380 Saint Marcel(FR)

Mandataire: **Sadones Laurent, Renée et al**
L'AIR LIQUIDE 75, quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07(FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne la fabrication d'amino-alcools par réduction électrochimique de nitro-alcools.

5 Les nitro-alcools sont des dérivés facilement obtenus par addition de formaldéhyde sur les nitro-paraffines. On a décrit plusieurs procédés pour les transformer en amino-alcools (alcanol-amines) utilisés dans la fabrication de cosmétiques, détergents ou comme intermédiaires de synthèse de bactéricides et de produits pharmaceutiques.

On peut effectuer la réduction du groupement $-NO_2$ par le couple $Fe-Fe^{++}$ en milieu acide sulfurique ou acétique, mais le poids de réactif mis en oeuvre est environ trois fois celui du dérivé nitré à réduire ; il en résulte une grande quantité de résidu solide à éliminer et il est nécessaire de rectifier la phase liquide contenant l'amine pour obtenir un produit pur ; le rendement est de l'ordre de 80 %

On peut aussi faire une hydrogénation catalytique, par exemple sur nickel de Raney en milieu méthanol sous 60 bars à 40-45 °C. Dans ce cas aussi, le rendement ne dépasse pas 80 % ; les réactions secondaires sont nombreuses entraînant la formation d'amines légères et de résidu lourd qu'il faut séparer de l'amino-alcool recherché, par plusieurs rectifications successives qui rendent nécessaires un investissement et une consommation d'énergie importants ; d'autre part, on ne peut éviter la formation de dérivé $N-CH_3$ qui est ensuite difficilement séparable du dérivé amino recherché.

Un procédé de réduction électrochimique a déjà été décrit dans le brevet US 2.485.982 selon lequel on opère en solution aqueuse chlorhydrique ou sulfurique dans une cellule électrochimique munie d'un diaphragme poreux en porcelaine ; on obtient une solution aqueuse de chlorhydrate ou de sulfate d'amino-alcool qu'il faut ensuite neutraliser et/ou précipiter pour obtenir l'amine ; outre le dérivé nitré matière première, on consomme l'acide et les réactifs de neutralisation ou de précipitation qu'il faut ensuite rejeter dans l'environnement.

Un autre procédé de réduction électrochimique a déjà été décrit dans le brevet GB 1.166.363 ; il s'agit de la réduction du nitrobenzène en phénylhydroxylamine dans un bain sulfurique qui est neutralisé avant la récupération du para-aminophénol par distillation. Dans ce procédé on consomme l'acide et de nombreux réactifs de neutralisation, et il est de plus nécessaire de distiller.

On a recherché un procédé de réduction par voie électrochimique en milieu sulfurique permettant d'obtenir d'une part une solution aqueuse concentrée en amino-alcool pur et d'autre part des solutions d'acide sulfurique réutilisables dans l'opération suivante.

Selon le procédé de l'invention, en dehors de l'eau, la seule matière première consommée stoechiométriquement est le nitro-alcool ; la consommation d'acide sulfurique étant réduite au minimum et dans certains cas pouvant être nulle. Il n'y a pas ou peu de rejet dans l'environnement. Et, la conversion du dérivé nitré en dérivé aminé peut atteindre 95-98 % et reste dans la majorité des cas supérieure à 90 %.

En outre, les conditions réactionnelles rendent impossible la formation de dérivés $(R)_2N-CH_3$, par réaction de Mannich, souvent indésirables dans les applications des amino-alcools, en raison de leurs propriétés physiques et structure voisines des leurs, ce qui augmente la difficulté et le coût des opérations de purification des aminoalcools.

40 La réduction du groupement $R-NO_2$ et la séparation acide-dérivé aminé se font par électroréduction en milieu sulfurique en trois étapes.

Ainsi l'invention concerne un procédé de fabrication d'amino-alcools par réduction électrochimique de nitro-alcools en milieu sulfurique en trois étapes. Lors de la première étape de réduction en hydroxylamine, on opère la réduction du groupe nitré sur une cathode élaborée dans un matériau à forte surtension d'hydrogène en traitant une solution sulfurique du dérivé nitré, la réaction étant conduite sur une cathode dont la tension est moyennement électronégative. Lors de la deuxième étape de réduction en amino-alcool, la tension électronégative est plus élevée en valeur absolue. Dans la troisième étape on soumet la solution sulfurique d'amino-alcool obtenue à une opération de purification par électro-électrodialyse et élimination de l'eau.

50 Dans la première étape on opère une réduction à quatre électrons qui transforme $R-NO_2$ en $R-NOH$. Cette réduction du groupement nitré est réalisée sur une cathode élaborée dans un matériau à forte surtension d'hydrogène en traitant une solution aqueuse sulfurique du dérivé nitré. Cette réaction est effective sur une cathode dont la tension est moyennement électronégative.

Dans la deuxième étape on opère la réduction à 2 électrons de l'hydroxylamine en amine sur une cathode dont la tension électronégative est plus élevée en valeur absolue que précédemment.

55 Dans la troisième étape, on soumet la solution sulfurique d'amino-alcool obtenue à une opération de purification par électro-électrodialyse, puis à une élimination d'eau.

On peut mettre en oeuvre les deux étapes de réduction électrochimique dans une cellule à diaphragme

constitué d'une membrane échangeur de cations (MEC) ou échangeur d'anions (MEA) ; la phase de purification peut être effectuée dans le même appareil ou dans un appareil spécifique.

Sur les schémas ci-après, on indique les réactions globales mises en oeuvre et les transferts de matières (traits pleins : migration provoquée par le champ électrique - pointillés : transferts par diffusion).

5

lère étape

10

15

20

25

30

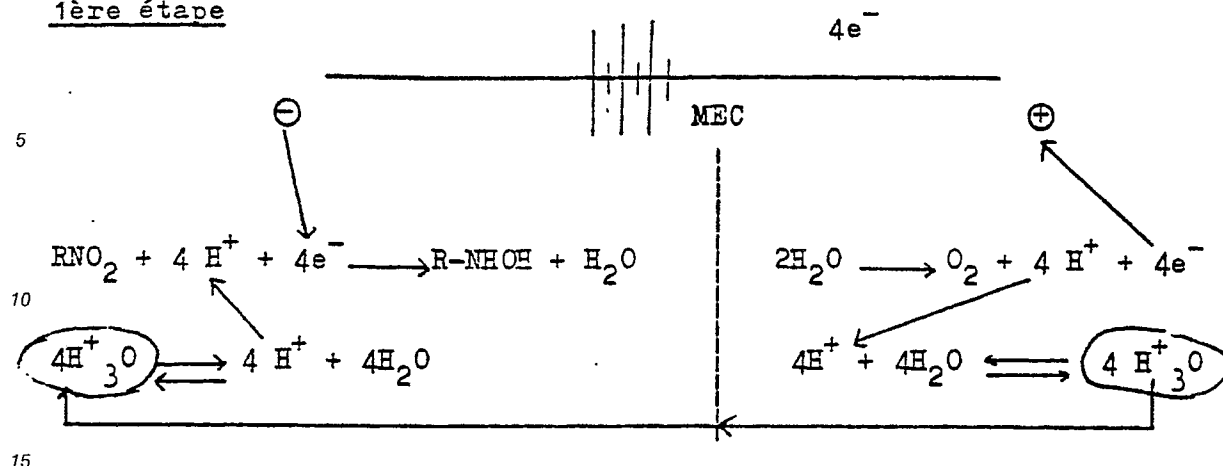
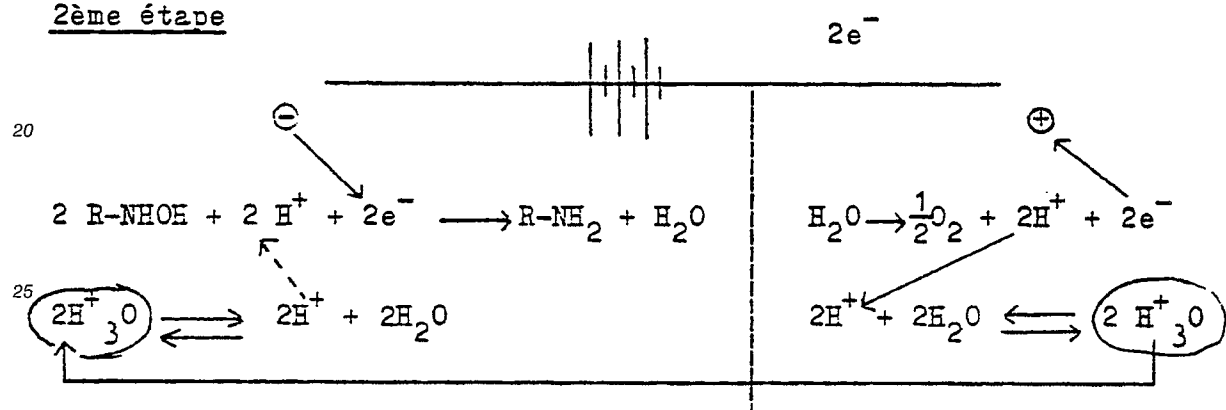
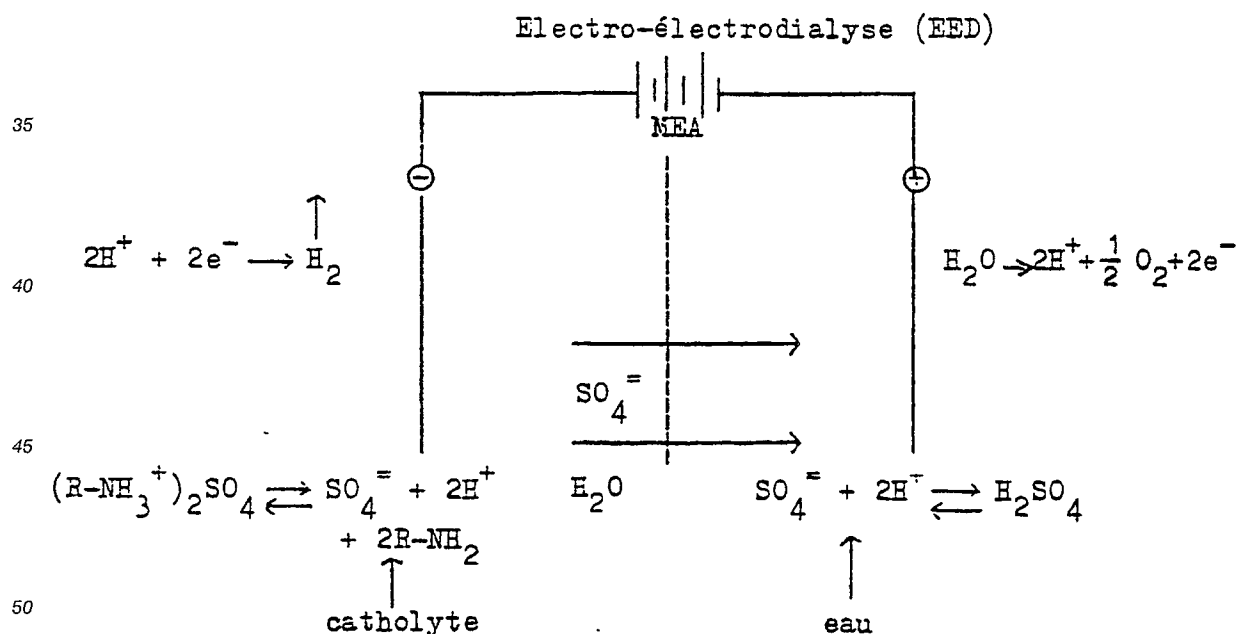
35

40

45

50

55

1ère étape2ème étape3ème étape

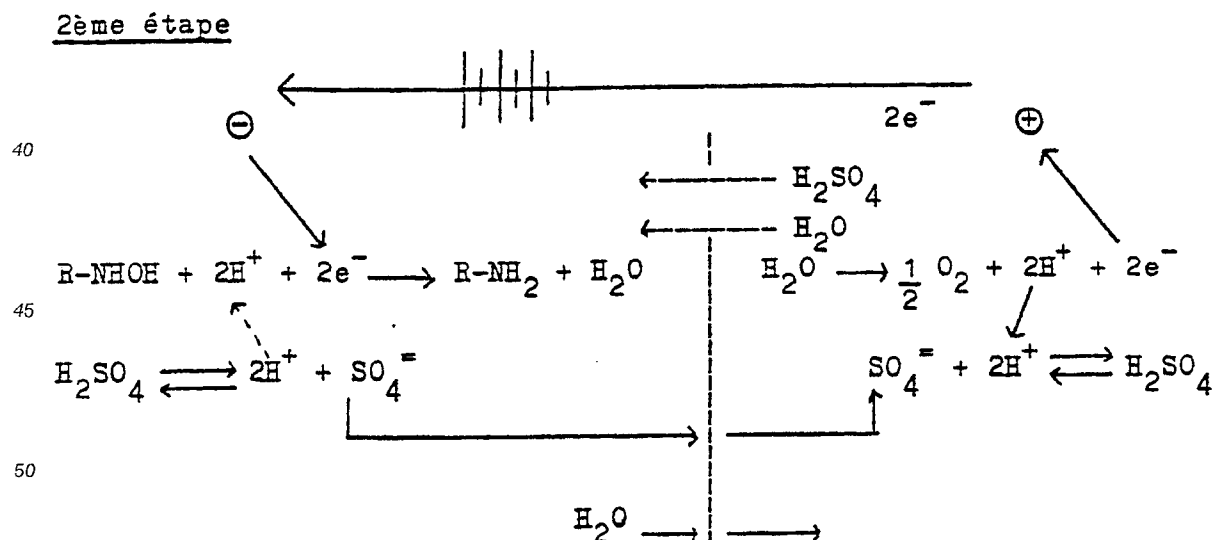
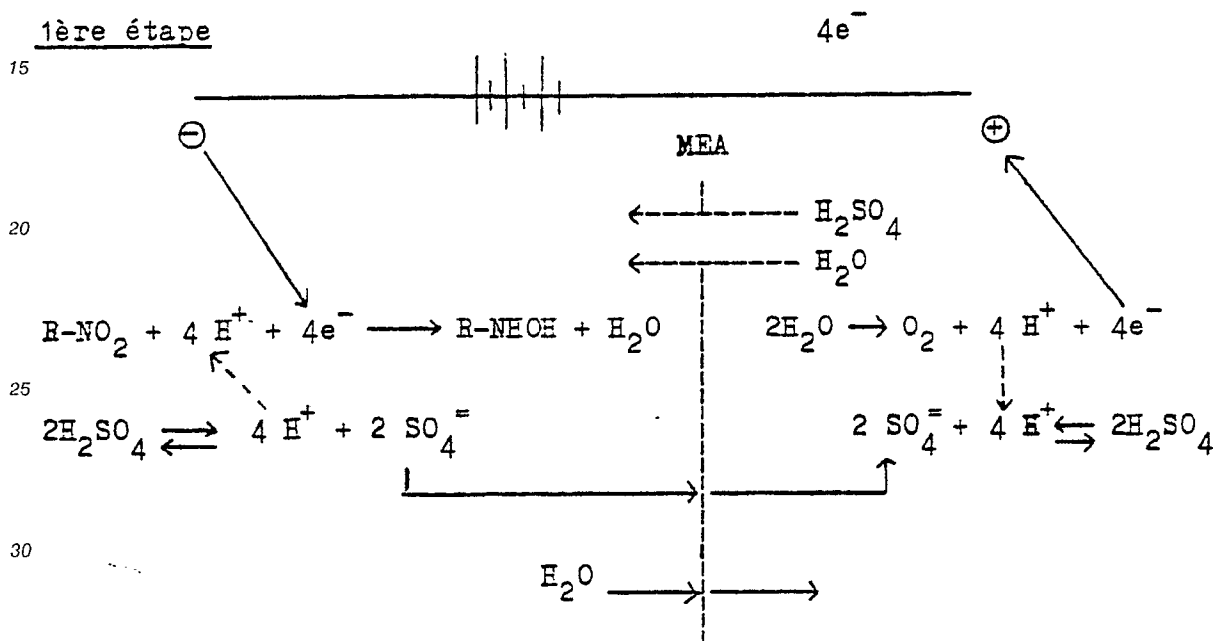
Avec ce dispositif, le passage du courant s'effectue grâce à la migration sous champ électrique du cation H₃O⁺ entraînant une dilution du catholyte. Dans la première étape, l'efficacité du courant étant totale, les quatre protons générés à l'anode par oxydation de l'eau sont consommés pour la réduction cathodique ; il n'y a pas de dégagement d'hydrogène. Dans la deuxième étape, l'efficacité du courant n'est pas complète et une partie de celui-ci va être utilisée à la réduction de protons en H₂. Cette consommation de protons sera compensée par une production plus élevée à l'anode et un flux d'H₃O⁺ plus élevé.

De toute façon, le rapport d'acidité H^+RX optimum ($RX = RNO_2 + RNHOH + RNH_2$) sera maintenu constant du côté cathodique.

On peut, en effet, opérer sur des solutions anodiques et cathodiques de concentration, telles que le transfert par diffusion de mole d' H_2SO_4 soit négligeable. Ces concentrations seront choisies en fonction des propriétés de la membrane utilisée. On ne peut cependant complètement éviter un échange d'ions entraînant un transfert du catholyte vers l'anolyte des cations $R-NH_2OH^+$, $R-NH_3^+$.

Le schéma de la 3ème étape représente un appareil d'électro-électrodialyse muni d'un diaphragme MEA et d'électrodes à faible surtension d'hydrogène et d'oxygène dans lequel grâce au transfert des ions SO_4^- sous l'effet du champ électrique et à la réduction des cations sur la cathode on détruit les ions du type $R-NH_3^+$ et on recueille du côté cathodique une solution aqueuse pure de $R-NH_2$ et du côté anodique une solution d' H_2SO_4 diluée et recyclable dans le compartiment cathodique après addition de RNO_2 .

Le cas d'une cellule à diaphragme MEA peut être schématisé de manière analogue.



Cette utilisation de MEA met à profit les propriétés spécifiques de cette membrane en utilisant, d'une part, ses sites d'échange pour provoquer le passage des ions SO_4^- du compartiment cathodique vers l'anodique et assurer ainsi le passage du courant électrique dans la cellule et d'autre part ses propriétés de dialyse qui permettent une diffusion sélective de l'acide sulfurique.

Ainsi, pendant les deux premières étapes, on utilise du côté anodique une solution aqueuse d'acide

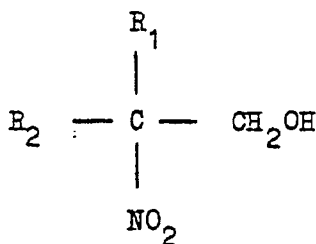
sulfurique notablement plus concentrée que le catholyte ; le débit de diffusion à travers la membrane de l'anolyte vers le catholyte équilibre ainsi le transport d'ions $\text{SO}_4^{=}$ en sens inverse. On peut ainsi maintenir, du côté cathodique, une concentration acide constante et toujours opérer la réduction électrochimique sur une solution dans laquelle le rapport molaire H^+/RX reste constant et à sa valeur optimum notamment pour

la réduction du groupement hydroxylamine en groupement aminé. ($\text{RX} = \text{R-NO}_2 + \text{R-NHOH} + \text{R-NH}_2$).
La purification finale par électro-électrodialyse peut être effectuée dans un appareillage spécial comme figuré sur la figure 1 (3ème étape) qui diffère de la cellule MEA seulement par la nature des matériaux d'électrode.

On peut aussi mettre en oeuvre la purification finale dans la cellule ayant servi à la réalisation de la réduction électrochimique en remplaçant la solution sulfurique concentrée anodique par de l'eau pure et en envoyant dans la cellule la quantité d'électricité nécessaire au transfert des ions $\text{SO}_4^{=}$; la modification de la différence de concentration sulfurique de part et d'autre de la membrane entraîne l'inversion du courant de diffusion. Comme dans l'appareil d'électro-électrodialyse (fig. 1, 3ème étape), le transfert d'eau de solvation s'effectue dans le sens catholyte-anolyte et le titre du catholyte est augmenté. Cependant, étant donné que le matériau de cathode pour la réduction électrochimique est choisi en raison de sa forte surtension d'hydrogène, l'utilisation de la cellule de réaction pour la purification entraîne inutilement une consommation d'énergie supplémentaire.

Selon la structure des produits préparés, l'utilisation de membrane MEA peut avoir l'avantage d'une suppression plus stricte du transfert par échange d'ions des cations R-NH_3^+ et $\text{R-NH}_2\text{OH}^+$ vers l'anolyte ; on peut aussi plus facilement, utiliser le compartiment anodique pour la mise en oeuvre de réaction d'oxydation. Néanmoins, dans la plupart des cas, il est plus simple et plus commode d'effectuer les opérations de réduction dans les cellules électrochimiques munies de diaphragme MEC et la purification dans un appareil d'électro-électrodialyse muni d'un diaphragme MEA.

Le procédé est applicable aux nitro-alcools représentés par la formule



dans laquelle R_1 et R_2 ensemble ou séparément sont l'hydrogène, le groupement hydroxyalkyle, tel hydroxyméthyle, ou un groupement alcoyle linéaire ou ramifié, en particulier, méthyle, éthyle, propyle ou contenant un nombre d'atomes de carbone supérieur à trois.

Parmi ces produits, on trouve des produits nitrés conduisant à des alkanol-amines industriellement importants tels que, le nitro-2-méthyl-2-propanol-1, le nitro-2-méthyl-2-propanediol 1-3, le nitro-2-éthyl-2-propanediol 1-3, le nitro-2-butanol-1, le tris (hydroxyméthyl) nitrométhane.

La cathode est construite dans un matériau présentant une forte surtension d'hydrogène comme par exemple le plomb pur ou allié, le mercure sous forme d'amalgame (avec le cuivre, le plomb, le Zn etc...) le zinc, le zirconium etc...

L'anode est réalisée dans un matériau chimiquement inerte dans la solution anodique et de préférence à faible surtension d'oxygène comme par exemple le Pb, le titane ruthénié, la Pt platiné, etc...

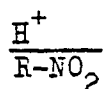
Le diaphragme est réalisé avec une membrane échangeur de cation ou échangeur d'anion du commerce telles que, par exemple, celles vendues sous les marques "Nafion" (Du Pont) "IONAC" (Ionac), "ARP" et "CRP" (Rhône Poulenc) ou celles commercialisées par ASAHI Chem Ind ou ASAHI CLASS CO etc...

La densité de courant cathodique a la valeur maximum compatible avec les tensions d'électrodes utilisables et les propriétés de la membrane ; avec le plomb ou le mercure et une membrane "IONAC 3470", on peut opérer sous 50A/dm^2 et plus.

La température de la solution cathodique peut être comprise entre 20°C et 100°C ; on opérera de préférence entre 60°C et 90°C pour la deuxième étape, dans le cas où on utilise des cathodes de Pb, et à 30°C sur cuivre amalgamé.

Le catholyte est une solution aqueuse sulfurique qui pourra être saturée en dérivé nitré ; pour le nitro-2-méthyl-2-propanediol on peut opérer par exemple à 333 g/l (ou 286 g/kg).

La teneur en H_2SO_4 du catholyte sera telle que le rapport molaire



5 soit compris entre 1 et 1,5 de préférence entre 1,05 et 1,18.

L'anolyte est une solution aqueuse sulfurique ; sa composition dépendra du type et des propriétés de la membrane utilisée et notamment de sa perméabilité à l'acide sulfurique.

Dans le cas d'un diaphragme échangeur de cations MEC, $(H_2SO_4)_A$ dans l'anolyte aura une valeur telle que le flux de migration par diffusion d' H_2SO_4 soit minimisé ainsi que le transfert de cations organiques par
10 échange d'ions.

Dans le cas d'un diaphragme échangeur d'anions MEA, $(H_2SO_4)_A$ dans l'anolyte a une valeur telle que l'écart de concentration $(H_2SO_4)_A - (H_2SO_4)_C$ entraîne un flux de diffusion d' H_2SO_4 équilibré avec la migration des ions $SO_4^{=}$ sous l'effet du champ électrique ; cette composition va donc dépendre des caractéristiques de diffusion de la membrane, de la densité du courant sur le diaphragme, et de la
15 concentration en H^+ (donc en $R-NO_2$) du catholyte.

La solution sulfurique de nitro-alcools utilisée comme catholyte peut être préparée à partir de produits solides obtenus par cristallisation et purifiés par recristallisation.

On peut aussi utiliser la solution aqueuse obtenue par réaction de la nitro-paraffine et du formaldéhyde ; dans ce cas, on peut procéder (par exemple) de la façon suivante :

20 On place, dans un réacteur agité, une solution aqueuse de formaldéhyde titrant de 35 à 40% ; on la porte à $40^\circ C$; on ajuste le pH à 9 et on ajoute goutte à goutte la nitro paraffine en maintenant la température entre 40 et $50^\circ C$ et la pH à 9-10 par addition d'une solution aqueuse de NaOH 15 N ; au bout d'une heure, l'addition de nitro paraffine est achevée ; on agite encore pendant 1 heure à la même température en maintenant le pH supérieur à 9 ; la quantité de dérivé nitré est exactement stoechiométrique ou en léger excès (1% molaire) sur la quantité de formaldéhyde.
25

On acidifie ensuite par H_2SO_4 jusqu'à pH 5.

Le catholyte peut alors être préparé par addition d' H_2SO_4 , et éventuellement d' H_2O , dans des proportions telles que la composition de la solution finale soit au rapport $H^+ R-NO_2$ correspondant à l'optimum de la réduction cathodique.

30 Le procédé peut être mis en oeuvre dans un appareillage permettant une fabrication en continue ou en discontinue.

Les exemples suivants illustrent à titre non limitatif la présente invention.

35 Exemple 1

On utilise un électrolyseur multicellulaire comprenant 3 compartiments cathodiques alternant avec 4 compartiments anodiques ; les cathodes sont des plaques de plomb dont la surface utile plongeant dans l'électrolyte est de 72 cm² (2 x 36 cm²) ; les anodes sont des plaques de Pb identiques.

40 Les électrodes ont subi un traitement préliminaire de dégraissage par détergent puis décapage électronique.

Oxydation électrochimique : 10 mn dans H_2SO_4 4%, 2 A.dm²

Réduction électrochimique : 15 mn dans H_2SO_4

Les compartiments sont séparés par 6 diaphragmes de 37,5 cm² utiles découpés dans une membrane commercialisée sous la marque "IONAC 3475" constituée d'un support en polypropylène et de sites
45 échangeurs d'anions du type ammonium quaternaire.

Les 7 compartiments sont des cadres en polypropylène de 20 mm d'épaisseur solidarisés par des tiges filetées ; l'étanchéité est obtenue par des joints en chlorure de polyvinyle PVC ; chaque compartiment a un volume utile de 77 ml.

50 La liqueur cathodique est répartie dans les trois compartiments à partir d'un circuit de conditionnement thermique constitué d'une pompe et d'un échangeur de chaleur ; cette recirculation a pour effet de provoquer l'agitation du milieu réactionnel ; les compartiments ne sont pas munis de promoteurs de turbulence. Le volume total de liqueur cathodique ainsi mise en jeu est de 340 ml. La liqueur anodique n'est pas agitée.

55 Le catholyte contient 500 mmoles (67,6 g ; 179,1 g.kg de nitro-2-méthyl-2-propanediol-1-3 et 29 g H_2SO_4 (7,7 % en poids). Le rapport molaire $H^+ R-NO_2$ est donc de 1,186. L'anolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 39%.

On porte le catholyte à $50^\circ C$ et on établit une densité de courant cathodique de 10 A.dm². La tension

mesurée sur la cathode centrale par rapport à une électrode à calomel saturée ECS, grâce à un montage constitué d'un tube capillaire et d'un verre fritté au contact de la cathode est voisine de -0,6V/ECS.

A la fin de la première étape, la variation de la tension de cathode est rapide ; on porte alors la liqueur cathodique à 80 °C et on poursuit l'opération avec la même densité de courant ; la tension de cathode prend une valeur voisine de - 1,5 V/ECS.

On contrôle parallèlement l'avancement de la réaction par analyse potentiométrique de la liqueur cathodique qui mesure les teneurs en acidité libre, R-NHOH et R-NH₂ ; un test semi-quantitatif phmétrique indique la disparition de R-NO₂ ; on mesure aussi les variations de volume de catholyte et de l'anolyte dans lesquels on rajoute éventuellement de l'eau.

A la fin de la deuxième étape, contrôlée par analyse chimique (disparition du point d'inflexion correspondant à R-NHOH sur la graphe potentiométrique), on vide les compartiments anodiques qu'on remplit immédiatement d'eau pure en laissant les électrodes sous tension ; la tension interpolaire prend une valeur élevée, puis diminue à cause de l'augmentation progressive d'acidité de l'anolyte, passe par un minimum et augmente à nouveau à cause de la diminution de conductibilité du catholyte causée par son appauvrissement progressif en ions.

Finalement, on recueille une solution cathodique contenant 1,57 mole/kg R-NH₂ (165 g/kg), 0,2 g H₂SO₄/kg ; la teneur en dérivé nitré et hydroxylamine est nulle.

Par évaporation à sec sous pression réduite, on obtient finalement un précipité blanc contenant 99% d'amino-2-méthyl-2-propanediol-1-3 (dosage par chromatographie en phase vapeur) ; son point de fusion est de 108 °C.

Le rendement global par rapport au dérivé nitré initial est supérieur à 95% ; l'efficacité du courant est de 67% pour la réduction électrochimique. La dépense totale d'énergie (y compris l'électrodialyse) est de 11 kwh/kg.

La solution anodique recueillie est une solution aqueuse sulfurique titrant 39% H₂SO₄ et elle peut être recyclée. La solution aqueuse sulfurique recueillie après l'électro-électrodialyse peut être utilisée en partie du côté cathodique après remise au titre en H₂SO₄ et addition d'une nouvelle charge de dérivé nitré.

Exemple 2

On utilise le même électrolyseur que dans l'exemple 1 mais on traite une solution sulfurique de tris (hydroxyméthyl) nitrométhane à la concentration de 1,068 moles/kg (161 g/kg) ; la concentration en H₂SO₄ est telle que le rapport H⁺/R-NO₂ = 1,19 ; le titre de l'anolyte est de 35,5% H₂SO₄.

On opère avec une densité de courant cathodique de 9 A/dm² ; la température de catholyte est maintenue à 50 °C pendant la première phase puis portée à 80 °C pour la deuxième phase.

Après électro-électrodialyse effectuée comme dans l'exemple 1, on obtient une solution pure d'amine ne contenant plus d'hydroxylamine ni d'acide sulfurique ; son titre est de 1,171 moles/kg (142 g/kg).

Le rendement chimique par rapport au dérivé nitré initial est de 91% molaire : l'efficacité du courant est de 55% ; la consommation d'énergie est de 8,6 kwh/kg pour l'électrolyse et de 12,3 kwh/kg pour l'ensemble électrolyse-électro-électrodialyse.

Par évaporation à sec du catholyte, on recueille un produit solide blanc titrant 96% (dosage par chromatographie en phase vapeur).

Exemple 3

On utilise une cellule analogue à la précédente, mais ne comportant qu'un compartiment cathodique entre deux compartiments anodiques ; la cathode est en Pb, les anodes en titane ruthénié ; le diaphragme est une membrane échangeur d'anion, commercialisée sous la marque "IONAC"3475.

On effectue la réduction du nitro-2-méthyl-2-propanediol en opérant avec un catholyte contenant 1 mole/kg dérivé nitré ; on opère à 20 A/dm² à 80 °C ; le rapport H⁺/RX varie de 1,5 à 1,1 en cours d'opération.

On obtient avant électrodialyse une solution contenant 0,880 mole/kg de amino-2-méthyl-2-propanediol-1-3.

Le rendement chimique par rapport au dérivé nitré est de 94,6% L'efficacité du courant est de 74,7%. La consommation énergétique est de 7,8 kwh/kg. La solution obtenue ne contient que l'amino-alcool et de l'acide sulfurique et elle peut être très facilement purifiée et concentrée par électro-électrodialyse.

Exemple 4

On opère dans la cellule d'électrolyse utilisée dans l'exemple 3 dans laquelle on a remplacé la cathode en Pb par une cathode constituée d'un amalgame Cu-Hg préparé par immersion pendant 10 minutes d'une plaque de Cu d'épaisseur 1 mm dans une solution de sulfate mercurique (3%) et H₂SO₄ (10%).

On utilise une densité de courant cathodique de 10 A/dm²; la solution traitée contient 0,737 mole/kg de méthyl-2-nitro-2-propanediol-1-3 ; elle est maintenue à 30 ° C.

On obtient avant le traitement final de purification, une solution aqueuse de méthyl-2-amino-2-propanediol-1-3 et d'acide sulfurique. L'efficacité du courant est de 80%. Le rendement chimique par rapport au dérivé nitré est de 97%.

Exemple 5

On opère sur une cellule à trois compartiments, identique à celle de l'exemple 3, sauf qu'elle est munie d'un diaphragme membrane échangeur de cations, commercialisée sous la marque "IONAC" MC 3470.

On effectue la réduction du nitro-2 méthyl-2 propanediol 1-3 obtenu en solution par addition de nitroéthane à une solution de formaldéhyde à 50 ° C, le pH étant maintenu à 9,5 par addition d'une solution de soude 15 N. On ajuste ensuite la concentration de la solution à 0,95 moles/kg de dérivé nitré et 0,97 équivalent H₂SO₄/kg.

On opère sur cathode de mercure (cuivre amalgamé) à 30 ° C ; la densité de courant est de 10 A/dm² sur la cathode et 9,6 A/dm² sur le diaphragme.

Après électrolyse, on obtient une solution contenant 0,831 mole/kg d'amino-alcool et 0,867 équivalent H₂SO₄ par kg, dont on extrait très facilement l'amino-alcool pur par EED et évaporation à sec. La conversion du dérivé nitré en dérivé aminé est quantitative et l'efficacité du courant cumulé sur les deux étapes de la réduction électrochimique est de 80%; la consommation d'énergie à l'électrolyse est de 9,8 kwh/kg de produit fini.

Exemple 6

On opère avec la même cellule équipée d'un diaphragme MEC sur un mélange riche en nitro-2 butanol-1, ayant la composition suivante :

. Nitro-2 butanol-1	86 % en poids
. Nitro-2 éthyl-2 propanediol-1-3	11 %

. Nitro-1 propane	1,5 %
. Eau	1,5 %

On effectue la réduction sur la cathode de cuivre amalgamé à 10 A/dm² sur la cathode et 9,6 A/dm² sur le diaphragme. La température du catholyte est de 30 ° C ; c'est une solution aqueuse contenant 1,075 mole/kg de dérivés nitrés et 1,21 equ.kg H₂SO₄.

Après électrolyse, on obtient une solution aqueuse sulfurique contenant 0,845 mole/kg de dérivés aminés et 1,03 equ.kg H₂SO₄ ; on dose un reste de fonction hydroxylamine dans la solution ne représentant que 2,5% molaire des produits organiques. Par électro-électrodialyse EED et extraction de l'eau, on obtiendra facilement une solution presque pure d'amino-alcools.

L'efficacité globale du courant est de 75% et la dépense d'énergie à l'électrolyse est de 9 kwh/kg de dérivés aminés ; le rendement chimique, par rapport aux dérivés nitrés initiaux, est de 90,9%.

Exemple 7

On traite à 30 ° C sur la même cellule que dans l'exemple précédent une solution aqueuse de tris

(méthyl hydroxy) nitro méthane dans l'acide sulfurique et contenant 1,94 mole/kg de dérivé nitré et 2,32 eq/kg H₂SO₄ ; la densité de courant est de 13,9 A/dm² sur la cathode et 13,3 A/dm² sur le diaphragme.

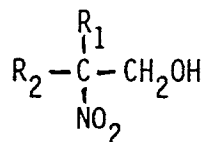
On obtient une solution aqueuse sulfurique contenant 1,134 mole/kg de tris (méthylhydroxy) amino méthane, soit 137 g/kg et 1,391 eq/kg H₂SO₄ ; on peut très facilement extraire l'amino-alcool pur par un traitement EED suivi d'une évaporation à sec ; l'efficacité globale du courant d'électrolyse est de 65%.

Revendications

10

1. Procédé de fabrication d'amino-alcools par réduction électrochimique de nitro-alcools en milieu sulfurique en trois étapes, caractérisé en ce qu'on opère la réduction du groupement nitré sur une cathode élaborée dans un matériau à forte surtension d'hydrogène en traitant une solution sulfurique du dérivé nitré, lors de la première étape de réduction en hydroxylamine, la réaction est conduite sur une cathode dont la tension est moyennement électronégative, dans la deuxième étape de réduction en amino-alcool la tension électronégative est plus élevée en valeur absolue ; et dans la troisième étape on soumet, la solution sulfurique d'amino-alcool obtenue à une opération de purification par électro-électrodialyse et élimination de l'eau.
2. Procédé de fabrication d'amino-alcools, selon la revendication 1, caractérisé en ce que la nitro-alcool soumis à la réduction électrochimique est représenté par la formule

25



30

dans laquelle R₁ et R₂ ensemble ou séparément sont l'hydrogène, un groupement hydroxyalkyle tel hydroxyméthyle, un groupement alcoyle linéaire ou ramifié, en particulier méthyle, éthyle, propyle ou contenant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 3.

35

3. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon la revendication 2, caractérisé en ce que le nitro-alcool est le nitro-2-méthyl-2 propanol-1, nitro-2 méthyl-2-propanediol-1,3, nitro-2 éthyl-2 propanediol-1,3, nitro-2-butanol-1, tris (hydroxyméthyl) nitrométhane.
4. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dérivé nitré matière première utilisé est sous forme de la solution brute obtenue par réaction du formaldéhyde et de la nitroparaffine correspondante.
5. Procédé de fabrication d'amino-alcools, selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution cathodique soumise à l'électrolyse a une composition telle que la rapport molaire H⁺/R-NO₂ soit compris entre 1 et 1,5, et dont la température est fixée à une valeur comprise entre 20 et 100 °C.
6. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la réduction électrochimique des nitro-alcools est mise en oeuvre dans un appareil dans lequel les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par une membrane échangeur de cations.
7. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la réduction électrochimique des nitro-alcools est mise en oeuvre dans un appareil dans lequel les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par une membrane échangeur d'anions.
8. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon une quelconque des revendications 1 à 5 et 7 caractérisé en ce que la purification finale par électro-électrodialyse est réalisée dans un appareil dont les anodes et cathodes sont constituées de matériaux respectivement à faible surtension d'oxygène et d'hydrogène et dans lequel les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un diaphragme constitué d'une membrane échangeur d'anions.

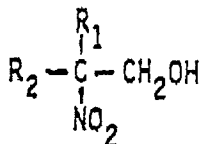
55

9. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on alimente l'appareil d'électro-électrodialyse du côté cathodique par la solution sulfurique d'amino-alcool et du côté anodique par de l'eau pure.
- 5 10. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon une quelconque des revendications 1 à 5 et 7 caractérisé en ce que la purification finale du catholyte est réalisée dans la réacteur électrochimique en remplaçant par de l'eau pure la solution concentrée d'acide sulfurique contenue dans la compartiment anodique.
11. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon la revendication 1, caractérisé en ce que les cathodes
10 sont réalisées dans un matériau à forte surtension d'hydrogène, tel le mercure, sous forme d'amalgame, le plomb, le zirconium.
12. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution
15 aqueuse sulfurique concentrée constituant l'anolyte est recueillie et réutilisée dans une opération ultérieure.
13. Procédé de fabrication d'amino-alcools selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution
20 aqueuse sulfurique diluée recueillie du côté anodique est réutilisée du côté cathodique après une nouvelle charge de nitro-alcool.

Claims

1. Process for manufacture of amino-alcohols, by electro-chemical reduction of nitro-alcohols in sulphuric
25 medium in three stages, in which during the first stage of reduction into hydroxylamine, the reduction of the nitrated group is performed on a cathode constructed in a material having a high hydrogen overpressure by treating a sulphuric solution of the nitrated derivative, the reaction being conducted on a cathode the voltage of which is moderately electro-negative; during the second stage of reduction into amino-alcohol, the electronegative voltage is higher as an absolute value; and during the third stage the
30 sulphuric solution of amino-alcohol obtained is subjected to an operation of purification by electro-electrodialysis and removal of water.

2. Process for manufacture of amino-alcohols, as claimed in claim 1, characterised in that the nitro-alcohol
35 subjected to the electrochemical reduction is represented by the formula



- 40 in which R₁ and R₂ together or separately are hydrogen, a hydroxyalkyl group such as hydroxymethyl, a linear or branched alkyl group, in particular methyl, ethyl, propyl or containing a number of carbon atoms greater than 3.

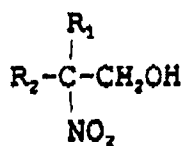
3. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in claim 2, characterised in that the nitro-alcohol
45 is 2-nitro-2-methyl-1-propanol, 2-nitro-2-methyl-1,3-propanediol, 2-nitro-1-butanol, tris (hydroxymethyl) nitromethane.
4. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in any of claims 1 to 3, characterised in that the
50 nitrated derivative raw material used is in the form of the raw solution obtained by reaction of formaldehyde and the corresponding nitroparaffin.
5. Process for manufacture of amino-alcohols, as claimed in any of claims 1 to 4, characterised in that the
55 cathodic solution subjected to the electrolysis has a composition such that the molar ratio H⁺ R-NO₂ is between 1 and 1.5, its temperature being fixed at a value of between 20 and 100 °C.
6. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in any of claims 1 to 5, characterised in that the

electrochemical reduction of the nitro-alcohols is implemented in an apparatus in which the anodic and cathodic compartments are separated by a cation exchange membrane.

7. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in any of claims 1 to 5, characterised in that the electrochemical reduction of the nitro-alcohols is implemented in an apparatus in which the anodic and cathodic compartments are separated by an anion exchange membrane.
8. process for manufacture of amino-alcohols as claimed in any of claims 1 to 5 and 7 characterised in that the final purification by electro-electrodialysis is performed in an apparatus the anodes and cathodes of which are constituted by materials having respectively a slight overpressure of oxygen and of hydrogen and in which the anodic and cathodic compartments are separated by a diaphragm constituted by an anion exchange membrane.
9. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in any of claims 1 to 8, characterised in that the electro-electrodialysis apparatus is fed on the cathode side with the sulphuric amino-alcohol solution and on the anode side with pure water.
10. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in any of claims 1 to 5 and 7 characterised in that the final purification of the catholyte is performed in the electrochemical reactor by replacing the concentrated solution of sulphuric acid contained in the anodic compartment by pure water.
11. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in claim 1, characterised in that the cathodes are constructed in a material having a high overpressure of hydrogen, such as mercury, in amalgam form, lead, zirconium.
12. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in claim 1, characterised in that the aqueous concentrated sulphuric solution constituting the anolyte is collected and reused in a subsequent operation.
13. Process for manufacture of amino-alcohols as claimed in claim 1, characterised in that the diluted aqueous sulphuric solution collected on the anode side is reused on the cathode side after recharging with nitro-alcohol.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen durch elektrochemische Reduktion von Nitroalkoholen in schwefelsaurem Milieu in drei Stufen, in denen man während der ersten Reduktionsstufe zu Hydroxylamin die Reduktion der Nitrogruppe an einer Kathode durchführt, die aus einem Material mit starker Überspannung gegen Wasserstoff besteht, indem man eine schwefelsaure Lösung des Nitroderivates behandelt, wobei die Reaktion an einer Kathode durchgeführt wird, deren Spannung im Mittel elektronegativer ist; während der zweiten Reduktionsstufe zu Aminoalkohol ist die elektronegative Spannung im absoluten Wert erhöht; und in der dritten Stufe unterwirft man die schwefelsaure erhaltene Aminoalkohollösung einer Reinigungsbehandlung durch Elektro-Elektrodialyse und Eliminierung des Wassers.
2. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der der elektrochemischen Reduktion unterworfenen Nitroalkohol durch die Formel



- dargestellt wird, in welcher R_1 und R_2 zusammen oder getrennt Wasserstoff, eine Hydroxyalkylgruppe, wie Hydroxymethyl, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe sind, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl oder eine solche, die mehr als 3 Kohlenstoffatome enthält.

3. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Nitroalkohol das Nitro-2-methyl-2-propanol-1, Nitro-2-methyl-2-propandiol-1,3, Nitro-2-ethyl-2-propandiol-1,3, Nitro-2-butanol-1, tris-(Hydroxymethyl)-nitromethan ist.
- 5 4. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das als erstes Ausgangsmaterial verwendete Nitroderivat in Form der Rohlösung durch Reaktion von Formaldehyd und von entsprechendem Nitroparaffin erhalten wird.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die kathodische Lösung der Elektrolyse mit einer Zusammensetzung unterworfen wird derart, daß das molare Verhältnis $H^+ \cdot R \cdot NO_2$ zwischen 1 und 1,5 liegt, wobei dessen Temperatur auf einen Wert zwischen 20 und 100 °C festgelegt wird,
- 15 6. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrochemische Reduktion von Nitroalkoholen in einem Apparat durchgeführt wird, in welchem die anodischen und kathodischen Kammern durch eine Kationenaustauschermembran getrennt sind.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrochemische Reduktion der Nitroalkohole in einem Apparat durchgeführt wird, in welchem die anodischen und kathodischen Kammern durch eine Anionenaustauschermembran getrennt sind.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Endreinigung durch Elektro-Elektrodialyse in einem Apparat erfolgt, dessen Anoden und Kathoden aus Materialien mit schwacher Überspannung gegen Sauerstoff bzw. Wasserstoff bestehen und in welchem die anodischen und kathodischen Kammern durch ein Diphragma getrennt sind, welches aus einer Anionenaustauschermembran besteht.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Apparat der Elektro-Elektrodialyse an der kathodischen Seite mit der schwefelsauren Aminoalkohollösung und auf der anodischen Seite mit reinem Wasser versorgt.
- 35 10. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Endreinigung des Katholyten in dem elektrochemischen Reaktor dadurch durchgeführt wird, daß man durch das reine Wasser die konzentrierte Schwefelsäurelösung ersetzt, die in der anodischen Kammer enthalten ist.
- 40 11. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kathoden aus einem Material mit starker Überspannung gegen Wasserstoff bestehen, wie Quecksilber, in Form von Amalgam, Blei, Zirkonium.
- 45 12. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige konzentrierte schwefelsaure Lösung, welche den Anolyten bildet, aufgefangen und bei einem späteren Verfahren wieder verwendet wird.
- 50 13. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkoholen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige, verdünnte schwefelsaure Lösung an der anodischen Seite aufgefangen und an der kathodischen Seite nach einer neuen Zufuhr von Nitroalkohol wieder verwendet wird.