

Chimia 46 (1992) 103-106
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Oxydation d'alkyltoluènes par le sulfate manganique préparé par électrochimie

Pierre Vaudano*

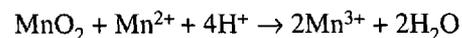
Abstract. The electro-oxidation of manganous to manganic sulfate has been studied on a pilot scale. We discuss the scale-up of the pilot results to an industrial production set-up. Manganic sulfate has been used for the oxidation of alkyltoluenes.

Introduction

Le procédé classique d'oxydation d'alkyltoluènes en alkylbenzaldéhydes repose sur l'utilisation de bioxyde de manganèse naturel dans un milieu sulfurique.

Cette méthode présente le désavantage de produire 302 kg de sulfate de manganèse et de consommer 196 kg d'acide sulfurique par kmol d'alkyltoluène oxydé. A la production de sulfate de manganèse, qui peut représenter 2 à 3 fois le poids de l'alkylbenzaldéhyde formé, vient encore s'ajouter environ 20% d'impuretés (silice, oxydes de fer, d'aluminium etc.) contenues dans le bioxyde de manganèse naturel. Le bioxyde de manganèse ne répondant pas à la formule MnO_2 [1], mais étant constitué de ions Mn^{4+} et Mn^{3+} , ce dernier peut être considéré comme le véritable agent d'oxydation des dérivés toluéniques.

Les ions Mn^{2+} , sous forme de $MnSO_4$, étant réoxydés en Mn^{3+} par les ions Mn^{4+} :

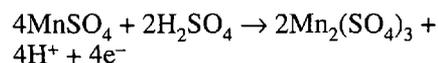


En préparant du sulfate manganique $Mn_2(SO_4)_3$ par recyclage du $MnSO_4$ qui résulte de l'oxydation d'alkyltoluènes, le problème de l'élimination de quantité importante de déchets est ainsi résolu.

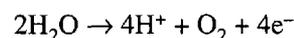
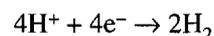
La préparation à l'échelle pilote et industrielle du sulfate manganique est présentée dans cette communication.

Préparation pilote du sulfate manganique

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'oxydation électrochimique du $MnSO_4$ en milieu sulfurique [2][3]. L'unité pilote a été réalisée sur la base de la documentation publiée et permet d'effectuer l'oxydation anodique du Mn^{2+} :



La réaction anodique est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène à la cathode, alors qu'une réaction secondaire à l'anode conduit à la formation d'oxygène par décomposition de l'eau:



L'installation pilote (fig. 1) a été conçue pour un mode de travail discontinu. Elle est constituée d'un réservoir agité de 400 l en acier émaillé et d'un réacteur électrochimique comprenant 10 cellules dont la surface totale des électrodes bipo-

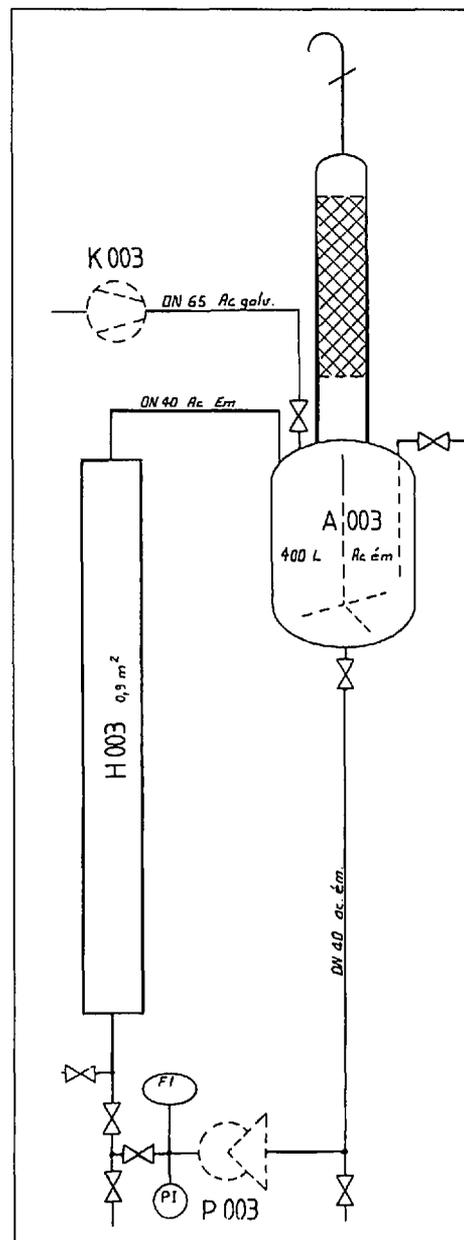


Fig. 1. Installation pilote électrochimique. A003: réservoir de 400 l, H003: réacteur électrochimique, K003: ventilateur, P003: pompe de circulation.

laires s'élève à 0,9 m². Le paquet d'électrodes métalliques est assemblé en séparant les plaques par des joints (fig. 2), les électrodes terminales étant reliées à la source de courant continu.

L'oxydation électrochimique du Mn^{2+} est effectuée en faisant circuler, par l'in-

Schéma 1

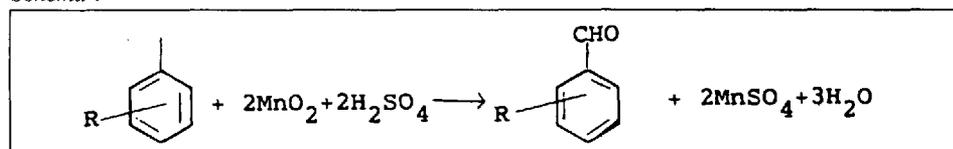
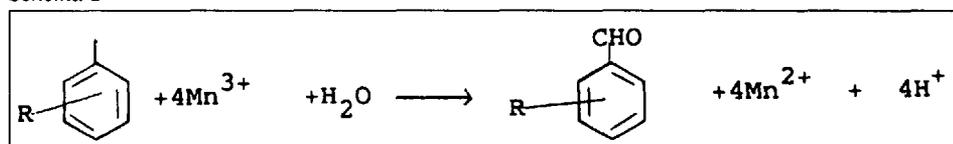


Schéma 2



*Correspondance: Dr. P. Vaudano
Givaudan-Roure SA
CH-1214 Vernier-Genève

termédiaire de la pompe P003, une suspension de 1 kmole de $MnSO_4 \cdot H_2O$ dans 535 kg H_2SO_4 à 55–60% du réservoir A003 au réacteur électrochimique H003. Les électrodes sont alimentées par un courant continu dont l'intensité est fixée à 300 A, alors que la température de la suspension est maintenue entre 80 et 85°. Le ventilateur K003 permet d'introduire un flux d'air dans le réservoir A003 de manière à diluer à une concentration inférieure à 4% l'hydrogène dégagé à la cathode. La circulation de la suspension à travers le réacteur électrochimique est maintenue jusqu'à l'obtention d'un taux de conver-

sion du Mn^{2+} compris entre 85 et 90%. L'évolution de la concentration du Mn^{3+} est suivie par analyse iodométrique d'échantillons prélevés à intervalles réguliers.

Le rendement de courant a été calculé pour la réaction d'oxydation du Mn^{2+} en Mn^{3+} par la relation:

$$\eta = \frac{(Mn^{3+} - Mn_0^{3+}) \cdot M}{Ah_{cellule}} \cdot \frac{26,8}{N} \cdot \frac{Ah}{\text{éq.}} \cdot 100$$

M = masse d'électrolyte en kg, N = nombre de cellules du réacteur électrochimique

Mn^{3+}, Mn_0^{3+} = équivalent Mn^{3+} par kg d'électrolyte au temps t et $t = 0$

Le rendement de courant mesuré au cours des opérations pilotes était compris entre 53 et 55%.

Cinétique de l'oxydation du Mn^{2+}

Sur la base de mesures représentatives, il apparaît que la formation du Mn^{3+} suit une cinétique d'ordre zéro (fig. 3), la constante de vitesse, calculée par régression linéaire étant égale

à $0,138 \left[\frac{\text{eq}}{\text{kg h}} \right]$ (coefficient de corrélation 0,9986).

L'évolution du Mn^{3+} et le taux de conversion du Mn^{2+} ($Mn_0^{2+} = 1,54 \text{ éq/kg}$) reportés dans le tab. 1, représentent des valeurs typiques obtenues lors des mesures.

Il est vraisemblable que la constante de vitesse mesurée corresponde à une vitesse globale impliquant la cinétique chimique d'oxydation (non limitante) et principalement le fait que la concentration du Mn^{2+} dissous dans l'électrolyte reste constante pendant la majeure partie de la réaction, c'est-à-dire aussi longtemps que le sel solide est présent.

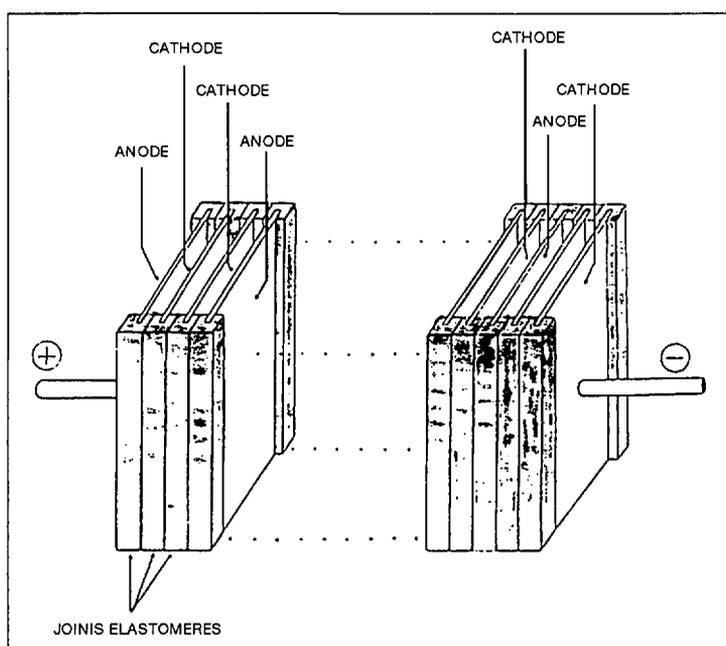


Fig. 2. Détail des électrodes

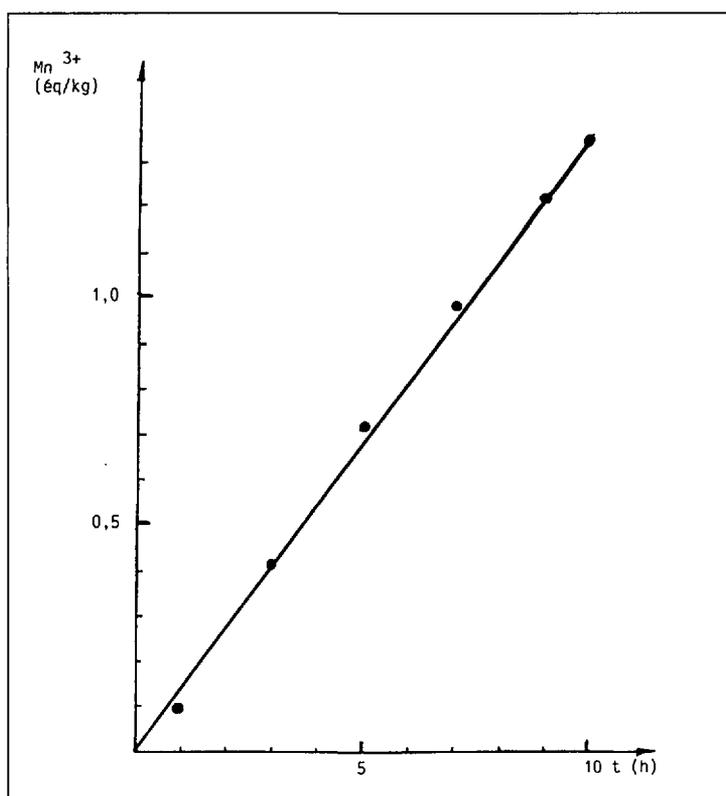


Fig. 3. Quantité de Mn^{3+} formé en fonction du temps

Réacteur électrochimique industriel

A partir des expériences faites à l'échelle pilote, une installation industrielle a été réalisée en construisant un réacteur électrochimique de 16 cellules constituées d'électrodes bipolaires de surface totale égale à 18,3 m². L'appareillage (fig. 4) comprend le réacteur électrochimique, H201, relié à un séparateur de bulles S201 qui permet d'éliminer l'hydrogène et l'oxygène formés en les diluant avec l'air introduit par le ventilateur K201. Une pompe de circulation P201 assure un recyclage de l'électrolyte entre le séparateur et le réacteur électrochimique.

L'installation est conçue pour opérer en travail continu. Un flux d'environ 700 l/h de Mn^{2+} dans l'acide sulfurique est introduit dans le réacteur qui travaille à une température de 85–90° et une intensité de courant de 4000 A. Le Mn^{3+} est recueilli par débordement du séparateur dans un réservoir tampon d'où il sera prélevé pour effectuer l'oxydation des alkyltoluènes.

Dans cette installation, un rendement

de courant identique à celui du réacteur pilote a été obtenu lorsque le taux de conversion du Mn^{2+} était inférieur à 90%.

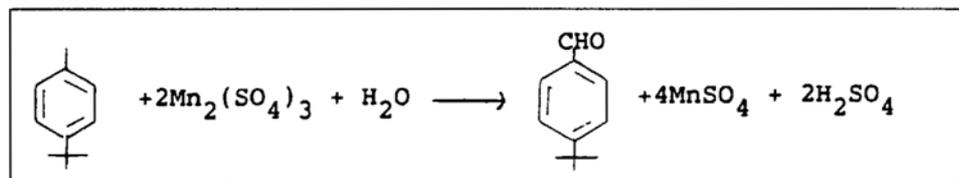
Tab. 1. Evolution du taux de conversion du Mn^{2+}

t [h]	Mn^{3+} éq/kg	$X_{Mn^{2+}}$ [%]
1	0,09	5,8
3	0,41	26,6
5	0,72	46,7
7	0,99	64,3
9	1,22	79,2
10	1,35	87,7

Oxydation d'alkyltoluènes

Le $Mn_2(SO_4)_3$ préparé par électrochimie est utilisé pour l'oxydation d'alkyltoluènes en aldéhydes correspondants, plus particulièrement pour la production de *p*-(*tert*-butyl)benzaldéhyde (TBB) à partir du *p*-(*tert*-butyl)toluène (TBT):

Schéma 3



phénomènes de transfert et à la cinétique chimique impliqués lors de l'opération.

En résumé, l'oxydation d'alkyltoluènes par électrochimie indirecte permet d'éliminer les déchets provenant de l'utilisation des composés du manganèse:

Deux modes de travail ont été comparés en ce qui concerne la sélectivité et la productivité: les opérations discontinues dans un réacteur de 630 l et les opérations continues dans une cascade de réacteurs parfaitement agités.

Les opérations discontinues sont effectuées à la température de 95–100° en introduisant un excès de TBT sur l'électrolyte contenu dans le réacteur. La réaction est considérée comme terminée lorsque la disparition du Mn^{3+} est constatée par analyse. Après séparation des phases, le phase minérale est renvoyée dans le réacteur électrochimique, alors que la phase organique est rectifiée pour récupérer l'excès de TBT et produire du TBB à 99% de pureté.

La cascade (fig. 5) est constituée de trois réacteurs de volume identique, le premier étant alimenté par les flux de TBT et d'électrolyte, les deux autres par le débordement du réacteur qui le précède.

Les conditions de travail des deux systèmes sont résumées dans le tab. 2 qui comprend également une comparaison des résultats obtenus.

Alors que la sélectivité du TBB est pratiquement identique pour les deux modes de travail, il n'en est pas de même pour le rendement sur l'oxydant qui est mieux utilisé dans le système continu. Dans ce modèle de réaction où deux phases liquides et deux phases solides (cristaux de $MnSO_4$ et $Mn_2(SO_4)_3$) sont présents, il n'est pas étonnant de constater une différence entre les performances des divers types de réacteurs, l'hydrodynamique des flux, déterminées par la géométrie du réacteur et du mobile d'agitation, étant à prendre en considération pour apprécier les résultats obtenus. La connaissance du déroulement global de la réaction devrait résulter d'études relatives aux

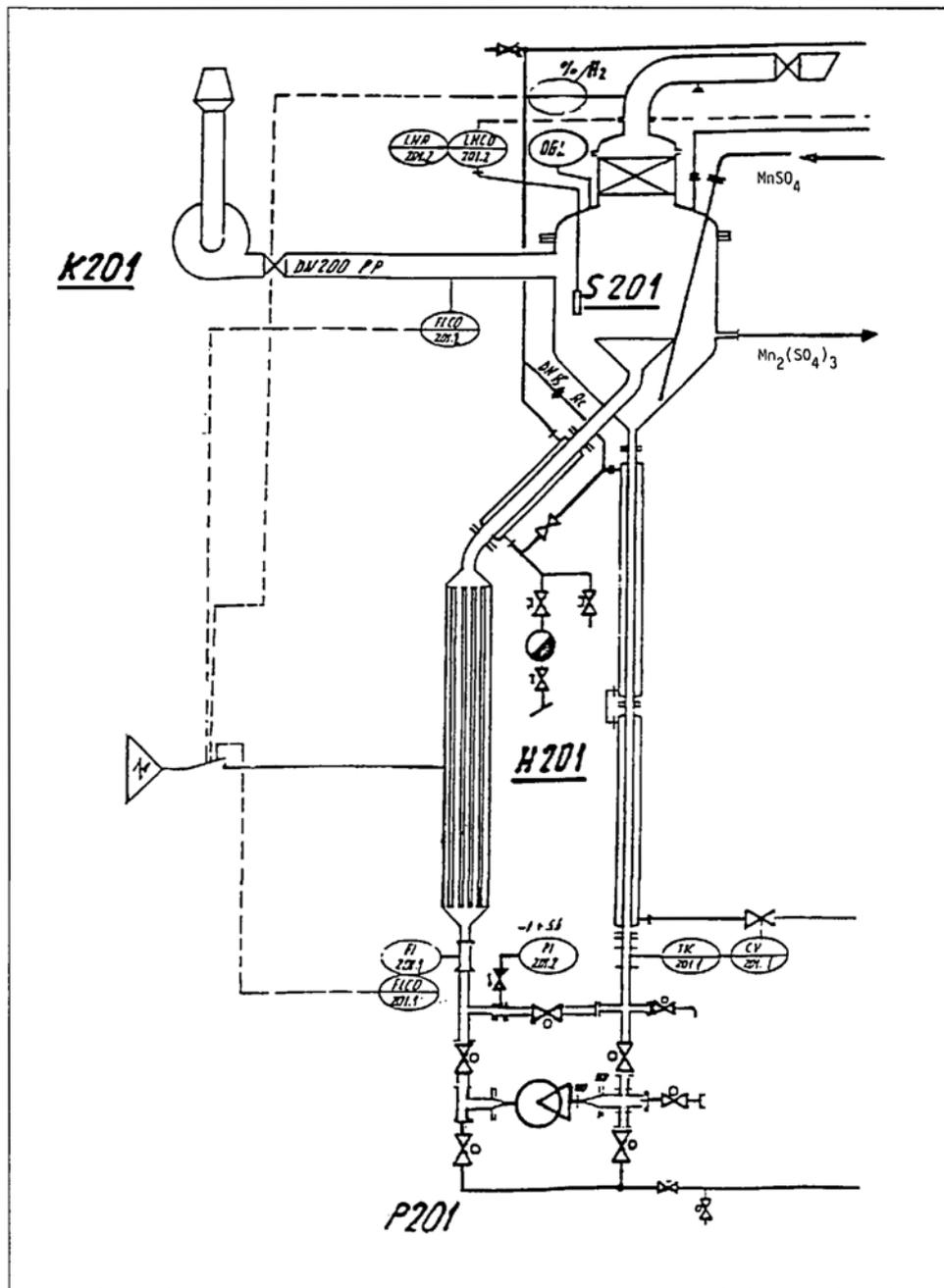


Fig. 4. Réacteur électrochimique industriel

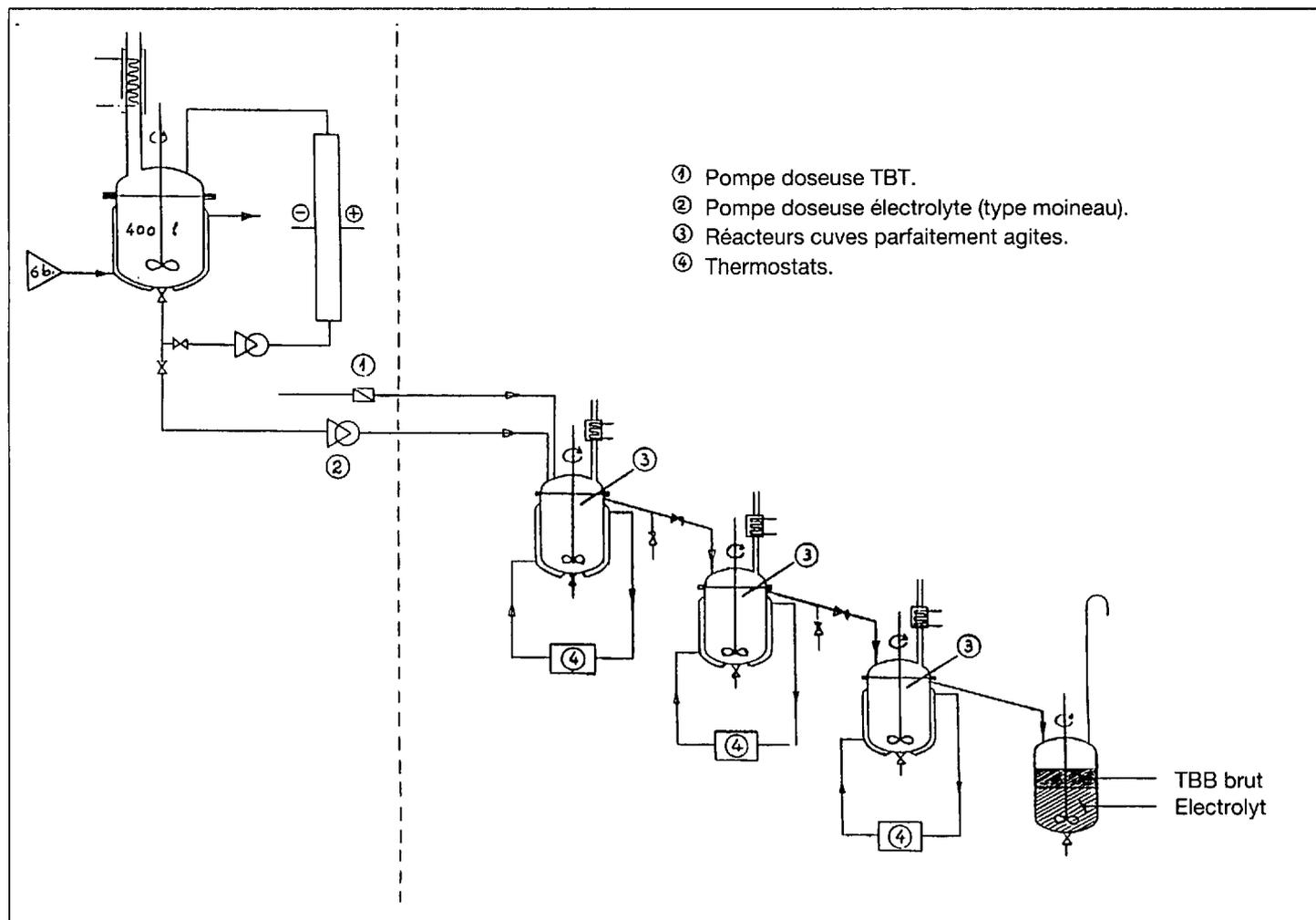


Fig. 5. Installation pilote d'oxydation d'alkyltoluènes

Tab. 2. Comparaison des réacteurs continu et discontinu

	Continu	Discontinu
TBT	9,4 kg/h	80 kg/operation
éq Mn ³⁺ /1 kg TBT	8,3	9,0
Volume mélange réaction	0,034 m ³	0,4 m ³
Conversion X _{TBT} [%]	28,8	24,8
Sélectivité S _{TBB} [%]	83,6	83,8
Rendement sur Mn ³⁺ [%]	85,1	67,0
Productivité (kgTBB/h · m ³)	72,2	15,3

Reçu le 22 janvier 1992

[1] J. Brenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 1.
 [2] Ch. Comninellis, E. Plattner, *J. Electrochim. Soc.* **1982**, 129, 749.
 [3] Ch. Comninellis, E. Plattner, *Chimia* **1986**, 40, 413.
 [4] *Givaudan & Cie*, EP 131001/19.12.1983.

- par recyclage et réoxydation électrochimique du MnSO₄ en Mn₂(SO₄)₃
- par suppression de la consommation d'acide sulfurique, formé au cours de l'oxydation chimique du dérivé toluénique et consommé lors de la réaction électrochimique.

La méthode de préparation du TBB par électrochimie indirecte fait l'objet d'un brevet de procédé [4].

Nous remercions très sincèrement M. le Prof. E. Plattner et le Dr. Ch. Comninellis de l'EPFL de leurs conseils et de leurs participations au développement des réacteurs électrochimiques.