

# Sulfate manganique préparé par électrochimie et utilisation en synthèse organique

Pierre Vaudano

## Utilisation du sulfate manganique

L'utilisation du sulfate manganique,  $Mn_2(SO_4)_3$ , est mentionnée dans des activités concernant les polymères, le traitement des papiers récupérés et la synthèse en chimie organique. Dans ce dernier domaine, le sulfate manganique a été appliqué à la décarboxylation oxydative de l'acide glycolique et de l'acide phénylacétique [1], à l'oxydation du glycolaldéhyde [2] et d'alpha-amino acides [3], et surtout à la production de benzaldéhydes substitués en oxydant sélectivement les dérivés toluéniques selon le schéma 1 [4].

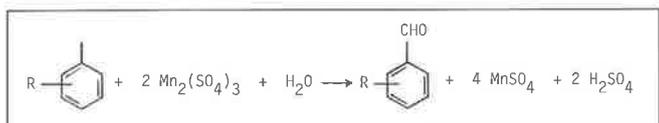


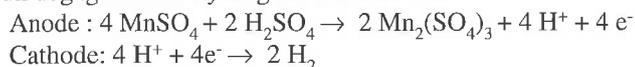
Schéma 1 – R = alkyl, alkoxy.

Plusieurs méthodes industrielles sont disponibles pour effectuer cette réaction à grande échelle. Les principales concernent l'oxydation catalytique par l'air en phase gazeuse ou liquide, la bromuration, suivie de l'hydrolyse du dérivé dibromé, l'oxydation électrochimique directe en milieu alcoolique et l'utilisation de sels métalliques comme oxydants. Cette dernière méthode présente des avantages certains, lorsque le sel métallique peut être facilement récupéré et régénéré dans son état initial d'oxydation.

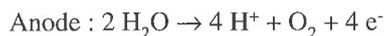
En répondant avantageusement à ces conditions, le sulfate manganique représente un réactif de choix pour oxyder les dérivés toluéniques.

## Principe de préparation par électrochimie

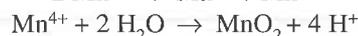
La préparation habituelle du  $Mn_2(SO_4)_3$  consiste en une oxydation électrochimique du sulfate manganéux, en milieu sulfurique. La formation de  $Mn^{3+}$  à l'anode est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène à la cathode.



La réaction secondaire de décomposition de l'eau à l'anode peut conduire à une baisse de rendement de courant si les conditions opératoires ne sont pas correctement adaptées.



L'acide sulfurique, à une concentration supérieure à 50 %, est nécessaire pour stabiliser le  $Mn^{3+}$  qui, en milieu plus dilué, subit une dismutation en  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{4+}$ , ce dernier étant transformé par l'eau en  $MnO_2$ .



Le  $MnO_2$  est également un réactif utilisé pour l'oxydation de dérivés toluéniques. Cependant, pour une raison uniquement pratique, relative au dépôt sur les électrodes, il est préférable d'éviter sa formation dans un électrolyte destiné à la synthèse organique.

Bien que le sulfate manganique soit aussi peu soluble (19 mmol/L à 85 °C) dans  $H_2SO_4$  55 %, il peut par contre être maintenu sous agitation comme une suspension de solide dans le liquide, sans se déposer sur les électrodes.

## Comparaison avec le bioxyde de manganèse

L'oxydation des dérivés du toluène par le sulfate manganique, constitue une solution avantageuse pour remplacer le bioxyde de manganèse naturel, oxydant classique de cette réaction selon le schéma 2.

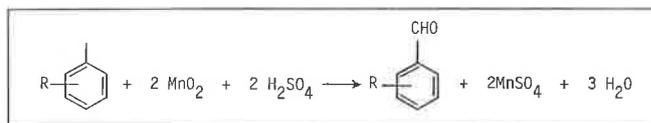


Schéma 2.

La qualité habituelle du  $MnO_2$  mis en œuvre pour l'oxydation correspond à la pyrolusite, produit d'origine naturelle, contenant outre l'oxydant, environ 20 % d'impuretés présentes sous forme de silice et d'oxydes métalliques principalement. Ces impuretés vont être ajoutées en tant que déchets au sulfate manganéux formé au cours de la réaction et dont le poids représente environ 3 à 4 fois la quantité d'alkylbenzaldéhyde produit. En appliquant un procédé électrochimique pour oxyder le sulfate manganéux pur, il est facile de constater que le bilan sur l'acide sulfurique est équilibré entre l'oxydation anodique qui consomme de l'acide, alors que la réaction avec l'alkyltoluène en restitue une quantité équivalente. Le seul rejet du procédé est constitué par un flux d'hydrogène.

La supériorité du sulfate manganique peut également être constatée lorsque les performances obtenues avec ce réactif sont comparées à celles du bioxyde de manganèse, reportées dans le tableau 1 relatif à la transformation du *p*-tertbutyltoluène (TBT) en *p*-tertbutylbenzaldéhyde (TBB).

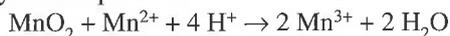
Si la productivité est pratiquement équivalente, il n'en est pas de même pour la sélectivité, nettement supérieure avec le sulfate manganique. La sélectivité moyenne observée avec le bioxyde de manganèse est due principalement à la présence des impuretés, contenues dans l'oxydant naturel,

Tableau I - Comparaison des performances.

	Bioxyde Mn	Sulfate Mn
Conversion $X_{TBT}$	42,3 %	24,8 %
Sélectivité $S_{TBB}$	65,3 %	83,8 %
Productivité $\frac{\text{kg TBB}}{\text{h.m}^3}$	14,0	15,3

qui rendent difficile la séparation des phases après la réaction chimique et conduit ainsi à des pertes mécaniques d'aldéhyde. Il paraît peu probable que cette médiocre sélectivité soit attribuable à des raisons chimiques, car la pyrolusite dont la structure correspond à  $\text{MnO}_{1,6-1,8}$  plutôt que  $\text{MnO}_2$  [5] est constituée des ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ , ce dernier agissant comme agent effectif d'oxydation du groupe méthyl.

Lors de la réaction avec le substrat organique, le  $\text{Mn}^{3+}$  est réduit en  $\text{Mn}^{2+}$  qui sera alors réoxydé par le  $\text{Mn}^{4+}$  présent dans le pyrolusite pour redonner l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  :



Par cette constatation, il semble logique d'attribuer une origine mécanique plutôt que chimique à la différence de sélectivité observée entre les deux réactifs.

## Construction du réacteur électrochimique

La méthode retenue pour oxyder des substrats organiques repose sur le principe de l'électrochimie indirecte qui consiste à effectuer l'opération électrochimique de préparation et de régénération de l'oxydant séparément de l'oxydation chimique du réactif organique. En adoptant cette technologie, le nombre d'opérations unitaires est limitée et le seul rejet est constitué d'un flux d'hydrogène (schéma 3).

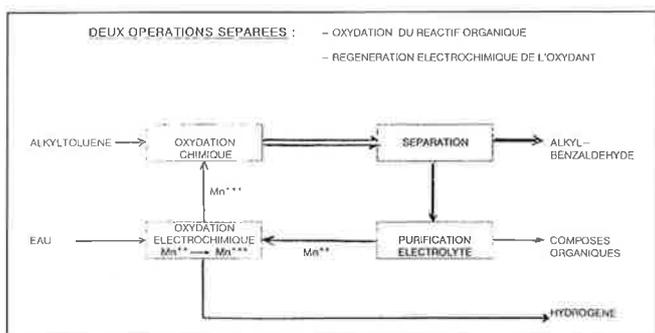


Schéma 3 - Electrochimie indirecte.

Une condition nécessaire pour appliquer avec efficacité ce concept réside dans l'obtention d'un électrolyte contenant un minimum de substances organiques avant son recyclage dans le réacteur électrochimique. Cette condition suppose une très bonne séparation des phases après la réaction chimique et une purification pour retrouver une qualité proche de celle d'un électrolyte neuf.

L'avantage et l'importance de la méthode indirecte réside également dans la possibilité d'exploiter un oxydant commun pour divers substrats organiques.

L'étude de la préparation du sulfate manganique par oxydation électrochimique du sel manganoux correspondant a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales [6].

Le principe de construction d'un réacteur électrochimique a été élaboré en tenant compte des paramètres typiques du procédé et des particularités du mélange de réaction, caractérisé par la présence d'une quantité importante de solide en suspension dans l'acide sulfurique.

Pour concevoir un réacteur, il est possible de recourir à des technologies variées quant au choix des éléments des cellules, à la configuration électrique et au mode de fonctionnement. Les réacteurs du type filtre-pressé, par exemple, très répandus dans l'industrie, apparaissent de construction complexe et d'utilisation compliquée, tout en n'étant pas adaptés au traitement d'une suspension de solide dans un fluide. Aussi, en considérant la nature du mélange réactionnel, il est apparu que la solution la plus favorable consistait en un assemblage d'électrodes bipolaires sous forme de plaques parallèles séparées par des joints isolants, les électrodes terminales étant reliées à la source de courant continu (figure 1).

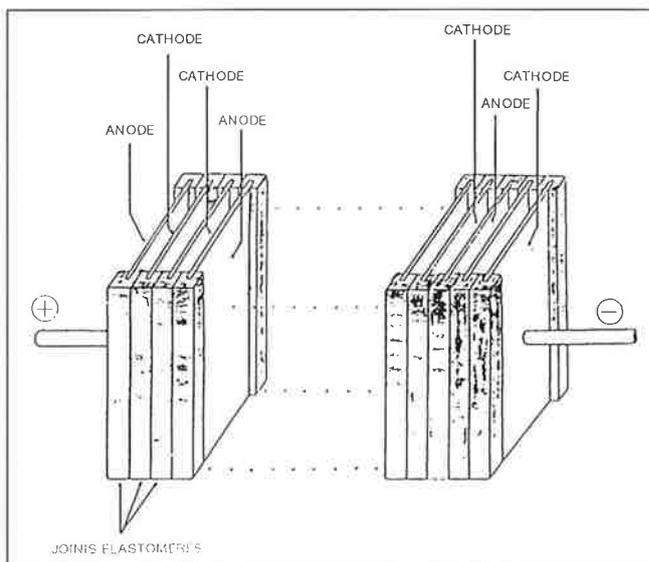


Figure 1 - Détail de construction des électrodes.

L'électrolyte contenant le sel en suspension s'écoule entre les plaques à une vitesse suffisante pour éviter les dépôts de solide. Sur la base de mesures effectuées en laboratoire, il peut être déduit que la formation de  $\text{Mn}^{3+}$  suit une cinétique d'ordre zéro, due à une vitesse globale impliquant la réaction chimique d'oxydation, probablement non limitante et essentiellement le fait que la concentration de  $\text{Mn}^{2+}$  dissout dans l'électrolyte reste constante pendant la plus grande partie de l'opération. La possibilité d'utiliser un réacteur constitué de cellules sans membrane réside dans la différence de solubilité entre les sulfates manganoux et manganique. Ce dernier étant beaucoup moins soluble, il précipite lors de sa formation, ce qui permet de limiter sa réduction cathodique et en conséquence de diminuer les pertes de courant [6].

## Description de l'installation industrielle

La réalisation industrielle du réacteur électrochimique et de ses accessoires est représentée dans le schéma de la figure 2.

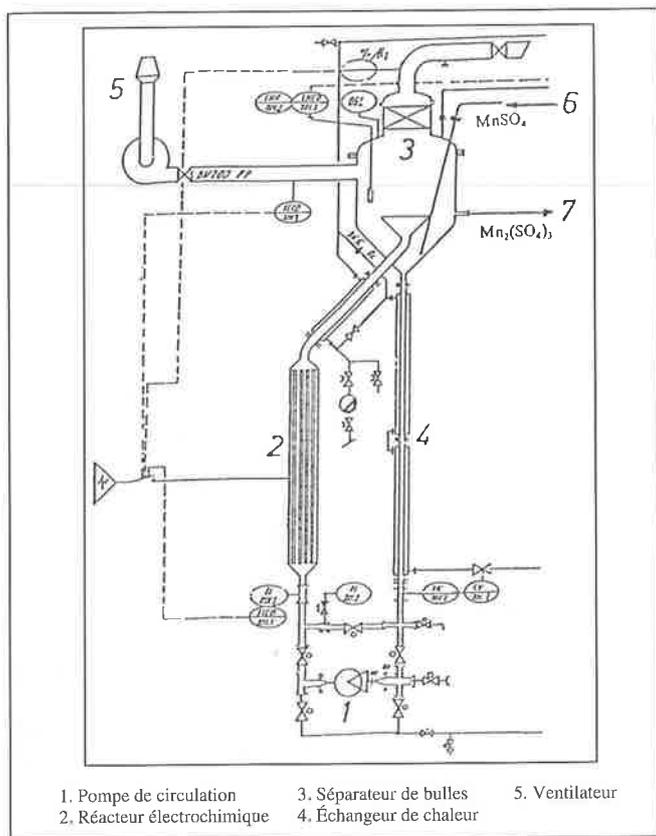


Figure 2 - Installation industrielle du réacteur électrochimique.

L'installation fonctionne selon un mode de travail continu par le dosage d'un flux de  $Mn^{2+}$  au point 6 du schéma. Le  $Mn^{3+}$  déborde par la sortie 7 pour être recueilli dans un réservoir tampon. La pompe de circulation 1 assure le recyclage de l'électrolyte entre le réacteur 2 et le séparateur de bulles 3 dans lequel l'introduction d'air par le ventilateur 5 sert à la dilution du mélange potentiellement explosif d'hydrogène et d'oxygène formés en cours de l'électrolyse. Dans l'échangeur de chaleur 4, un fluide thermique permet de maintenir la température de travail à la valeur choisie.

L'installation industrielle est prévue pour opérer selon les conditions décrites dans le tableau II dans lequel sont également reportés les résultats obtenus.

Plusieurs réacteurs électrochimiques peuvent être montés en parallèle, le flux d'alimentation de  $Mn^{2+}$ , provenant de l'opération de purification de l'électrolyte, est réparti équitablement entre les réacteurs électrochimiques, alors que le  $Mn^{3+}$  est récupéré dans un réservoir tampon à partir duquel il sera transféré (figure 3) et (figure 4) vers les appareils destinés à l'oxydation des dérivés toluéniques.

Pour des raisons évidentes, liées à la sécurité du procédé, un soin tout particulier a été apporté à la conception et à la réalisation du séparateur de bulles ou dégazeur (figure 5).

La présence dans l'électrolyte de l'hydrogène et de l'oxygène, formés durant l'opération, ne présente pas de danger

Tableau II - Conditions opératoires et résultats.

Réacteur électrochimique	
Surface électrodes	20 m <sup>2</sup>
Nombre de cellules	18
Courant	4 000 A
Tension	50-60 V
Alimentation	700 L/h
Électrolyte	610 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 %/ kmole MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
Température	80-90 °C
Résultats	
Conversion Mn <sup>2+</sup>	80-85 %
Teneur moyenne Mn <sup>3+</sup>	1,15 éq/kg
Dégagement H <sub>2</sub>	30 m <sup>3</sup> /h
Rendement courant	50-55 %

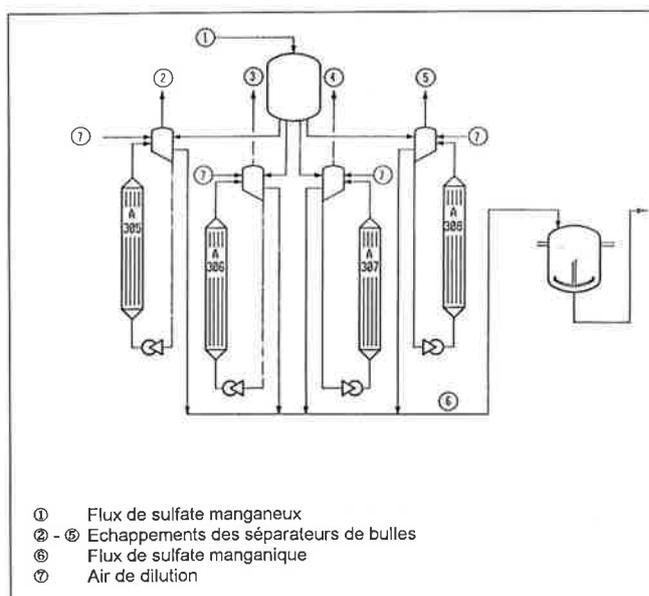


Figure 3 - Installation de réacteurs en parallèle

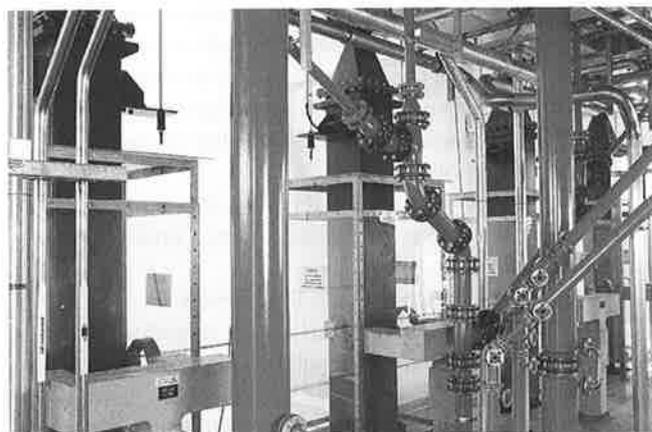


Figure 4 - Vue partielle des réacteurs électrochimiques.

aussi longtemps que ces gaz restent dispersés dans le liquide. Par contre, au moment du dégazage de l'électrolyte, la mise en contact de ces deux éléments dans la phase gazeuse pourrait provoquer une explosion, si aucune précaution n'était prise. En raison de la température du mélange sortant du réacteur électrochimique, l'évaporation partielle de l'eau

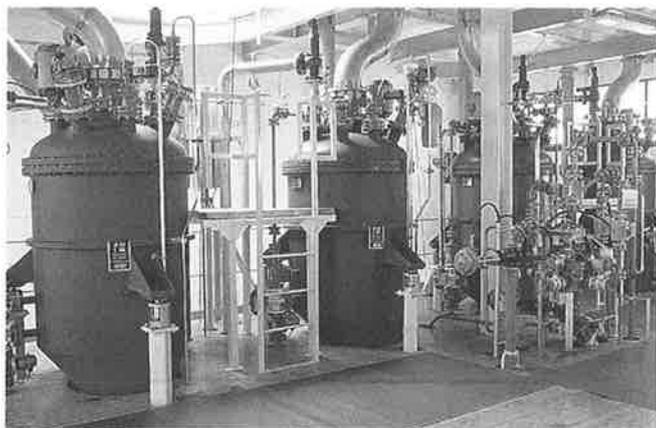


Figure 5 - Vue des séparateurs de bulles.

de l'électrolyte provoque une dilution des deux gaz, insuffisante toutefois pour garantir de se situer hors des conditions explosives. A partir du diagramme d'explosion du mélange hydrogène-air-vapeur d'eau [7], il est relativement facile de déterminer la quantité d'air à introduire par le ventilateur pour créer dans la phase gazeuse une situation non explosive. Le débit d'air peut être calculé en prenant pour simplifier la tension de vapeur de l'eau pure à la température du dégazeur, en négligeant la présence de l'acide sulfurique. Il est également nécessaire de tenir compte du rendement de courant dont la quantité d'oxygène formé est fonction. Par mesure de sécurité supplémentaire, l'appareillage est construit pour résister à la pression d'explosion du mélange hydrogène-oxygène.

## Conclusions

De nombreux avantages sont liés à la fabrication d'alkylbenzaldéhydes par un procédé d'électrochimie indirecte, basé sur l'utilisation des sels de manganèse :

- recyclage de l'oxydant qui permet d'éviter la formation de quantités importantes de déchets provenant de l'utilisation de la pyrolusite et des impuretés qu'elle contient,
- suppression de la consommation d'acide sulfurique,
- possibilité d'exploiter le même réactif pour oxyder divers substrats organiques en opérant selon un mode de travail continu ou discontinu [4],
- mise en œuvre d'un réactif abondant et bon marché,
- installation mettant en jeu un nombre limité d'opérations unitaires,
- flux d'hydrogène constituant le seul rejet.

C'est essentiellement en ayant conçu et réalisé un réacteur électrochimique de construction simple et adapté aux contraintes du procédé, qu'il a été possible de bénéficier des avantages de l'électrochimie indirecte pour effectuer des

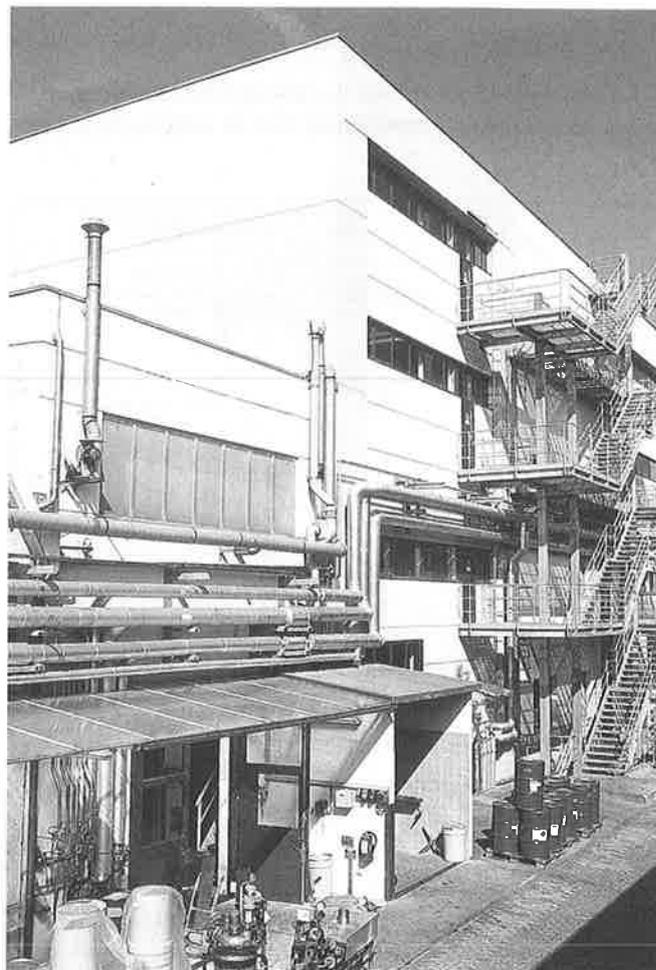


Figure 6 - Atelier d'électrosynthèse indirecte du *p*-tertiobutylbenzaldéhyde de Givaudan Roure à Vernier, Genève.

opérations performantes dans l'installation industrielle décrite dans ce document.

L'application de l'électrochimie indirecte à la production du *p*-tertiobutylbenzaldéhyde a fait l'objet d'un brevet de procédé [8].

## Références

- [1] Rajanna K. & coll., *Acta Cienc. Indica (Ser) Chem.*, **1982**, 8 (2), p. 85-90.
- [2] Barek J., Berka A. et Pokorna-Hladikova A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **1981**, 46 (10), p. 2509-18.
- [3] Kamaluddin, *Indian J. Chem., Sect. A*, **1980**, 19 A (5), p. 431-434.
- [4] P. Vaudano, *Chimia*, **1992**, 46, p. 103-106.
- [5] J. Brenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1987**, 9.
- [6] Vaudano P., Plattner E., Comminellis Ch., *Chimia*, **1995**, 49, p. 12-16.
- [7] *Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie Band 24*, **1983**, p. 253.
- [8] Givaudan & Cie, EP 131001/19.12.1983.