

Titre: Production du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'éthylanthraquinone en éthylanthrahydroquinone et par l'oxydation de ce dernier
Title:

Auteur: Sylvain Leclerc
Author:

Date: 1997

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Leclerc, S. (1997). Production du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'éthylanthraquinone en éthylanthrahydroquinone et par l'oxydation de ce dernier
Citation: [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/6676/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6676/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PRODUCTION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE PAR LA RÉDUCTION DE
L'ÉTHYLANTHRAQUINONE EN ÉTHYLANTHRAHYDROQUINONE ET PAR
L'OXYDATION DE CE DERNIER

SYLVAIN LECLERC

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

JUIN 1997



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33148-2

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

PRODUCTION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE PAR LA RÉDUCTION DE
L'ÉTHYLANTHRAQUINONE EN ÉTHYLANTHRAHYDROQUINONE ET PAR
L'OXYDATION DE CE DERNIER

présenté par : LECLERC Sylvain

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. AJERSCH Frank, Ph.D., président

M. SAVADOGO Oumarou, D.Sc., membre et directeur

M. KLVANA Danilo, Ph.D., membre

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Oumarou Savodogo qui a bien voulu être le directeur de recherche de mon projet de maîtrise. Ses avis et conseils judicieux ont eu pour effet de rendre plus agréable et de faciliter mon travail.

J'aimerais souligner l'apport financier de l'Alliance des Sciences et Technologies de l'Environnement du Canada (ESTAC). Sans son soutien, la réalisation de ce projet aurait été difficile.

Je voudrais également remercier tous mes collègues de laboratoire au cours de ces trois dernières années. Sans leur aide et leur appui, ce travail n'aurait pas été possible. Je m'estime particulièrement chanceux d'avoir travaillé avec une camarade de la qualité de Mme Bouchra Tazi. Elle est devenue une amie appréciée et estimée au cours de ces années.

En terminant, je tiens à remercier mes parents et tout spécialement ma copine pour leur soutien perpétuel au cours de la réalisation de ce projet. Que ce soit par un soutien financier ou par des mots d'encouragement.

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude de la production du peroxyde d'hydrogène par la réduction du 2-éthylanthraquinone en 2-éthylanthrahydroquinone et par l'oxydation de ce dernier. Le but de cette recherche est de développer un procédé utilisant moins d'étapes que les procédés actuels et impliquant moins de produits dangereux à manipuler et l'utilisation de l'hydrogène. Des méthodes de production électrochimique et chimique du peroxyde d'hydrogène respectant ces conditions sont étudiées.

L'électroréduction du 2-éthylanthraquinone a été réalisée sur des électrodes à diffusion de gaz à base de 10% d'or dispersé dans du carbone. Les résultats obtenus montrent que la production de H_2O_2 est possible par la voie électrochimique en milieu basique. Aucune production de peroxyde d'hydrogène n'a été obtenue en milieu neutre en raison de la cristallisation de la phase aqueuse.

De plus, une solution ayant une concentration de peroxyde d'hydrogène de 16% (volumique) a été obtenue par un nouveau procédé chimique développé dans ce travail. Ce procédé repose sur l'utilisation de dithionite de sodium comme agent réducteur. Son rendement est supérieur à ceux des procédés utilisés jusqu'à présent industriellement.

Les procédés proposés (électrochimique et chimique) semblent être rentables tous les deux. Cependant, selon les calculs effectués, le procédé chimique est beaucoup plus rentable (13 fois) que le procédé électrochimique.

Une nouvelle méthode d'analyse de l'éthylanthraquinone a été mise au point. Elle permet d'obtenir la concentration d'éthylanthraquinone très rapidement (moins de 5 min) en raison du fait que les manipulations y sont peu nombreuses.

Abstract

The hydrogen peroxide production by reduction of 2-ethylanthraquinone in 2-ethylanthrahydroquinone and by its oxidation is studied. The main aim of this study is to develop a hydrogen peroxide production process using less steps and less dangerous chemicals than the existing industrial processes. Electrochemical and chemical production of hydrogen peroxide has been studied.

Electroreduction of 2-ethylanthraquinone has been achieved on a gas diffusion electrode made with 10% w/w gold dispersed on carbon. It is shown that the H_2O_2 production can be made using an electrochemical method in a basic electrolyte. No production of hydrogen peroxide is possible in a neutral electrolyte because of the crystallization of the aqueous phase.

A 16% (volumetric) solution has been obtained by a new chemical process developed in our laboratory. This process is based on sodium dithionite as the reducing agent. Based on the results obtained here the new electrochemical and chemical processes developed in this study are economically interesting. The chemical process seems to be thirteen (13) times more efficient.

A new method of analysis for ethylanthraquinone has been developed. Using this method the ethylanthraquinone concentration may be determined within 5 min. This method is very rapid because it is very simple with a minimum of steps.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé	v
Abstract	vi
Table des matières	vii
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xi
Liste des sigles et abréviations	xii
Chapitre I : Introduction	1
Chapitre II : Revue de la littérature	5
2.1 Introduction	5
2.2 Aspects historiques	5
2.2.1 Procédés chimiques	5
2.2.2 Procédés électrochimiques.....	6
2.2.3 Procédés d'autooxydation organique.....	8
2.3 Production selon le procédé anthraquinone.....	9
2.3.1 Schéma d'élaboration du procédé anthraquinone	9
2.3.2 Hydrogénation	10
2.3.3 Oxydation	11
2.3.4 Extraction et recouvrement de la solution de travail.....	11
2.3.5 Concentration du peroxyde d'hydrogène	12
2.3.6 Choix des solvants.....	12
2.3.7 Choix de l'anthraquinone.....	14
2.4 Procédé 2-propanol (Procédé Shell)	15

2.5 Procédés électrochimiques	17
2.6 Autres procédés	19
2.7 Aspects économiques de la production du peroxyde d'hydrogène	20
2.8 Usages du peroxyde d'hydrogène	23
2.9 Étude toxicologique	25
2.9.1 Peroxyde d'hydrogène	26
2.9.2 Diéthylbenzène [98]	26
2.9.3 Tributylphosphate [99]	27
2.9.4 Conclusion	28
2.10 Choix des paramètres d'électrolyse	28
2.10.1 Choix de la méthode	28
2.10.2 Choix du solvant	29
2.10.3 Choix des matériaux	31
Chapitre III : Procédures expérimentales	33
3.1 Cellules chimiques et électrochimiques	34
3.2 Préparation de l'électrode de travail [104]	36
3.3 Contre-électrode	37
3.4 Électrode de référence [105]	37
3.5 Électrolyte de travail	38
3.6 Électrolyte de support	38
3.7 Anolyte	39
3.8 Conditionnement de la membrane au Nafion [®] (117) [106]	39
3.9 Détermination de la concentration d'anthraquinone et d'anthrahydroquinone par iodométrie	40
3.9.1 Méthodes analytiques existantes	40
3.9.1.1 Polarographie	40
3.9.1.2 Chromatographie en phase gazeuse	40

3.9.1.3 Iodométrie.....	40
3.9.2 Théorie relative à la procédure de la méthode iodométrique.....	41
3.9.3 Procédure de la méthode iodométrique.....	43
3.9.3.1 Détermination de la concentration de NaOCl	44
3.9.3.2 Détermination de la concentration d'EAQ	44
3.9.3.3 Détermination de la concentration de Na ₂ EAQ.....	45
3.10 Détermination de la concentration d'éthylanthraquinone par spectrophotométrie ..	45
3.11 Détermination de la concentration de peroxyde d'hydrogène	47
Chapitre IV : Résultats et discussion	49
4.1 Voie électrochimique	49
4.1.1 Détermination du potentiel d'électrolyse.....	49
4.1.2 Influence du temps et des courants moyens d'électroréduction de l'éthylanthraquinone	52
4.1.3 Cellule à deux compartiments (atmosphère non-contrôlée).....	55
4.1.4 Réaction dans une cellule électrochimique à un compartiment.....	58
4.1.5 Électrosynthèse en présence de Na ₂ SO ₄ comme électrolyte de support.....	60
4.2 Nouvelle voie chimique de production de H ₂ O ₂	60
4.3 Analyse économique	66
4.3.1 Voie électrochimique.....	66
4.3.2 Voie chimique	68
4.3.3 Faisabilité économique.....	71
Chapitre V : Conclusion.....	72
Recommandations	74
Bibliographie.....	75

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Rendements et consommation d'énergie des procédés électrochimiques	19
Tableau 2.2 Production américaine de peroxyde d'hydrogène	20
Tableau 2.3 Fabricants américains et nord-américains de peroxyde d'hydrogène.....	21
Tableau 2.4 Liste de prix (1993) pour le peroxyde d'hydrogène de grade technique.....	23
Tableau 2.5 Usages du peroxyde d'hydrogène en Amérique du Nord	24
Tableau 4.1 Rendements obtenus lors des électrolyses dans les cellules à 1 et 2 compartiments	59

Liste des figures

Figure 2.1 Schéma d'élaboration du procédé Riedel-Pfleiderer	10
Figure 3.1 Cellule électrochimique	35
Figure 3.2 Potentiel de l'électrode de Hg/HgO par rapport à celui de l'électrode standard d'hydrogène et par rapport à celui de l'électrode de calomel saturé	38
Figure 3.3 Détermination de la concentration d'éthylanthraquinone par spectrophotométrie ($\lambda = 256 \text{ nm}$)	46
Figure 3.4 Détermination de la concentration de peroxyde d'hydrogène par spectrophotométrie ($\lambda = 590 \text{ nm}$)	48
Figure 4.1 Voltamogramme de la réduction de l'éthylanthraquinone	50
Figure 4.2 Rendement de la réduction de l'éthylanthraquinone	52
Figure 4.3 Temps d'électroréduction de l'éthylanthraquinone	53
Figure 4.4 Courants moyens d'électroréduction de l'éthylanthraquinone	55
Figure 4.5 Diagramme d'élaboration du procédé chimique proposé	62

Liste des sigles et abréviations

AO:	Autooxydation organique
C:	Concentration
DEB:	Diéthylbenzène
E_0 :	Potentiel en circuit ouvert
EAHQ:	2-éthylanthrahydroquinone
EAQ:	2-éthylanthraquinone
ECS:	Électrode de calomel saturé
ESH:	Électrode standard d'hydrogène
H ₂ EAQ:	2-éthylanthrahydroquinone
I:	Courant
I_{moyen} :	Courant moyen
m:	Masse
m/m:	Fraction massique
n:	Nombre de moles
P:	Puissance
Q:	Charge
R:	Coefficient de corrélation
t:	Temps
TBP:	Tributylphosphate
V:	Volume
λ :	Longueur d'onde
ρ :	Masse volumique

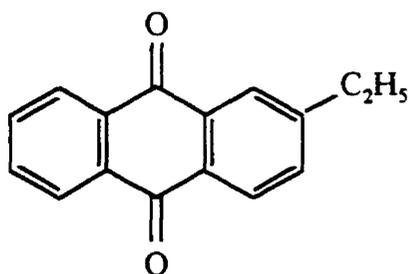
Chapitre I

Introduction

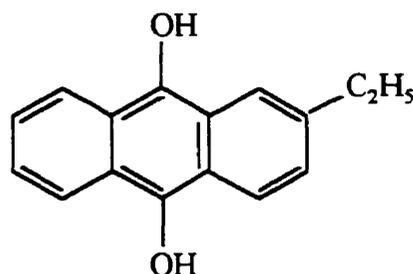
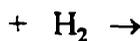
Au Canada, 90% du peroxyde d'hydrogène produit est utilisé pour le blanchiment des pâtes à papier [1]. Il permet d'obtenir un produit très blanc ayant une excellente stabilité au niveau de la couleur.

On s'attend d'ailleurs à une utilisation accrue du peroxyde d'hydrogène en raison de ses avantages environnementaux. En effet, son utilisation dans le blanchiment du papier permet de réduire, dans les effluents, la quantité de dioxines et d'halométhanes produits par le procédé au chlore.

Le 2-éthylantraquinone (EAQ) est utilisé dans la production à grande échelle du peroxyde d'hydrogène. Dans ce procédé, l'EAQ dissous dans un solvant (ou un mélange de solvants), est premièrement réduit en 2-éthylanthrahydroquinone (H₂EAQ).

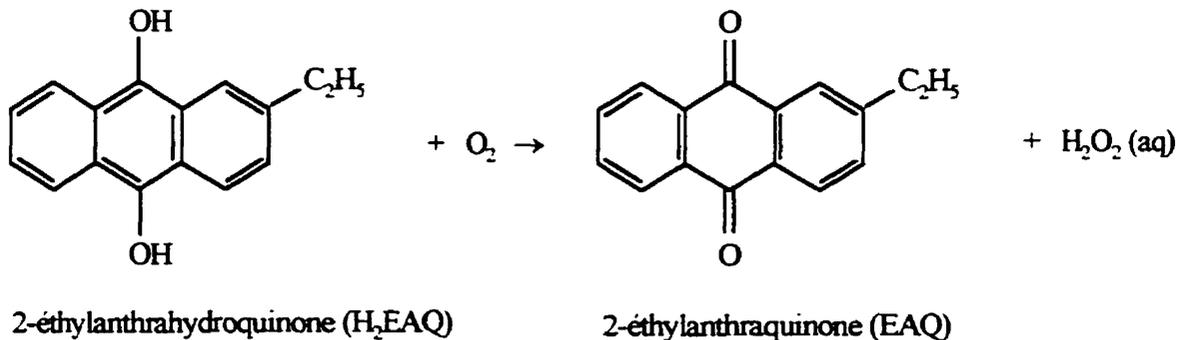


2-éthylantraquinone (EAQ)



2-éthylanthrahydroquinone (H₂EAQ)

La solution d'hydroquinone est ensuite mise en contact avec de l'oxygène. Une réaction spontanée se produit. Il y a formation de quinone et de peroxyde d'hydrogène. Le retour au 2-éthylantraquinone de départ permet à ce procédé d'être cyclique.



La majorité des procédés industriels de production de H₂O₂ sont basés sur la réduction et l'oxydation chimique. Les procédés présentement exploités sont ceux ayant comme base les procédés cycliques de Riedel-Pfleiderer ou de BASF. Cependant, ils présentent l'inconvénient d'utiliser beaucoup d'étapes impliquant des produits chimiques dangereux à manipuler et de l'hydrogène.

La production du peroxyde par procédé électrochimique a été aussi réalisée. Cependant, l'électroréduction de l'éthylantraquinone en éthylantrahydroquinone et son oxydation pour donner du peroxyde d'hydrogène n'a pas encore été l'objet d'aucun procédé industriel.

Conséquemment il serait intéressant d'étudier la production chimique et électrochimique du peroxyde d'hydrogène à partir de l'oxydation de l'éthylantrahydroquinone. Ceci permettra d'effectuer une comparaison entre les deux procédés et de déduire si la voie électrochimique est économiquement intéressante.

Le but de la présente recherche est d'étudier la production du peroxyde d'hydrogène par oxydation de l'éthylanthrahydroquinone formé par électroréduction ou par réduction chimique de l'éthylanthraquinone.

Le chapitre II présente une revue de la littérature [2, 3] sur la production du peroxyde d'hydrogène. Le chapitre III traite des procédures expérimentales qui seront utilisées dans cette étude. Ces résultats seront présentés et discutés dans le chapitre IV. Le chapitre V expose la conclusion et finalement une série de recommandations suit.

Dans le chapitre II (Revue de la littérature), on retrouve tout d'abord un historique de la production du peroxyde d'hydrogène par les procédés chimiques, électrochimiques et d'autooxydation organique. La production selon le procédé anthraquinone est ensuite expliquée plus en profondeur. À l'aide d'un schéma d'élaboration, les principales étapes de ce procédé sont décrites : hydrogénation, oxydation, extraction, recouvrement de la solution de travail et concentration du peroxyde d'hydrogène. De plus, on retrouve de l'information sur le choix des solvants et de l'anthraquinone pour ce procédé. D'autres procédés, comme le procédé 2-propanol (procédé Shell) et les procédés électrochimiques, sont également décrits. Les aspects économiques de la production du peroxyde d'hydrogène ainsi que les usages de ce dernier sont aussi traités. Une étude toxicologique sur le diétylbenzène et le tributylphosphate, utilisés dans la production du peroxyde d'hydrogène, suit. Une section sur le choix des paramètres d'électrolyse (méthode, solvant et matériaux) complète ce chapitre.

Le chapitre III (Procédures expérimentales) comporte de l'information sur l'équipement et les solutions utilisés lors de la réalisation des multiples expériences : cellules chimiques et électrochimiques, électrode de travail, contre-électrode, électrode de référence, solution de travail, électrolyte de support et anolyte. La technique de

préparation des cathodes poreuses y est présentée ainsi que la méthode de conditionnement des membranes au Nafion[®] (117). On y traite également des moyens pour déterminer la concentration d'anthraquinone et d'anthrahydroquinone par des méthodes analytiques existantes : polarographie, chromatographie gazeuse et iodométrie. Cette dernière méthode (iodométrie), en plus de permettre la détermination de la concentration d'éthylanthraquinone (EAQ), permet également de mesurer la concentration du Na₂EAQ et du NaOCl. Une nouvelle technique développée en laboratoire (spectrophotométrie) est exposée. Cette technique permet de mesurer la concentration du 2-éthylanthraquinone. La présentation d'une technique d'analyse pour la détermination de la concentration de peroxyde d'hydrogène complète ce chapitre.

Le chapitre IV (Résultats et discussion) se divise en deux grandes parties : la voie électrochimique et la voie chimique. La production électrochimique du peroxyde d'hydrogène est étudiée en premier lieu dans une cellule à deux compartiments sous une atmosphère contrôlée. Des expériences y sont effectuées pour trouver un potentiel de travail adéquat et pour évaluer le temps et les courants moyens d'électroréduction de l'éthylanthraquinone à différents potentiels. Ensuite, des essais sont réalisés sous une atmosphère non-contrôlée dans une cellule à deux ou à un seul compartiment. Des expérimentations en utilisant du Na₂SO₄ à titre d'électrolyte de support ont également été effectués. En ce qui a trait à la production chimique du peroxyde d'hydrogène, une adaptation de la méthode iodométrique a été réalisée. Un schéma d'élaboration est proposé pour réaliser cette production à plus grande échelle. Les résultats obtenus par la voie chimique sont ensuite présentés. Une analyse économique sur les nouvelles méthodes développées pour produire le peroxyde d'hydrogène (électrochimiquement et chimiquement) vient compléter le chapitre IV.

Comme mentionné précédemment, le chapitre V (Conclusion) est suivi d'une série de recommandations ainsi que d'une bibliographie.

Chapitre II

Revue de la littérature

2.1 Introduction

La production industrielle du peroxyde d'hydrogène peut s'effectuer selon les trois procédés suivants:

- les procédés chimiques;
- les procédés électrochimiques;
- les procédés d'autooxydation organique.

Le peroxyde d'hydrogène est maintenant surtout produit par les procédés d'autooxydation organique (AO), en particulier par les procédés à base d'antraquinone.

2.2 Aspects historiques

2.2.1 Procédés chimiques

En 1818, L. J. Thenard [4] a obtenu du peroxyde d'hydrogène pour la première fois en faisant réagir du peroxyde de baryum avec de l'acide nitrique. Ce procédé a été amélioré par l'utilisation d'acide chlorhydrique afin de permettre le retrait du peroxyde d'hydrogène. Le

chlorure de baryum qui est formé simultanément avec le peroxyde d'hydrogène est soluble dans l'eau et est précipité avec de l'acide sulfurique.



Avec cette réaction, Thenard a établi les fondations pour la production commerciale de solutions de peroxyde d'hydrogène. Cette production à grande échelle a commencé autour de 1880.

Les usines utilisant le procédé à base de peroxyde de baryum ont été en opération jusqu'au milieu de ce siècle. Vers 1900, environ 10 000 t/a de peroxyde de baryum étaient utilisées pour produire environ 2000 t/a de peroxyde d'hydrogène. Les débouchés pour le sulfate de baryum (BaSO_4), produit secondaire, ont eu un effet décisif sur la rentabilité de ce procédé.

Les solutions de peroxyde d'hydrogène (3%) produites à partir du procédé à base de peroxyde de baryum ont eu seulement un marché limité en raison des coûts de production élevés, de la faible concentration de peroxyde d'hydrogène et de sa stabilité chimique insatisfaisante en raison des impuretés.

2.2.2 Procédés électrochimiques

L'introduction de procédés électrochimiques a permis l'élimination des inconvénients liés aux procédés à base de peroxyde de baryum.

En 1853, Meidinger a découvert que du peroxyde d'hydrogène est formé durant l'électrolyse de l'acide sulfurique [5]. En 1878, Berthelot a montré que de l'acide peroxodisulfurique est formé durant cette électrolyse et est ensuite hydrolysé par l'eau pour donner de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène via l'acide peroxomonosulfurique [6].



En 1905, en se basant sur le travail de Elbs et Schoenherr [7], Teichner a développé un procédé électrolytique au Konsortium für Elektrochemische Industrie [3]. La production électrolytique à grande échelle de peroxyde d'hydrogène a débuté en 1908 à l'Österreichische Chemische Werke à Weissenstein. Le procédé Weissenstein a été suivi en 1910 par le procédé Münchner développé par A. Pietzsch et G. Adolph à l'Elektrochemische Werke à Munich et ensuite en 1924 par le procédé Riedel-Loewenstein développé par L. Loewenstein et utilisé en premier lieu par Riedel De Haen. Dans tous ces procédés, une solution de sulfate d'ammonium a été électrolysée à la place de l'acide sulfurique. Le peroxodisulfate d'ammonium (procédé Riedel-Loewenstein) résultant ou le peroxodisulfate de potassium (procédé Pietzsch-Adolph) fait à partir de ce dernier a été hydrolysé. Après l'introduction de ces procédés, la production (calculée en ayant comme base une solution de 100% de peroxyde d'hydrogène) a augmenté continuellement et a atteint, en 1950, environ 30 000 à 35 000 t/a [8].

2.2.3 Procédés d'autooxydation organique

Le pas décisif dans la production industrielle de peroxyde d'hydrogène, qui a permis la construction de grandes usines modernes, a été franchi lors de l'avènement des procédés d'autooxydation organique et tout spécialement le procédé à base d'anthraquinone.

En 1901, Manchot a découvert que l'hydroquinone (ou hydrazobenzène) réagit avec l'oxygène pour former le quinone (ou azobenzène) et du peroxyde d'hydrogène [9]. En 1932, Walton et Filson aux États-Unis ont revu ce travail et proposé un procédé cyclique pour la production de peroxyde d'hydrogène basé sur le couple quinone-hydroquinone [10].

Pfleiderer de I. G. Farbenindustrie AG à Ludwigshafen (BASF), a développé subséquemment un procédé pour l'autooxydation (en milieu basique) de l'hydroquinone dans lequel du peroxyde de sodium est obtenu au lieu du peroxyde d'hydrogène [11]. Ce procédé a été utilisé sur une base industrielle par Kymmene AB à Kuusankoski en Finlande sous licence de BASF.

Le procédé à base de quinone a montré deux fautes techniques majeures: l'hydrogénation du quinone est faite avec un amalgame de sodium et l'oxydation de l'hydroquinone opère avec satisfaction seulement dans une solution basique. Pfeleiderer et Riedel ont surmonté ces problèmes en utilisant de l'alkylanthraquinone au lieu du quinone. Entre 1935 et 1945, BASF a développé le procédé Riedel-Pfleiderer (communément appelé le procédé anthraquinone ou le procédé AO) dans une usine pilote avec une production mensuelle de 30 t. A la fin de la seconde guerre mondiale, ce travail a été arrêté en Allemagne en raison de l'Allied Control Commission Regulations, mais il a cependant constitué la base de tous les présents procédés de production de peroxyde d'hydrogène. En 1953, Du Pont (Memphis, Tennessee) a mis en service la première usine pour la production de peroxyde

d'hydrogène basé sur le procédé AO. Plusieurs autres compagnies ont par la suite commencé à produire le peroxyde d'hydrogène par ce procédé. La capacité de production a alors grandement augmenté. En 1987, elle était estimée à 10^6 t/a (calculée en ayant comme base une solution de 100% de peroxyde d'hydrogène) [12].

Un autre procédé d'autooxydation organique, le procédé 2-propanol, utilisé par Shell à Norco aux États-Unis entre 1957 et 1980, n'a contribué que légèrement à l'accroissement de la production de peroxyde d'hydrogène avec une capacité de production d'environ 15 000 t/a.

2.3 Production selon le procédé anthraquinone

2.3.1 Schéma d'élaboration du procédé anthraquinone

Les procédés cycliques de Riedel-Pfleiderer ou de BASF forment la plateforme technologique de tous les procédés AO modernes. De nouveaux développements ont trait à l'amélioration des étapes individuelles du procédé, à l'emploi de solutions de travail stables et à l'utilisation de catalyseurs sélectifs pour l'hydrogénation. La solution de travail se rapporte à l'anthraquinone ou l'antrahydroquinone dissous dans le solvant. La figure suivante montre un diagramme d'élaboration simplifié du procédé de Riedel-Pfleiderer.

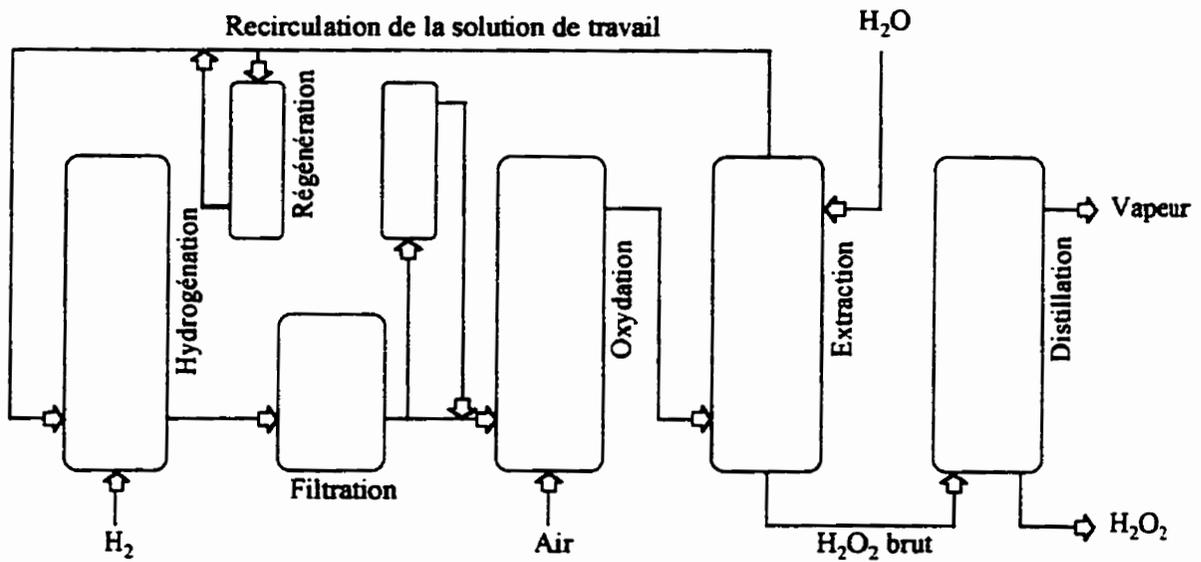


Figure 2.1 Schéma d'élaboration du procédé Riedel-Pfleiderer.

2.3.2 Hydrogénation

Provenant du réservoir de stockage ou du réservoir d'alimentation de l'hydrogénation, la solution de travail entre dans un réacteur où elle est hydrogénée en présence d'un catalyseur en suspension, supporté ou à lit fixe.

Si un catalyseur en suspension (par exemple le noir de palladium ou le Raney nickel) ou un catalyseur supporté (par exemple le palladium) est utilisé, l'étape de l'hydrogénation doit inclure une étape de filtration afin de retenir le catalyseur et ainsi permettre son retour au réacteur de l'hydrogénation. La chaleur de réaction dégagée durant l'hydrogénation peut être retirée avant l'hydrogénation (en refroidissant la solution de travail oxydée), durant l'hydrogénation (en refroidissant le réacteur) ou après l'hydrogénation (en refroidissant la solution de travail hydrogénée).

2.3.3 Oxydation

Avant que la solution de travail hydrogénée qui contient l'hydroquinone puisse être envoyée à l'étape de l'oxydation, elle doit passer à travers une étape préventive de filtration. Ceci est particulièrement important car les catalyseurs utilisés (palladium et Raney nickel) pour l'hydrogénation dans les procédés AO catalysent aussi la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Même une faible quantité de ces catalyseurs dans les étapes d'oxydation et d'extraction conduirait à des pertes considérables de peroxyde d'hydrogène et à des troubles sérieux. En effet, la présence de catalyseur dans les unités d'extraction et de distillation représente un grave problème en raison du fait que ces dernières ne sont pas conçues pour recevoir des solides.

Durant l'étape de l'oxydation, il faut barboter de l'air dans la solution de travail hydrogénée. Les hydroquinones dissous sont oxydés en quinone et du peroxyde d'hydrogène est formé.

Une fois séparé de la solution de travail, l'air de l'étape de l'oxydation passe à travers des absorbeurs de charbon activé. Ils permettent ainsi de recouvrer le solvant évaporé dans l'air. Plusieurs absorbeurs sont habituellement utilisés et régénérés alternativement avec de la vapeur par exemple.

2.3.4 Extraction et recouvrement de la solution de travail

La solution de travail oxydée est ensuite traitée avec de l'eau afin d'extraire le peroxyde d'hydrogène.

La solution de travail quittant l'unité d'extraction doit être ajustée à un contenu déterminé d'eau avant d'être retournée à l'étape de l'hydrogénation. L'eau prise par la solution de travail durant l'extraction est séparée et le contenu en eau est ajusté au niveau désiré dans un séchoir.

Pour purifier la solution de travail et régénérer les produits de quinone décomposés en quinones actifs, une partie ou la totalité de la solution de travail passe à travers l'étape de régénération.

2.3.5 Concentration du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène brut de l'étape de l'extraction ($[H_2O_2] = 15-35\%$ massique) est alimenté dans un réservoir de stockage après avoir passé dans une unité de prépurification.

De ce réservoir de stockage, le peroxyde d'hydrogène est amené à une unité de concentration où il est distillé. Le peroxyde d'hydrogène y est débarrassé de ses impuretés et concentré à une concentration commerciale de 50-70% massique. Il est ensuite acheminé dans un réservoir de stockage. La vapeur d'eau produite durant la distillation est condensée et alimentée dans un réservoir de stockage pour l'eau.

2.3.6 Choix des solvants

L'anthraquinone doit être dissous dans un solvant approprié pour l'hydrogénation, l'oxydation et l'extraction.

Même si de nombreux solvants individuels ont été proposés (les alcools aromatiques et les esters par exemple [13]), des mélanges de solvants sont à peu près toujours utilisés car l'antraquinone et l'antrahydroquinone formé durant le cycle de synthèse ont une solubilité différente. L'antraquinone se dissout très bien dans les solvants non polaires aromatiques (les solvants de l'antraquinone). L'antrahydroquinone, quant à lui, se dissout bien dans les solvants polaires (les solvants de l'antrahydroquinone), spécialement les alcools et les esters. Les solvants de l'antraquinone, les solvants de l'antrahydroquinone et les mélanges de solvants proposés sont énumérés dans les rubriques suivantes.

Solvants de l'antraquinone :

- Benzène [14];
- *tert*-Butylbenzène [15];
- *tert*-Butyltoluène [16];
- Triméthyl benzène [17];
- Benzènes polyalkylés [18];
- Méthylnaphtalène [19].

Solvants de l'antrahydroquinone :

- Alkyl phosphates [20];
- Alkyl phosphonates [21];
- Nonyl alcools [19];
- Alkylcyclohexanol esters [22];
- *N,N*-Dialkyl carbonamides [23];
- Tétralkyl ureas [24];
- *N*-Alkyl-2-pyrrolidones [25].

Mélanges de solvants :

- Benzènes polyalkylés et alkyl phosphates [18];
- Benzènes polyalkylés et tétraalkyl ureas [24];
- Triméthylbenzènes et Alkylcyclohexanol esters [17];
- Méthylnaphtalène et Nonyl alcools [19].

Les critères suivants doivent être remplis lorsqu'on choisit des solvants ou que l'on mélange des solvants:

1. Bonne solubilité des deux formes: quinone et hydroquinone ;
2. Bonne stabilité lors de l'hydrogénation et de l'oxydation ;
3. Faible solubilité dans l'eau et dans les solutions de peroxyde d'hydrogène ;
4. Densité suffisamment plus grande que celle de l'eau pour assurer la séparation des deux phases durant l'extraction ;
5. Faible volatilité i.e. point d'ébullition élevé ;
6. Coefficient de distribution élevé pour le peroxyde d'hydrogène dans le système solvant-eau ;
7. Faible toxicité.

2.3.7 Choix de l'antraquinone

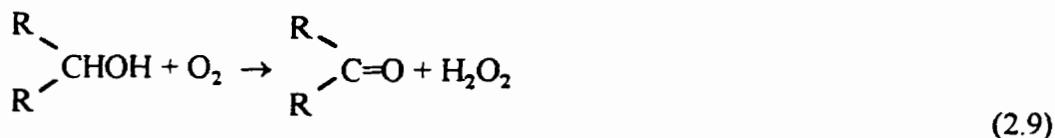
Des critères similaires à ceux utilisés pour choisir les solvants s'appliquent aussi au choix de l'antraquinone ou du mélange d'antraquinones, lequel est utilisé comme produit de travail:

- Solubilité de la forme quinone ;
- Solubilité de la forme hydroquinone ;
- Résistance à l'oxydation ;
- Bonne disponibilité.

Le choix de l'anthraquinone dépend principalement des propriétés, spécialement la solubilité, des produits formés dans le procédé AO. Des exemples d'espèces de travail proposées dans des brevets sont le 2-éthylantraquinone [26], le 2-*tert*-butylantraquinone [27], les mélanges eutectiques d'alkylantraquinone [28] et les mélanges de 2-amylantraquinones [29]. La formation de produits de dégradation et leur habilité à être régénérés en anthraquinones actifs jouent aussi un rôle important dans la décision.

2.4 Procédé 2-propanol (Procédé Shell)

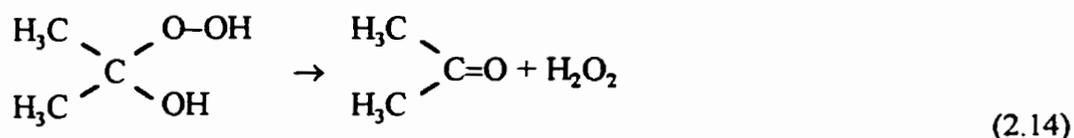
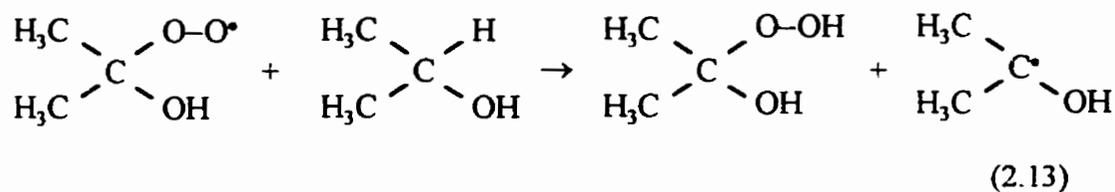
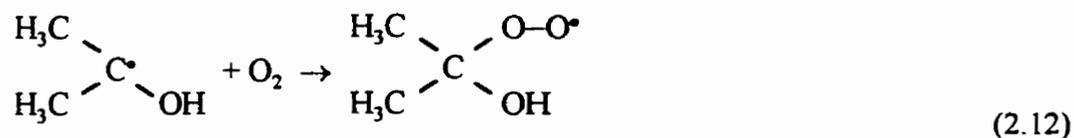
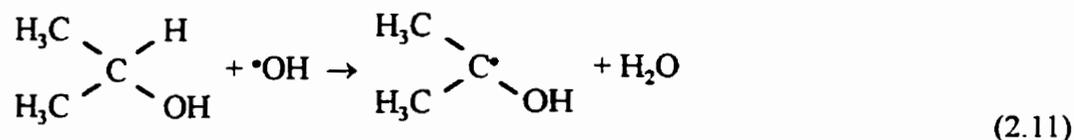
En 1945, Harris a découvert que les alcools primaires et secondaires réagissent avec l'oxygène pour former le peroxyde d'hydrogène et un aldéhyde ou une cétone respectivement [30] :



L'oxydation de l'alcool peut avoir lieu dans la phase liquide ou dans la phase gazeuse. Parce que les aldéhydes formés dans la réaction avec les alcools primaires s'oxydent facilement, seule l'oxydation des alcools secondaires, spécialement celle du 2-propanol, a une importance industrielle.

Un procédé pour la production simultanée de peroxyde d'hydrogène et d'acétone par oxydation atmosphérique du 2-propanol a tout d'abord été suggéré par Rust [31, 32]. Brodski a démontré que l'oxygène dans le peroxyde d'hydrogène produit provient uniquement de l'oxygène atmosphérique et non de l'alcool [33].

La réaction du 2-propanol avec l'oxygène dans la phase liquide ne requière pas de catalyseur spécial car elle est catalysée par le peroxyde d'hydrogène produit. Néanmoins, une petite quantité (0,5-1% massique) de peroxyde d'hydrogène est ajoutée au 2-propanol pour raccourcir la période de démarrage. La réaction procède de la façon suivante :



Des réactions secondaires prennent également place mais ne sont pas discutées ici. Pour réduire la formation de produits secondaires, particulièrement l'acide acétique qui affecte

la qualité du peroxyde d'hydrogène, seulement une partie du 2-propanol est oxydée et l'oxydation se déroule en plusieurs étapes successives à des températures décroissantes [34].

Le procédé 2-propanol est utilisé dans seulement deux usines en Russie qui sont en opération depuis 1968 et 1972. La compagnie Shell Oil a fermé son usine de Norco en Louisiane en 1980 [35, 36]. Cette usine était en opération depuis 1957. La technologie du procédé 2-propanol de Shell est décrite dans [37]. Le rendement en peroxyde d'hydrogène des usines russes, relativement au 2-propanol ou à l'oxygène atmosphérique est de 90-94%. Le rendement en acétone est quant à lui de 92-94% [38].

2.5 Procédés électrochimiques

La production électrochimique du peroxyde d'hydrogène est d'importance industrielle mineure comparée au procédé AO. Quelques usines produisent encore le peroxyde d'hydrogène par procédés électrolytiques, par exemple la Biochemie Gesellschaft mbH en Autriche.

Étant donné que les procédés électrochimiques ont joué un rôle important dans le développement du peroxyde d'hydrogène et que leur technologie a atteint un haut niveau, les aspects essentiels des trois procédés cycliques connus sont brièvement décrits dans les paragraphes qui suivent. Ces procédés sont décrits en détail dans [39, 40].

La base des procédés électrochimiques est l'oxydation anodique des ions sulfates en ions persulfates. L'acide sulfurique est oxydé dans le procédé Degussa-Weissenstein, tandis que des solutions de $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ sont utilisés dans le procédé Münchner.





Le peroxyde d'hydrogène est formé par hydrolyse de l'ion persulfate via l'anion peroxomonosulfate :



Dans les procédés Degussa-Weissenstein et Riedel-Loewenstein, l'acide persulfurique ou le persulfate d'ammonium issu de l'électrolyse est hydrolysé directement. Dans le procédé Münchner, le persulfate d'ammonium est converti en persulfate de potassium, lequel est ensuite hydrolysé. Le procédé Münchner, par conséquent, consiste en plusieurs procédés cycliques couplés.

Les trois procédés ont tous une consommation d'énergie très élevée et un rendement insatisfaisant d'environ 70% (voir le tableau suivant).

Tableau 2.1 Rendements et consommation d'énergie des procédés électrochimiques

Rendement et consommation*	Procédés		
	Degussa-Weissenstein	Münchner	Riedel-Loewenstein
Rendement en courant (%)	73	83	83
Rendement de l'hydrolyse et de la distillation (%)	93-96	87	82-85
Rendement total (%)	68-70	72	68-70,5
Énergie électrique (kW · h)	1280	1760	1700
Vapeur (t)	1,85	2,5	4,5-4,8
Eau de refroidissement (m ³)	200	240	250

* Les paramètres sont exprimés par 100 kg de peroxyde d'hydrogène (calculé selon une base de 100% massique) sous la forme d'une solution distillée de 35% massique.

2.6 Autres procédés

Un grand nombre de réactions et de procédés pour la production de peroxyde d'hydrogène sont décrits dans la littérature. Quelques uns d'entre eux ne sont plus intéressants du point de vue économique (i.e. les procédés à base de peroxyde de baryum ou d'azobenzène et le procédé Krutsch). D'autres (i.e. la production à partir d'hydrogène et d'oxygène ou la réduction cathodique de l'oxygène) n'ont pas d'importance au niveau industriel à l'exception peut-être de celui de Huron Technology (près de Kingston, Ontario).

On peut trouver de plus amples informations à ce sujet dans la littérature [39-41].

2.7 Aspects économiques de la production du peroxyde d'hydrogène

La force motrice de l'augmentation de la capacité de production du H_2O_2 est venue du secteur des pâtes et papier. Plus précisément lorsque cette industrie est passée du blanchiment au chlore qui entraîne la formation de dioxines et de chloroforme au blanchiment au peroxyde qui est moins nocif pour l'environnement. La production américaine de peroxyde d'hydrogène est illustrée dans le tableau suivant.

Tableau 2.2 Production américaine de peroxyde d'hydrogène^a [42]

Année	Production (t x 10 ³)
1960	26,0
1970	55,7
1980	105,8
1982	98,5
1984	126,3
1986	138,0
1988	161,0
1990	216,6
1992	271,8
1994	360 ^b
1996	470 ^b
1998	580 ^b
2000	700 ^b

^a Base de 100%.

^b La valeur est estimée.

Depuis les années 70, la production américaine et nord-américaine a augmenté significativement en raison du démarrage de neuf nouvelles usines et l'expansion des usines existantes. Le tableau suivant donne la liste de tous les fabricants nord-américains et de leur capacité de production estimée.

Tableau 2.3 Fabricants américains et nord-américains de peroxyde d'hydrogène^{ab}

Fabricant	Endroit	Capacité (t x 10 ³ / an)	
		Américaine	Nord-américaine
Chemprox ^c	Bécancour, Qué.		30
Degussa ^d	Theodore, Ala.	75	75
Du Pont	Memphis, Tenn.	64	64
	Maitland, Ont.		36
	Gibbons, Alb.		36
Eka Nobel	Columbus, Miss.	35	35
FMC Corp.	Spring Hill, W. Va	38	38
	Bayport, Tex.	43	43
	Prince George, C.-B.		41
	Santa Clara, Mexique		10
Fort Howard ^e	Muskogee, Okla.	3	3
Solvay Interrox	Deer Park, Tex.	50	50
	Longview, Wash.	50	50
<i>Total</i>		<i>358</i>	<i>511^f</i>

^a Base de 100%.

^b Tous les fabricants utilisent le procédé d'autooxydation de l'alkylantraquinone à moins d'avis contraire.

^c Ce tableau n'inclus pas l'usine de 20×10^3 t/an que Chemprox (oxysynthèse) projetait d'installer à Portland, Oreg. ou à Tacoma, Wash. en 1995 ou 1996.

^d Degussa projette d'ajouter une usine de 50×10^3 t/an en Amérique du Nord en 1997 ou 1998.

^e Utilise le procédé Huron-Dow.

^f Ce tableau n'inclus pas l'usine de 34 kt/an que Kemira projetait d'installer aux États-Unis ou au Canada à la fin de 1995.

Les capacités de production totales pour les États-Unis, l'Amérique du Nord et les deux Amériques pour 1993 étaient estimées, d'après les annonces publiques faites par les fabricants, à $355-360 \times 10^3$, $505-515 \times 10^3$ et $555-565 \times 10^3$ t/an respectivement. La capacité de production mondiale était quant à elle estimée à $1,8-1,9 \times 10^6$ t/an, dont la moitié en Europe.

En raison d'une surcapacité de production et d'un ralentissement de la croissance économique dû à la récession qui a duré du milieu de 1991 à 1993, les prix, spécialement pour les grandes quantités, ont chuté significativement. Des prix quelque peu plus élevés reflètent davantage le marché. En effet, les prix ont augmenté d'environ 0,05 \$/kg suite à la hausse de la demande à la fin de 1994. Des hausses de la capacité de production sont prévues être requises au cours de la période 1995-1996. Le tableau 2.4 donne les prix de janvier 1993 du H₂O₂ de grade technique.

Tableau 2.4 Liste de prix (1993) pour le peroxyde d'hydrogène de grade technique [43]

Concentration (% massique)	Prix ^a (\$/kg)	
	Base de vente	Base de 100%
35	0,541	1,543
50	0,755	1,510
	1,091 ^b	2,182 ^b
70	1,052	1,503

^a Pour le fabricant le plus près. Le produit est vendu par camion-citerne à moins d'avis contraire.

^b Le produit est vendu par baril de 0,208 m³.

2.8 Usages du peroxyde d'hydrogène

Le développement du procédé AO a rendu possible la production à grande échelle du peroxyde d'hydrogène, qui est maintenant largement utilisé dans la plupart des secteurs industriels. Son usage principal est au niveau du blanchiment. Son utilisation dans l'industrie chimique et dans la protection environnementale est en hausse car il a le grand avantage que son produit de dégradation soit l'eau. Les principaux domaines d'utilisation sont illustrés dans le tableau suivant.

Tableau 2.5 Usages du peroxyde d'hydrogène en Amérique du Nord [44]

Secteur d'utilisation	H ₂ O ₂ (t x 10 ³ / an)					
	1978		1980		1991	
Pâtes et papier	10,2	(10,0) ^a	31,4	(29,1)	144	(49,1)
Textile	25,5	(25,0)	17,1	(15,8)	24	(8,2)
Chimique ^b	28,6	(28,0)	30,0	(27,7)	44	(15,0)
Environnemental	10,2	(10,0)	18,1	(16,7)	43	(14,7)
Autres	27,5	(27,0)	11,6	(10,7)	38	(13,0)
<i>Total</i>	<i>100,2</i>		<i>108,2</i>		<i>293,0</i>	

^a Les valeurs entre parenthèses sont des pourcentages.

^b Inclus l'industrie des plastiques.

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans l'industrie textile pour le blanchiment du coton, du lin, de la laine, de la soie, de la fibre de polyester et de la fibre de polyuréthane. Dans l'industrie des pâtes et papier, il est utilisé pour blanchir le sulfate et le sulfite de cellulose, la pâte de bois, le papier recyclé et pour éclaircir les feuilles et les structures de bois [45-55].

L'industrie chimique emploie le peroxyde d'hydrogène pour la production de composés peroxy comme le perborate de sodium, le bicarbonate de sodium, les peroxydes métalliques, les acides percarboxyliques [56, 57]. Le peroxyde d'hydrogène est très important en chimie organique pour l'époxydation [58-62] et l'hydroxylation [56, 63-66] (fabrication de plastifiants et de stabilisants pour l'industrie des plastiques), en oxydation [67-69] (fabrication d'oxydes d'amine comme liquides de lavage), en oxohalogénéation et en initiation de polymérisation.

Les solutions d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène sont utilisés pour le piquage et le polissage chimique du cuivre, du laiton et d'autres alliages de cuivre, aussi bien

que pour les gravures à l'eau forte et le nettoyage des cartes de circuits imprimés. Le peroxyde d'hydrogène de haute pureté est utilisé dans la fabrication des puces de semi-conducteurs en silicone pour nettoyer les disques de silicone et pour retirer les couches photorésistives. Il est également utilisé pour la récupération de l'uranium dans les mines par lixiviation [70-75].

Le peroxyde d'hydrogène est de plus en plus utilisé en protection environnementale pour détoxifier les effluents [51, 52, 76-89] contenant du formaldéhyde [85], du phénol [85] ou du cyanure (i.e., les eaux usées des mines et des travaux de trempe, les concentrés de galvanisation, les effluents photochimiques), et pour désodoriser les effluents contenant du soufre [44, 90-93]. Les fumées et gaz d'échappement contenant du dioxyde de soufre peuvent être complètement détoxifiés avec du peroxyde d'hydrogène [86-88].

Le peroxyde d'hydrogène est un désinfectant très efficace (spécialement pour les matériaux d'emballage) ; il est aussi utilisé comme agent de blanchiment dans les préparations pour les cheveux et comme propulseur dans les technologies spatiales.

2.9 Étude toxicologique

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène et principalement des solvants employés pour sa production (diéthylbenzène et tributylphosphate) représente des risques pour la santé des travailleurs qui manipulent ces substances. Il est donc essentiel d'étudier les effets physiologiques du peroxyde d'hydrogène et des solvants utilisés ultérieurement avant de poursuivre la présente recherche.

2.9.1 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un irritant pour la peau, les yeux et les membranes muqueuses. Cependant, il est utilisé à de faibles concentrations (3-6%) pour des applications médicales et cosmétiques. Des précautions doivent être prises à plus fortes concentrations de façon à prévenir l'inhalation de vapeurs, l'ingestion ou les éclaboussures dans les yeux. En cas de contact accidentel avec du peroxyde d'hydrogène, la région affectée doit être lavée immédiatement avec beaucoup d'eau.

Des tests utilisant des lapins indiquent que la transition entre un irritant et un oxydant pour l'œil a lieu à environ 10% H₂O₂. À des concentrations supérieures ou égales à 10%, une éclaboussure dans l'œil peut causer une ulcération sévère et un dommage irréversible à la cornée à moins que l'œil soit lavé immédiatement à grande eau. L'inhalation de vapeurs concentrées peut causer l'irritation du nez et de la gorge ainsi qu'un inconfort au niveau des poumons, la toux, des difficultés respiratoires et le souffle court [94-96]. L'ingestion peut causer une gastro-entérite ainsi que des douleurs, des saignements et une dilatation de l'estomac et de l'oesophage résultant du dégagement d'oxygène [97]. Une ingestion massive de peroxyde d'hydrogène peut s'avérer fatale. Aucun composant dans les solutions industrielles de peroxyde d'hydrogène est identifié comme étant cancérigène.

2.9.2 Diéthylbenzène [98]

Tout comme le peroxyde d'hydrogène, le diéthylbenzène est un irritant pour les yeux, le système respiratoire (membranes muqueuses et voie respiratoire supérieure) et la peau. Il s'attaque principalement au foie et aux reins. Il peut être nocif par inhalation, par ingestion et par absorption cutanée.

En cas de contact avec les yeux, ces derniers doivent être rincés immédiatement avec beaucoup d'eau. En cas d'inhalation, la personne atteinte doit être transportée dans un lieu où l'air est frais. Si la respiration est difficile, il faut lui donner de l'oxygène. Si elle ne respire plus, il faut alors lui donner la respiration artificielle. En cas d'ingestion, il faut laver la bouche avec de l'eau à condition que la personne soit consciente. En cas de contact avec la peau, la région touchée doit être immédiatement lavée avec du savon et une grande quantité d'eau. Le diéthylbenzène n'est pas réputé être cancérigène.

2.9.3 Tributylphosphate [99]

Le tributylphosphate a sensiblement les mêmes effets sur la santé que le diéthylbenzène. Il est lui aussi un irritant pour les yeux, le système respiratoire (membranes muqueuses et voie respiratoire supérieure) et la peau. Il s'attaque principalement au réseau sanguin et au système nerveux central. Il peut être nocif par inhalation, par absorption cutanée et par ingestion. Il représente également un risque sérieux de dommages pour les yeux.

En cas d'inhalation, la personne atteinte doit être transportée dans un lieu où l'air est frais. Si la respiration est difficile, il faut lui donner de l'oxygène. Si elle ne respire plus, il faut alors lui donner la respiration artificielle. En cas de contact avec la peau, la région touchée doit être immédiatement lavée avec du savon et une grande quantité d'eau. En cas d'ingestion, il faut laver la bouche avec de l'eau à condition que la personne soit consciente. En cas de contact avec les yeux, ces derniers doivent être rincés immédiatement avec beaucoup d'eau.

2.9.4 Conclusion

En plus des précautions à prendre pour manipuler le peroxyde d'hydrogène, le processus d'élaboration de H₂O₂ par le procédé AO utilise des produits chimiques nocifs pour la santé humaine.

2.10 Choix des paramètres d'électrolyse

2.10.1 Choix de la méthode

Comme l'indique le paragraphe 2.5, la production du peroxyde d'hydrogène par voie électrochimique est bien connue dans la littérature. Dans un travail récent [100], les conditions expérimentales de production du peroxyde d'hydrogène à partir de l'électroréduction du 2-éthylantraquinone ont été définies. Ainsi, les différentes étapes de production du peroxyde sont décrites dans les lignes suivantes.

Un sel de 2-éthylantraquinone (Na₂EAQ) est tout d'abord obtenu par réduction du 2-éthylantraquinone (EAQ) selon la réaction :



Suite à une acidification, le sel de 2-éthylantraquinone se transforme en 2-éthylantrahydroquinone (H₂EAQ) selon la réaction :



Finalement, lorsque cette dernière molécule entre en contact avec de l'oxygène, du peroxyde d'hydrogène est produit selon la réaction :



Cette approche sera utilisée dans ce travail afin de déterminer les conditions optimales de production électrochimique du peroxyde d'hydrogène et de le comparer à la méthode de production par voie chimique. Pour déterminer les conditions expérimentales optimales suivantes, l'électrolyse est effectuée dans une cellule à deux compartiments en atmosphère contrôlée. Ensuite, un choix adéquat des paramètres doit être effectué.

La première phase de cette recherche a consisté à reproduire les essais réalisés par Tobias et son équipe [100] au niveau de l'électroréduction du 2-éthylanthraquinone.

2.10.2 Choix du solvant

Le solvant de la solution d'électrolyse doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Il doit permettre une dissolution adéquate de l'éthylanthraquinone et de l'éthylanthrahydroquinone car ceci permet d'opérer avec le minimum de solvant ;
- Il ne doit pas se décomposer durant la réaction d'électroréduction ;
- Il doit être résistant à l'oxydation par l'oxygène et par le peroxyde d'hydrogène ;
- Il doit avoir une faible affinité pour le peroxyde d'hydrogène de façon à faciliter la séparation de ce dernier de la phase organique ;
- Il doit avoir une faible solubilité dans l'eau et inversement, de manière à faciliter la séparation de la phase organique et de la phase aqueuse ;

- Il doit avoir une faible volatilité afin d'éviter les pertes de solvant et prévenir les mélanges gazeux explosifs lors de l'étape de l'oxydation ;
- Il doit avoir une densité suffisamment plus faible que celle de l'eau pour accélérer le processus de décantation des deux phases durant l'extraction liquide/liquide ;
- Il doit être peu coûteux.

Comme les solvants qui peuvent dissoudre l'éthylanthraquinone dissolvent peu l'éthylanthrahydroquinone et vice versa, un mélange de deux solvants est nécessaire. Cette différence de solubilité est causée par la différence de polarité entre ces deux molécules. L'éthylanthraquinone est non-polaire alors que l'éthylanthrahydroquinone est sensiblement polaire en raison de son groupement OH. Les bons solvants de dissolution de H₂EAQ forment généralement une liaison hydrogène (hydrogen bond) avec le groupement OH de cette dernière molécule.

Le diéthylbenzène (DEB), le tributylphosphate (TBP) et le 2-undécanone sont trois excellents solvants pour dissoudre l'éthylanthraquinone. Les trois solvants peuvent en dissoudre plus de 100 g/l [101]. Cependant, ils ont des pouvoirs de dissolution très différents en ce qui concerne l'éthylanthrahydroquinone. Le tributylphosphate est celui qui dissout le mieux H₂EAQ. Une concentration relativement faible de TBP dans DEB est suffisante pour former un solvant capable de solubiliser tout H₂EAQ produit lorsque EAQ est complètement réduit.

Contrairement à d'autres solvants polaires, le tributylphosphate a l'avantage d'être un bon solvant pour EAQ et également pour H₂EAQ. Mais compte tenu du fait que TBP a une grande affinité pour le peroxyde d'hydrogène, son utilisation comme solvant pur n'est pas souhaitable. À la lumière de cette discussion, la solution de travail choisie est une solution ayant un rapport en TBP:DEB de 15:85 en volume et dont la concentration en EAQ est de 100 g/l (saturation presque complète).

La solution de travail (EAQ + DEB + TBP) est tout d'abord mélangée avec l'électrolyte de support aqueux (NaOH + H₂O) de façon à obtenir un rapport volumique de 60:40 entre la phase aqueuse et la phase organique.

Le courant limite dépend du rapport de volumes entre la phase organique et la phase aqueuse. Il augmente lorsque ce rapport augmente. Ce rapport doit donc être le plus élevé possible car l'éthylanthraquinone est soluble dans la phase organique. Cependant il ne doit pas dépasser la valeur à laquelle la phase aqueuse n'est plus continue car la conduction ne s'effectue que par cette phase. C'est à 52% qu'on retrouve le changement de la phase continue [102]. Il est donc préférable de travailler sous un rapport de 40% afin d'éviter tout problème.

La réaction de la réduction électrochimique de EAQ est donnée par :



2.10.3 Choix des matériaux

Le matériau d'électrodes de la cathode doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Il doit faciliter la réduction électrochimique de l'éthylanthraquinone ;
- La surtension de la réaction doit être faible sur cette électrode;
- Ce matériau doit empêcher les réactions parasites comme le dégagement d'hydrogène ;
- Ce matériau doit être inerte vis-à-vis du solvant organique ou de la solution basique utilisés au cours de la polarisation cathodique;

- Le matériau doit être peu coûteux.

Ainsi, les matériaux ayant de faibles surtensions pour le dégagement d'hydrogène (platine, palladium, nickel et acier inoxydable par exemples) ne peuvent être considérés pour la réduction de l'éthylanthraquinone. Ceci explique pourquoi les matériaux qui sont de mauvais catalyseurs pour le dégagement de l'hydrogène comme le zinc, le plomb, le cadmium, le bismuth, le manganèse, l'or et le mercure doivent être utilisés.

Parmi les électrodes qui permettent la réduction de l'éthylanthraquinone, il y a le graphite, le plomb et le zinc. Alors que parmi celles qui ne le permettent pas, il y a le nickel, l'acier, l'acier inoxydable, le cuivre et le magnésium. Les électrodes de nickel et d'acier sont catalytiquement inactives pour l'électroréduction de l'éthylanthraquinone. Le zinc quant à lui n'est pas approprié car il réduit l'éthylanthraquinone même en absence d'un potentiel extérieur imposé.

Chapitre III

Procédures expérimentales

Dans ce travail, nous proposons d'utiliser le concept d'électrode poreuse à diffusion de gaz formée de 10% d'or dispersé dans du carbone comme cathode contrairement à Tobias qui a utilisé une électrode de plomb [100].

La cathode utilisée ici est de l'or (10%) dispersé dans un support de carbone (Vulcan XC-72). Cette approche a été développée dans notre laboratoire. La technique de préparation de l'électrode a été optimisée. La concentration de Teflon-30 a été réduite de 30% (m/m) à 20% (m/m) conduisant à une augmentation des performances de l'électrode [103].

L'utilisation d'une électrode poreuse permet d'augmenter la surface de contact entre l'électrode et le catholyte. Ceci a pour effet de réduire la densité locale de courant.

L'électrode de Hg/HgO est utilisée comme électrode de référence. L'anode est un tamis de platine. La réaction se produisant à l'anode est :



Cette réaction indique que de l'oxygène est produit à l'anode. Ceci n'est pas souhaitable en raison du fait que la présence d'oxygène peut entraîner l'oxydation du Na₂EAQ tout juste réduit.

De manière à éviter toute oxydation du sel de 2-éthylanthraquinone, les essais se déroulent dans un milieu sans oxygène (atmosphère d'azote). Avant de débiter l'électroréduction, un soin est apporté afin de retirer l'oxygène dissous dans le catholyte. Pour réaliser cette tâche, de l'azote est barboté dans le catholyte. Tout au long de l'électroréduction, l'oxygène produit du côté de l'anode est retiré du système au fur et à mesure de sa production. D'où l'emploi d'une cellule électrochimique à deux compartiments séparés par une membrane au Nafion[®] 117 et d'une boîte à gants pour réaliser les expérimentations. La boîte à gants est d'autant plus justifiée lorsque l'on songe à la très grande toxicité des solvants organiques employés.

L'électrolyse a lieu sous forte agitation. Le courant limite est fonction de la vitesse de rotation de l'agitateur. Il augmente avec cette dernière. Plus la vitesse de rotation est élevée (forte turbulence), plus les gouttelettes sont petites. Ceci a pour effet d'augmenter la surface de contact entre la phase organique, la phase aqueuse et l'électrode de travail. Le transfert de masse s'en trouve par le fait même facilité. De plus, l'agitation doit être suffisamment intense afin que la phase aqueuse soit la phase continue sans quoi le courant ne pourra passer. Cependant, si elle est trop intense, il y a formation d'un vortex dans la cellule et la cathode risque de ne pas tremper complètement dans l'électrolyte.

3.1 Cellules chimiques et électrochimiques

Lorsque la voie chimique est utilisée, la production de peroxyde d'hydrogène s'effectue dans un bécher de 250 ml où une forte agitation est maintenue grâce à l'emploi d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté.

Pour ce qui est de la voie électrochimique, les électrosynthèses du peroxyde d'hydrogène ont été étudiées aussi bien dans un bécher de 250 ml que dans une cellule en U comme représentée à la figure 3.1.

Cellule Électrochimique

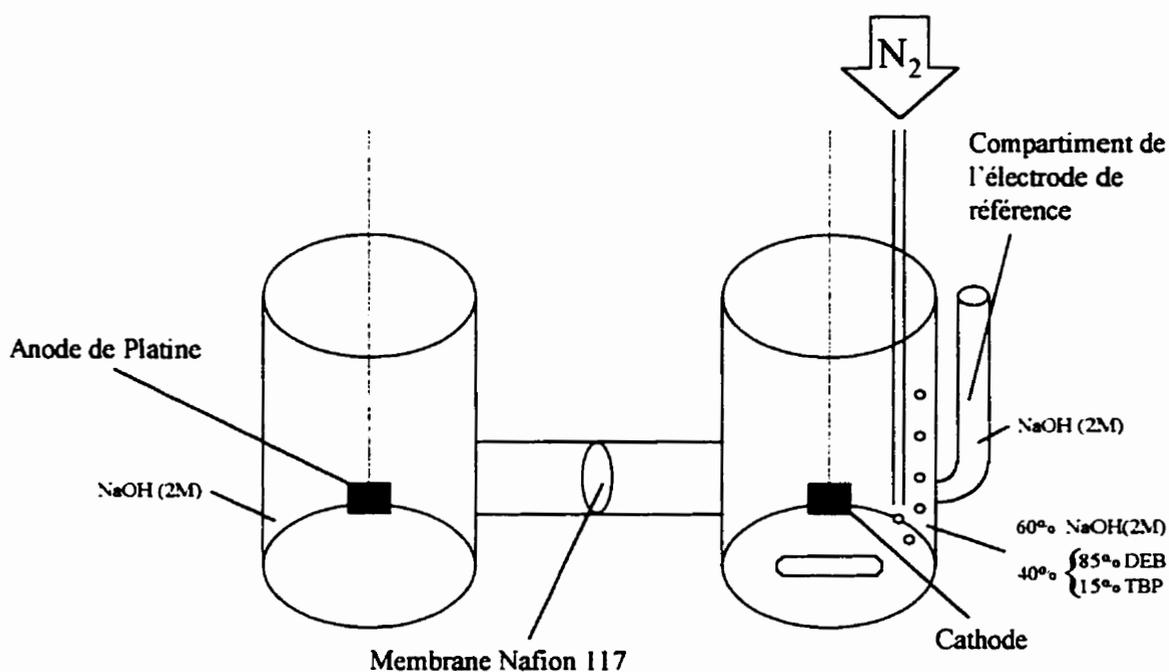


Figure 3.1 Cellule électrochimique.

Cette cellule en verre est constituée de deux compartiments : un pour la cathode et un autre pour l'anode de platine. Le catholyte et l'anolyte sont séparés par une membrane Nafion® 117.

Lorsque cette dernière cellule est employée, il faut maintenir une agitation intense du côté du catholyte. Encore là, l'emploi d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté est requis.

Lors de certaines expériences, de l'azote est barboté du côté du catholyte de manière à chasser complètement l'oxygène dissous dans le catholyte. Le barbotage d'azote du côté de l'anolyte s'avère inutile compte tenu du fait qu'il y a dégagement d'oxygène à l'anode.

L'électrode de référence baigne dans une solution d'hydroxyde de sodium (2M) séparée du catholyte par un verre frité.

3.2 Préparation de l'électrode de travail [104]

La masse de l'électrode (catalyseur + support) est 50 mg. Le catalyseur utilisé est dispersé dans un support de graphite (Vulcan XC-72). De façon à obtenir une cathode contenant 80% de catalyseur + support et 20% de liant, on ajoute 12,5 mg de Teflon-30. On mélange le tout à l'aide d'une spatule dans un bécher, afin d'obtenir une distribution uniforme du Teflon dans l'électrode. On dépose la pâte obtenue sur une feuille d'aluminium. On donne à l'électrode la forme voulue, c'est-à-dire carrée. Pour évaporer l'eau contenue dans la solution de Teflon, on dépose l'électrode sur une plaque chauffante. On procède ensuite à un pressage de l'électrode à une pression de 1800 lb/po^2 et une température de $345 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 minutes.

On installe un fil de platine sur un côté de l'électrode afin de permettre l'arrivée des électrons à la cathode. On dispose 4 épaisseurs de papier Teflon sur le côté de l'électrode où il y a le fil de platine. On doit s'assurer que le platine ne touche pas à l'électrolyte.

3.3 Contre-électrode

L'anode utilisée est un tamis de platine sur lequel est attaché un fil de platine. Le tamis employé doit être suffisant grand de manière à éviter que la réaction d'oxydation soit limitante lors de l'électrosynthèse.

3.4 Électrode de référence [105]

L'électrode de référence utilisée est une électrode de Hg/HgO dont la tension par rapport à l'électrode de calomel saturé est mesurée quotidiennement. Lorsqu'une électrosynthèse est effectuée avec la cellule en forme de U, l'électrode baigne dans une solution de NaOH 2M séparée du catholyte par un verre frité.

L'utilisation de ce type d'électrode à titre d'électrode de référence est justifiée par sa très grande stabilité tout au long des expérimentations. Le potentiel mesuré moyen de l'électrode de Hg/HgO par rapport à l'électrode de calomel saturé (ECS) étant -159 mV et sachant que le potentiel de l'électrode de calomel saturé par rapport à celui de l'électrode standard d'hydrogène (ESH) est 241,5 mV, il est alors possible de calculer le potentiel moyen de l'électrode de Hg/HgO par rapport à celui de l'électrode standard d'hydrogène :

$$E_{\text{Hg/HgO}} - E_{\text{ECS}} = -159 \text{ mV}$$

$$E_{\text{ECS}} - E_{\text{ESH}} = 241,5 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Hg/HgO}} - E_{\text{ESH}} = (E_{\text{Hg/HgO}} - E_{\text{ECS}}) + (E_{\text{ECS}} - E_{\text{ESH}}) = 82,5 \text{ mV}$$

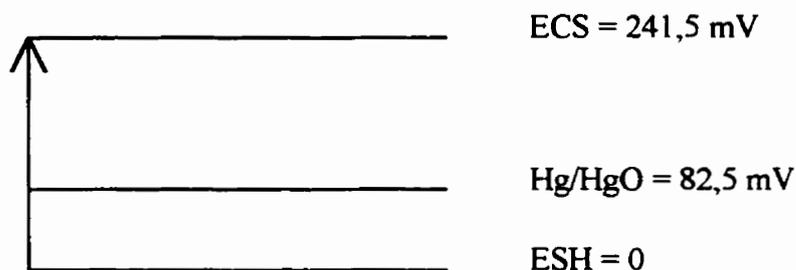


Figure 3.2 Potentiel de l'électrode de Hg/HgO par rapport à celui de l'électrode standard d'hydrogène et par rapport à celui de l'électrode de calomel saturé.

3.5 Électrolyte de travail

On dissout 2,4 g d'éthylanthraquinone (EAQ) dans 21,4 ml de diéthylbenzène (DEB) et 3,6 ml de tributylphosphate (TBP) de façon à obtenir une solution d'EAQ de 100 g/l et un rapport volumique entre le DEB et le TBP de 85:15.

3.6 Électrolyte de support

Il est nécessaire d'ajouter un électrolyte de support lorsque l'on utilise la voie électrochimique en raison du fait que l'électrolyte de travail est non-conducteur.

Une fois la dissolution de l'EAQ dans le solvant complétée, on ajoute 36 ml d'une solution de NaOH 2M de façon à avoir un rapport de 60:40 entre la phase aqueuse et la phase organique. On doit ensuite agiter vigoureusement le catholyte afin qu'il y ait un bon mélange entre les deux phases en présence.

Lors d'un essai en milieu neutre, la solution de NaOH 2M a été remplacée par une solution de Na₂SO₄ 2M. L'objectif de cet essai est de mettre en évidence le rôle de l'électrolyte de support sur le rendement en courant et en production de H₂O₂.

3.7 Anolyte

Lorsque la cellule à deux compartiments est utilisée, une solution de NaOH 2M est employée à titre d'anolyte.

3.8 Conditionnement de la membrane au Nafion[®] (117) [106]

Lorsque la cellule électrochimique en forme de U est utilisée, le catholyte et l'anolyte sont séparés par une membrane au Nafion[®] (117) préalablement conditionnée dans une solution de NaOH 2M. Avant d'être conditionnée, la membrane subit le nettoyage suivant :

- 1) Trempage dans une solution bouillante de peroxyde d'hydrogène (3 à 5%), le temps que la membrane passe de jaunâtre à transparente (30 à 45 min) ;
- 2) Rinçage à l'eau déionisée ;
- 3) Trempage dans de l'acide nitrique bouillant ;
- 4) Rinçage à l'eau déionisée ;
- 5) Trempage dans de l'eau déionisée bouillante (30 min).

3.9 Détermination de la concentration d'anthraquinone et d'anthrahydroquinone par iodométrie [107]

3.9.1 Méthodes analytiques existantes

3.9.1.1 Polarographie

Cette méthode nécessite l'utilisation d'une électrode de mercure. La surface de l'électrode est constamment renouvelée (de petites gouttes de mercure tombe d'un capillaire relié à un réservoir de mercure), ce qui assure une meilleure reproductibilité. Le diméthyle formamide est utilisé comme solvant alors que LiCl et LiOH servent d'électrolytes de support. Cette méthode, en plus d'être ardue et de ne pas permettre la détermination de la concentration d'EAHQ, est peu précise pour ce qui est de l'EAQ ($\pm 2\%$).

3.9.1.2 Chromatographie en phase gazeuse

En raison de la superposition des pics d'EAQ et d'EAHQ, la concentration de ces deux espèces ne peut être déterminée avec une précision supérieure à $\pm 2\%$.

3.9.1.3 Iodométrie

Cette méthode décrite ci-après permet d'obtenir la concentration d'EAQ et d'EAHQ à $\pm 0,5\%$. Pour ce faire, il faut prendre soin de retirer l'oxygène dissous des solutions utilisées

lors de l'analyse et maintenir une atmosphère inerte. Ceci afin d'éviter l'oxydation de l'antrahydroquinone.

3.9.2 Théorie relative à la procédure de la méthode iodométrique

Pour déterminer la concentration d'antraquinone, il est tout d'abord nécessaire de le réduire en antrahydroquinone. Pour ce faire, on utilise un excès de dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). La réaction de l'EAQ avec le dithionite de sodium peut s'écrire:



Le Na_2EAQ , qui est de couleur rouge clair, est très soluble en solution aqueuse lorsque le pH est supérieur à 12. Cependant lorsque le pH est inférieur à 10, il s'hydrolyse en EAHQ. L'EAHQ, qui est de couleur jaune clair, est insoluble dans l'eau; il se dissout donc dans la phase organique. L'antraquinone ou l'antrahydroquinone seul forment des solutions de couleur jaune clair. Mais lorsque les deux espèces sont en solution ensemble, ils forment un complexe qui est de couleur vert olive foncé. Ceci est donc un excellent moyen de savoir si la réduction est complète et si l'atmosphère entourant la solution ne contient pas d'oxygène.

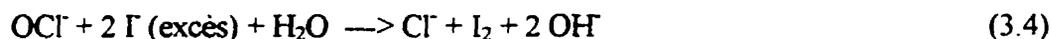
Lorsque l'antrahydroquinone présent en phase organique est mis en présence avec une solution basique d'hypochlorite de sodium, il est tout d'abord extrait dans la phase aqueuse sous la forme du Na_2EAQ et réagit ensuite selon la réaction suivante:



Lors de cette étape, une attention toute particulière doit être accordée afin d'éviter toute oxydation par l'air. La réaction doit donc avoir lieu sous une atmosphère inerte. De plus

cette réaction est limitée par la diffusion. Il est donc nécessaire d'agiter vigoureusement pendant une minute ou deux.

Lorsque l'hypochlorite de sodium et l'iodure de potassium en excès sont mis en contact, la réaction suivante a lieu:



Le nombre de moles d'iode produit est déterminé par titration avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) et en utilisant un indicateur à base d'amidon [108]. La réaction entre l'iode et le thiosulfate est la suivante [109]:



Pour chaque mole d'hypochlorite, une mole d'iode est produite. Chaque mole d'iode réagit avec deux moles de thiosulfate. Donc chaque mole de thiosulfate utilisée lors du titrage correspond à $\frac{1}{2}$ mole d'hypochlorite de sodium. Puisqu'à pH neutre la réaction n'est pas stoechiométrique (il y a oxydation du thiosulfate de sodium en sulfate de sodium), il est préférable de travailler à un pH entre 3 et 4.

La procédure pour déterminer la concentration d'anthrahydroquinone est exactement la même à l'exception que la réduction avec le dithionite de sodium n'est pas nécessaire. Pour ce qui est de la détermination de la concentration de Na_2EAQ dans la phase aqueuse, les étapes qui précèdent la réaction avec la solution standardisée de NaOCl ne sont pas nécessaires.

3.9.3 Procédure de la méthode iodométrique

Prendre un échantillon de 10 ml d'une solution contenant 50 à 100 g/l d'EAQ. Ajouter 15 ml d'une solution préparée la journée même de 0,5M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ et 2M NaOH. Agiter vigoureusement pendant 3 à 5 minutes. Acidifier la solution en ajoutant 10 ml d'une solution de 4M NaH_2PO_4 et agiter vigoureusement. La solution de NaH_2PO_4 ne doit pas contenir d'oxygène; il faut donc y barboter de l'azote. Si l'EAHQ ne se dissout pas complètement dans la phase organique, ajouter une quantité mesurée de TBP. Si la couleur de la phase organique est jaune clair, la réduction est complète. Cependant si sa couleur est vert olive foncé, il faut répéter la procédure précédente. Laver la solution d'EAHQ avec deux portions de 10 ml de 0,5M NaHCO_3 pour enlever toute trace de dithionite de sodium. Il est également nécessaire de barboter de l'azote dans cette dernière solution.

Prendre 4 ml de la solution d'EAHQ, y ajouter 20 ml d'une solution basique standardisée d'environ 0,12M NaOCl et agiter vigoureusement sous une atmosphère inerte. Cette solution de NaOCl est obtenue de la manière suivante: diluer dix fois une solution d'eau de javel domestique (hypochlorite de sodium) avec une solution de 1M NaOH, stocker cette solution dans un contenant en plastique opaque ou dans une bouteille de verre qui doit être peinte si elle est de teinte claire et finalement standardiser cette solution quotidiennement avec une solution standard de thiosulfate de sodium.

Durant la réaction, les parois du récipient sont lavés avec 20 ml de xylène. La fin de la réaction est marquée par la disparition de la dernière goutte rouge clair qui se loge à l'interface de la phase organique et de la phase aqueuse lorsque l'agitation est interrompue.

L'hypochlorite de sodium en excès est déterminé selon la méthode exposée dans le chapitre suivant.

3.9.3.1 Détermination de la concentration de NaOCl

La méthode exposée ici permet de standardiser la solution basique de NaOCl, ainsi que de déterminer NaOCl en excès suite à sa réaction avec le Na₂EAQ.

Prendre 1 ml de la solution à standardiser. Ajouter 5 ml d'acide acétique (CH₃COOH) ou assez pour réduire le pH entre 3 et 4. Ajouter 1 g d'iodeure de potassium. Titrer avec une solution de 0,01N Na₂S₂O₃ en utilisant une burette. Ajouter 1 ml d'indicateur lorsque la couleur jaune de l'iode libéré est presque complètement disparue. Titrer jusqu'à ce que la couleur bleue soit disparue.

La concentration de la solution de NaOCl (C_{NaOCl}) en mol/l s'obtient selon l'équation suivante:

$$C_{NaOCl} = \frac{n_{NaOCl}}{V_{NaOCl}} = \frac{1}{1 \text{ ml}} \frac{2 (V_{Na_2S_2O_3} - V_{Na_2S_2O_3}^{blanc}) * 0,01 \text{ mmol} \cdot \text{ml}}{\quad} \quad (3.6)$$

Le volume du blanc est obtenu en utilisant 1 ml d'eau distillée et en répétant les étapes énumérées dans le dernier paragraphe.

3.9.3.2 Détermination de la concentration d'EAQ

La concentration d'EAQ (C_{EAQ}) en mol/l s'obtient selon l'équation suivante:

$$C_{EAQ} = \frac{n_{EAQ}}{V_{EAQ}} = \frac{20 [-1 \ 2 (V_{Na_2S_2O_3} - V_{Na_2S_2O_3}^{blanc}) * 0,01 \text{ mmol } ml - C_{NaOCl}]}{4 \text{ ml}} \quad (3.7)$$

3.9.3.3 Détermination de la concentration de Na₂EAQ

Pour déterminer la concentration de Na₂EAQ, il suffit de prendre 4 ml de la solution aqueuse à analyser et de passer tout de suite à l'étape de la réaction avec la solution standardisée de NaOCl. La concentration de Na₂EAQ (C_{Na_2EAQ}) en mol/l s'obtient selon l'équation suivante:

$$C_{Na_2EAQ} = \frac{n_{Na_2EAQ}}{V_{Na_2EAQ}} = \frac{24 [-1 \ 2 (V_{Na_2S_2O_3} - V_{Na_2S_2O_3}^{blanc}) * 0,01 \text{ mmol } \cdot \text{ ml} - C_{NaOCl}]}{4 \text{ ml}} \quad (3.8)$$

3.10 Détermination de la concentration d'éthylanthraquinone par spectrophotométrie

Compte tenu du fait que les noyaux benzéniques de la molécule d'EAQ absorbent dans le domaine ultraviolet, la concentration d'EAQ dans la phase organique peut être déterminée à l'aide de la méthode suivante.

Il faut tout d'abord prendre un échantillon de 1 μ l de la phase organique et ensuite le dissoudre dans 4 ml de dichloroéthane. La concentration d'EAQ est déterminée par spectrophotométrie à $\lambda = 256$ nm.

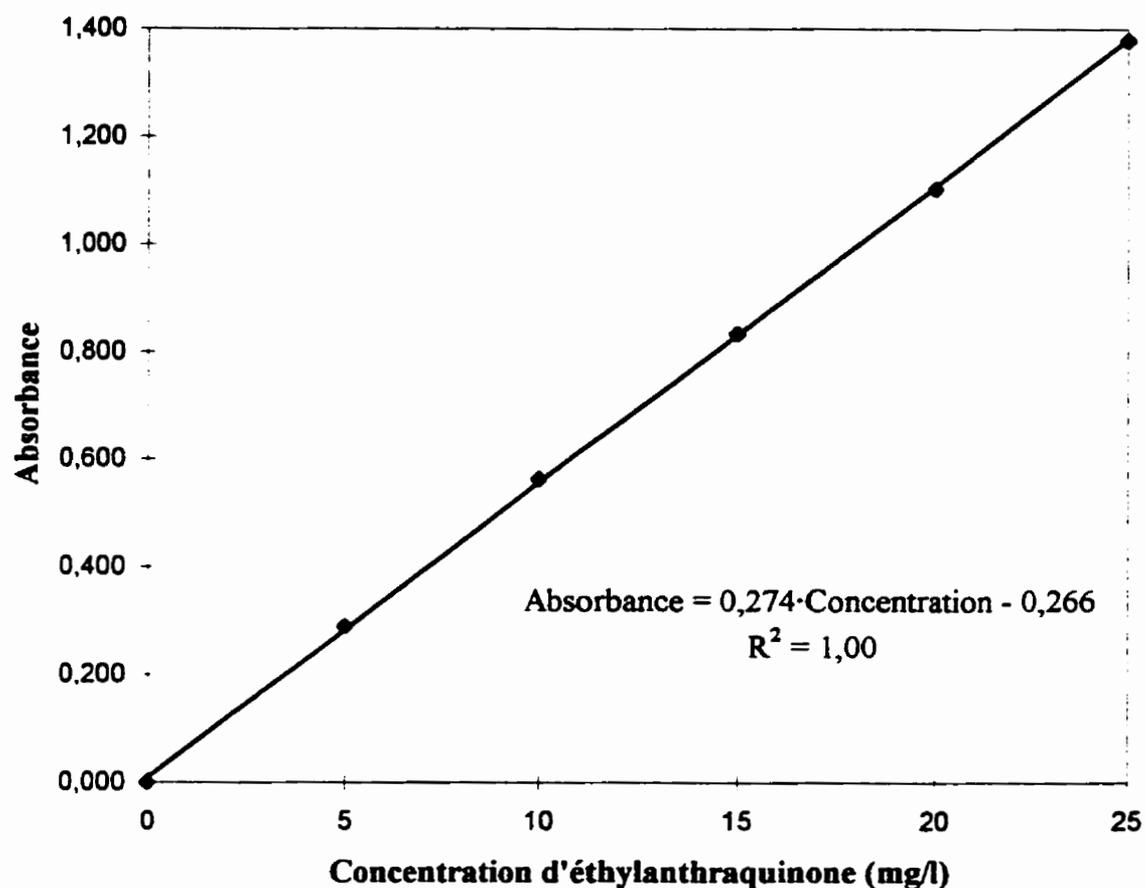


Figure 3.3 Détermination de la concentration d'éthylanthraquinone par spectrophotométrie ($\lambda = 256$ nm).

Cette nouvelle méthode développée pour la première fois dans notre laboratoire possède de nombreux avantages lorsqu'on la compare à la méthode iodométrique. Les

manipulations sont peu nombreuses et par conséquent le temps d'analyse est très court (moins de 5 min).

3.11 Détermination de la concentration de peroxyde d'hydrogène

La concentration de peroxyde d'hydrogène est déterminée par la réduction de l'ion chromate en ion chromique [110] de la manière suivante :

- 1) Mélanger 5 ml d'une solution de 7,6% de bichromate de potassium avec 3 ml d'acide sulfurique concentré ;
- 2) Refroidir et ajouter l'échantillon aqueux contenant au moins 6 mg de peroxyde d'hydrogène ;
- 3) Bien mélanger, diluer jusqu'à 50 ml avec de l'eau et lire l'absorbance à une longueur d'onde de 590 nm.

La mesure se fait à 590 nm car c'est à cette longueur d'onde que l'ion chromique absorbe le plus.

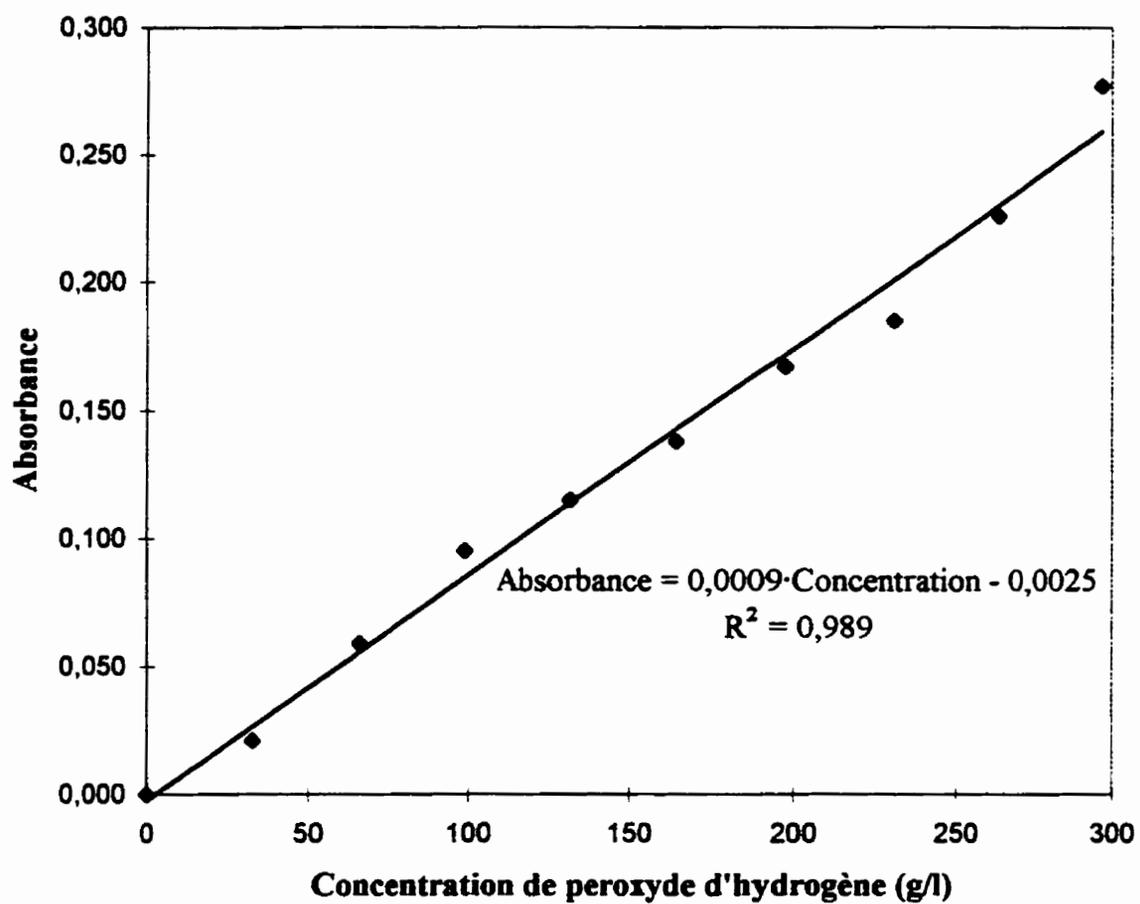


Figure 3.4 Détermination de la concentration de peroxyde d'hydrogène par spectrophotométrie ($\lambda = 590 \text{ nm}$).

Chapitre IV

Résultats et discussion

4.1 Voie électrochimique

4.1.1 Détermination du potentiel d'électrolyse

Afin de déterminer dans quelle plage de potentiels il serait préférable de travailler, des essais ont été effectués dans la cellule à deux compartiments.

La figure 4.1 montre le voltamogramme de la réaction de réduction de l'éthylanthraquinone pour une vitesse de balayage de 1 mV/s. Cette figure montre les courbes de polarisation réalisées dans le solvant uniquement puis en présence de l'éthylanthraquinone dissous dans le solvant. Le potentiel a été calculé par rapport à l'électrode standard d'hydrogène (ESH).

En absence d'éthylanthraquinone, la réaction de réduction est la suivante:



L'extrapolation de ce graphique permet d'évaluer les courants limites. Ils sont respectivement de 15 mA pour la réduction de l'eau et 200 mA pour l'éthylanthraquinone. Le

potentiel en circuit ouvert (E_0) pour la réduction de l'éthylanthraquinone se situe légèrement au-dessus de 0 V.

Les courants limites aux différents potentiels ont été utilisés pour déterminer le rendement de la réduction de l'éthylanthraquinone aux potentiels correspondants.

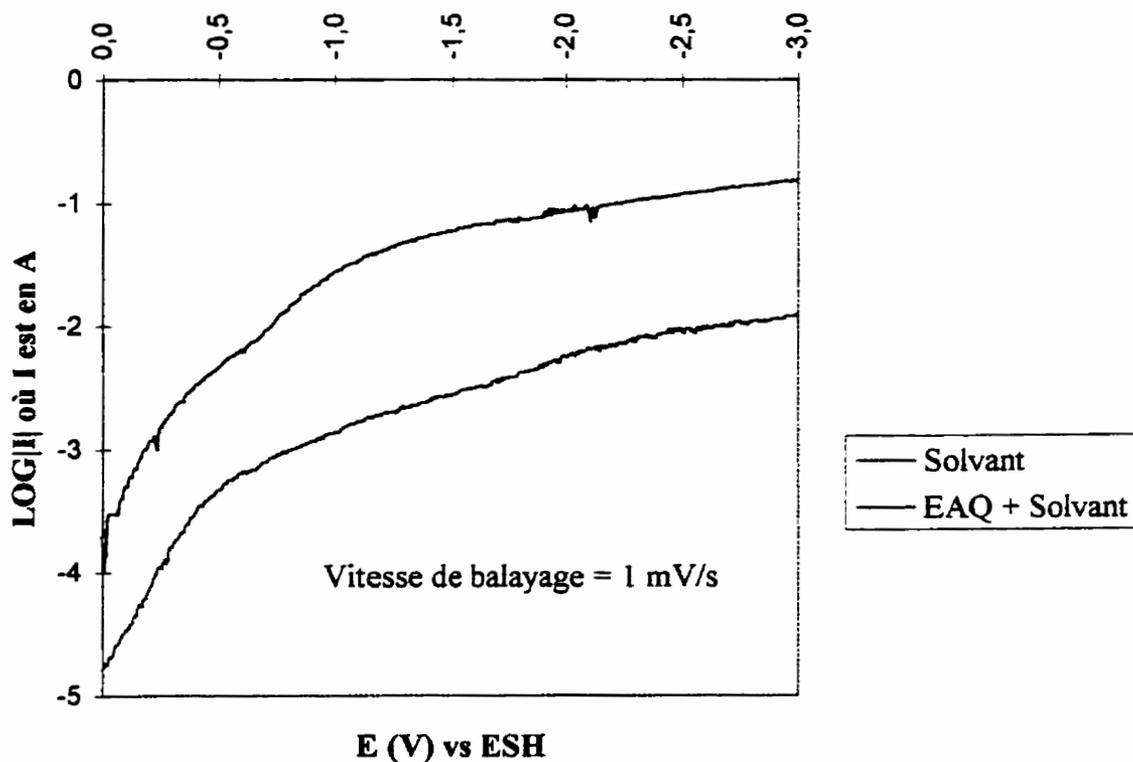


Figure 4.1 Voltammogramme de la réduction de l'éthylanthraquinone

Pour un potentiel donné, le rendement est défini par:

$$\text{Rendement} = \frac{I_{\text{EAQ} - \text{Solvant}} - I_{\text{Solvant}}}{I_{\text{EAQ} - \text{Solvant}}} \quad (4.2)$$

où $I_{\text{EAQ} - \text{Solvant}}$ est le courant à ce potentiel en présence de solvant et de EAQ et I_{Solvant} est le courant dû au solvant seul.

La figure 4.2 montre la variation de ce rendement en fonction du potentiel. Il atteint une valeur maximale (95%) à environ -1,25 V avant de décroître légèrement par la suite. À -3 V, on obtient encore un rendement de 92%. Malgré cette légère décroissance due à une augmentation du dégagement d'hydrogène, le rendement en courant peut être considéré comme étant bon dans tout ce domaine de potentiel.

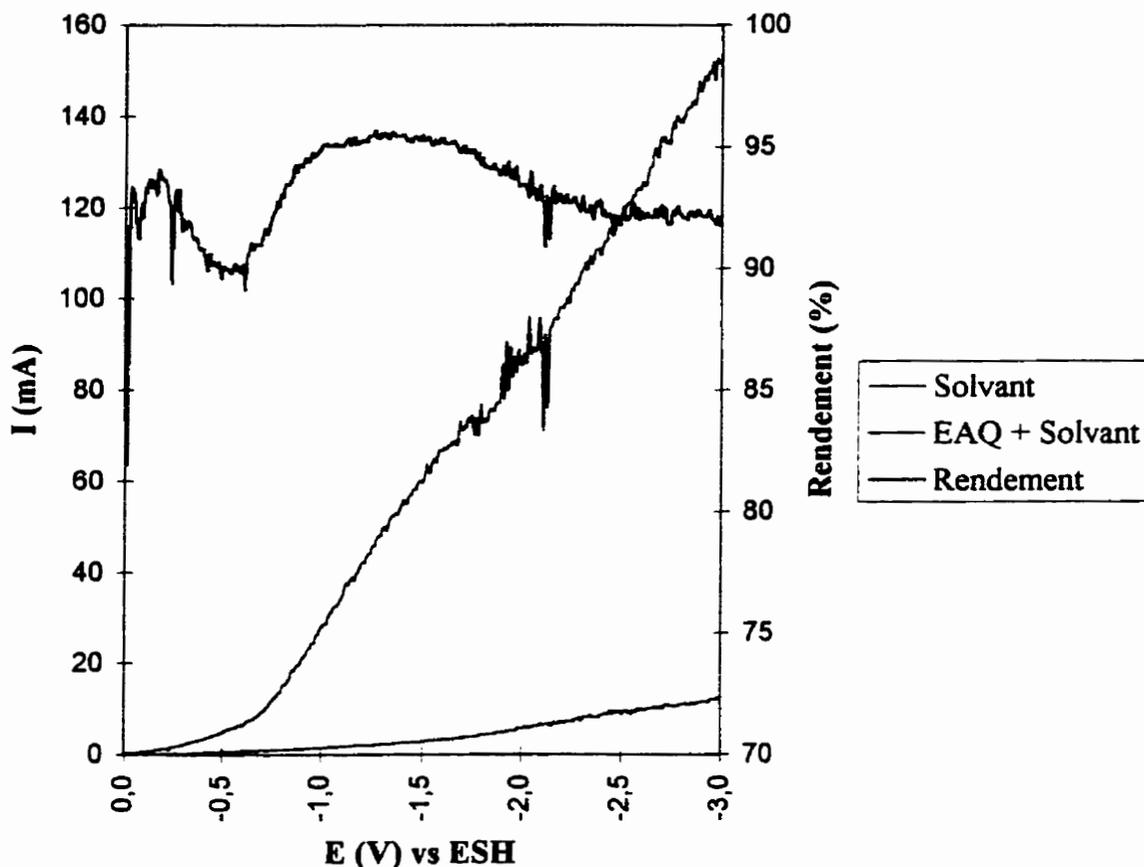


Figure 4.2 Rendement de la réduction de l'éthylanthraquinone

4.1.2 Influence du temps et des courants moyens d'électroréduction de l'éthylanthraquinone

Pour une quantité donnée de EAQ à électrolyser mesurée en coulombs, la figure 4.3 montre évidemment que le temps d'électroréduction de EAQ diminue lorsque le potentiel de l'électrode se déplace vers des valeurs plus négatives. En effet, plus le potentiel est négatif (cathodique), plus la réaction de réduction est favorisée : courant plus élevé et temps plus court. Cependant, ceci engendre une baisse de rendement compte tenu du fait que la réaction de réduction de l'eau est favorisée sous surtensions élevées.

Les rendements de courant analogues obtenus à -1,250 V et à -1,418 V sont dus au fait que la réaction s'est fait à -1,250 V sur une électrode ayant une surface plus élevée que celle effectuée à -1,418 V.

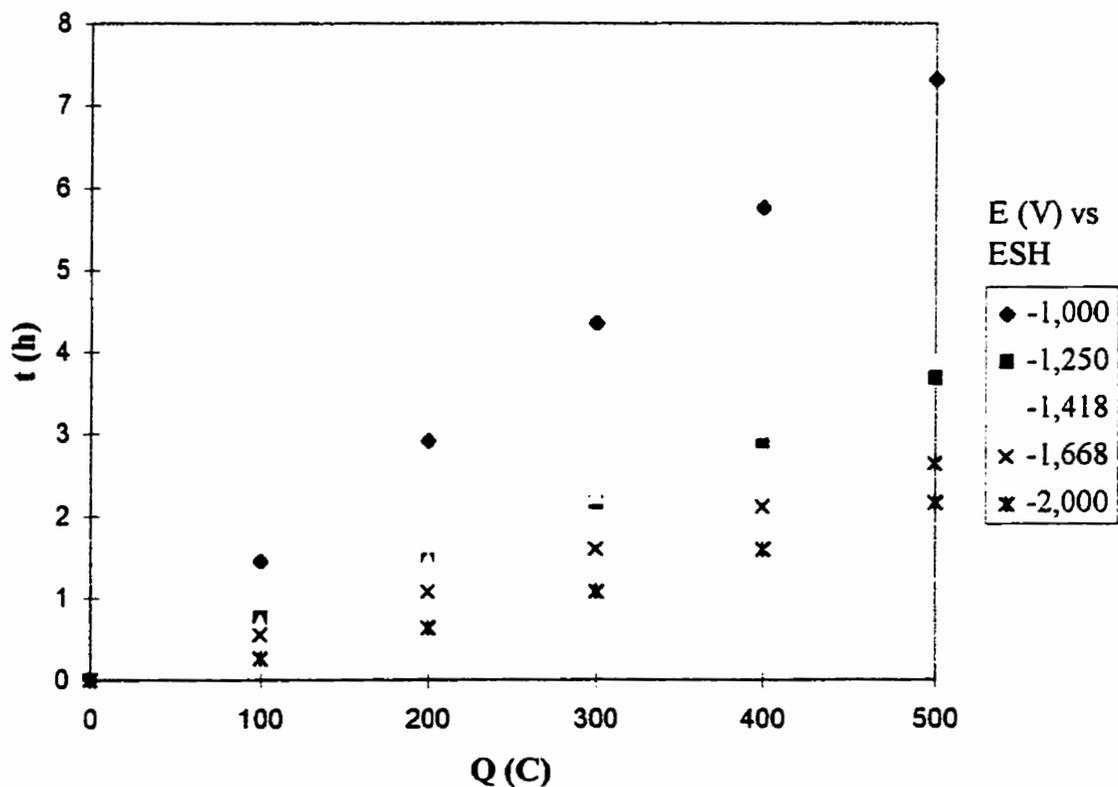


Figure 4.3 Temps d'électroréduction de l'éthylantraquinone

Les courants moyens d'électroréduction de l'éthylantraquinone ont été calculés à tous les cent coulombs (après 100, 200, 300, 400 et 500 C). Le courant moyen est le rapport entre la quantité de charge et le temps d'électrolyse. Par exemple, le courant moyen après 300 C est calculé comme suit:

$$I_{\text{moyen}} = \frac{300 C}{t_{300 C}} \quad (4.3)$$

La figure 4.4 montre que le courant moyen d'électrolyse diminue légèrement en fonction de la quantité de charge aux fortes surtensions. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à ce potentiel l'éthylanthraquinone consommé à la cathode n'est pas régénéré suffisamment rapidement pour maintenir le courant initial en raison de limitations au niveau de la cinétique des réactions de réduction et d'oxydation. Le courant diminue donc graduellement jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur d'équilibre où les vitesses de consommation et de régénération de l'éthylanthraquinone sont égales. Par contre, aux faibles surtensions, ce courant est indépendant de la charge.

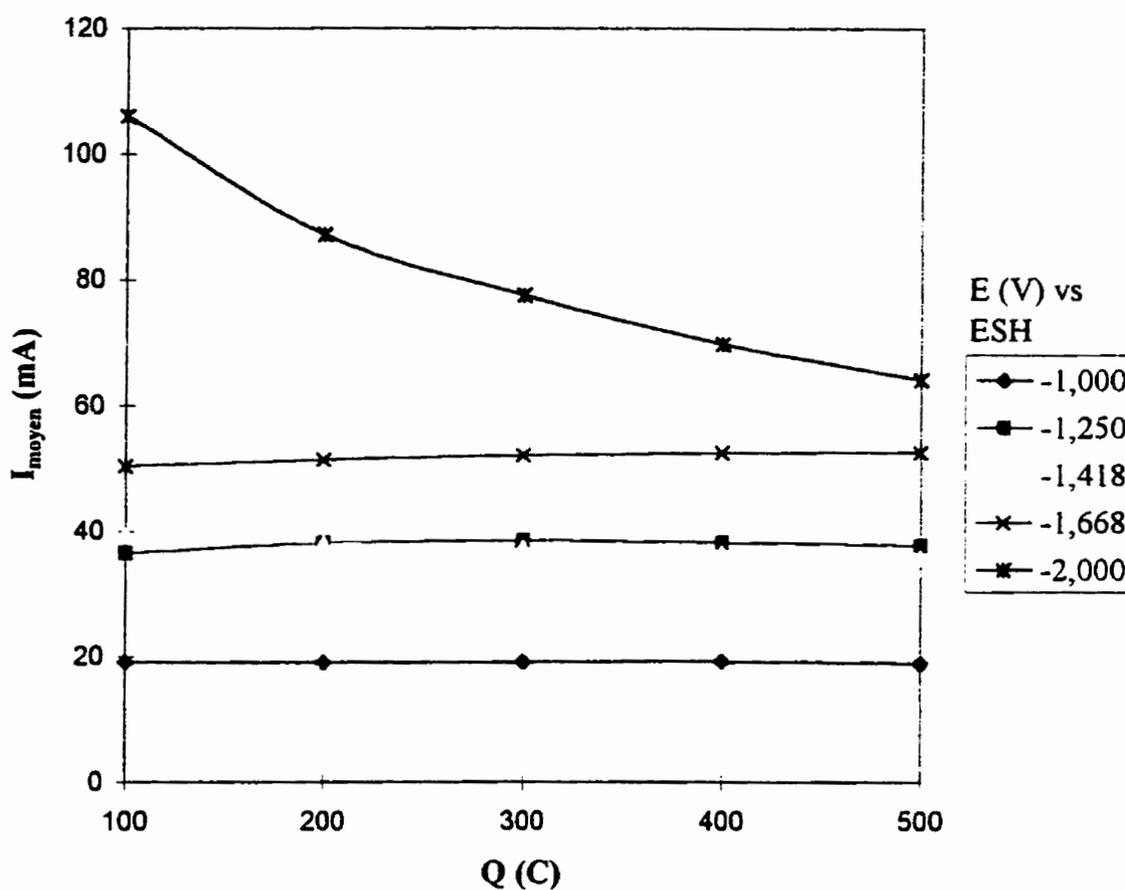


Figure 4.4 Courants moyens d'électroréduction de l'éthylantraquinone

4.1.3 Cellule à deux compartiments (atmosphère non-contrôlée)

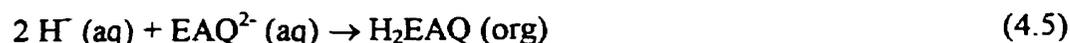
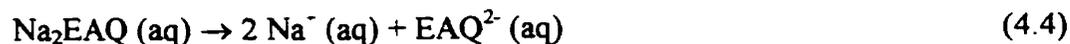
Au cours des études effectuées dans les paragraphes 4.1.1 et 4.1.2, une oxydation de l'éthylantraquinone de sodium dès sa formation a été observée. Ceci a pu être observé grâce à la couleur bourgogne très caractéristique de Na_2EAQ lorsqu'il se trouve en solution aqueuse. Bien que cette couleur puisse être aperçue à la paroi de la cathode où Na_2EAQ est produit, la phase aqueuse ne conserve jamais une teinte bourgogne. Ce qui indique qu'il est automatiquement oxydé après formation. L'obtention de ces résultats nous a

amené à effectuer des expériences d'électrolyse de Na₂EAQ sans barbotage d'azote dans la cellule.

La présence, en faible quantité, de peroxyde d'hydrogène a été observée dans la phase aqueuse du catholyte à la fin des essais. À titre d'exemples, pour deux essais effectués à -1,75 V vs Hg/HgO (-1,83 V vs ESH), après avoir laissé passer 13 400 C et 15 000 C pendant 3 jours environ, un électrolyte ayant une concentration volumique en peroxyde d'hydrogène de 0,4% a été obtenu dans chaque cas. La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la technique décrite au paragraphe 3.11. Bien que les rendements obtenus soient négligeables, ces résultats démontrent que la production de H₂O₂ est possible par la voie électrochimique.

L'obtention du peroxyde d'hydrogène dans ces conditions est contraire au résultat précédemment obtenu par le groupe de Tobias [100]. Cette différence pourrait être due à un mécanisme différent de réaction. Dans le cas de l'étude de Tobias, les réactions suivantes ont été proposées.

Suite à l'électroréduction de l'éthylanthraquinone (EAQ) en sel d'anthraquinone (Na₂EAQ) sous atmosphère inerte (N₂), une acidification avec de l'acide sulfurique (H₂SO₄) est réalisée. Lorsque le pH est inférieur à 10, Na₂EAQ s'hydrolyse en éthylanthrahydroquinone (H₂EAQ) :

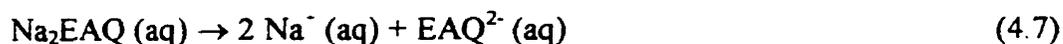


H₂EAQ est par la suite oxydé par barbotage d'oxygène dans le solvant selon la réaction chimique :



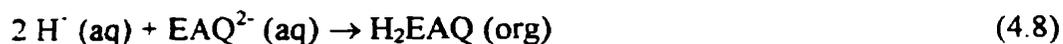
Par contre, les réactions suivantes peuvent être proposées dans cette étude.

Après quelques minutes seulement et même si le pH est supérieur à 10, Na_2EAQ formé par électroréduction de EAQ est dissocié selon l'équation :



L'apparition de cette dernière réaction peut être observée par la disparition rapide de la couleur bourgogne (couleur caractéristique du Na_2EAQ en solution aqueuse) qui apparaît à la cathode.

L'ion EAQ^{2-} prend ensuite deux protons pour former l'éthylanthrahydroquinone (H_2EAQ) selon l'équation :



H_2EAQ est par la suite oxydé par l'oxygène dissous dans le solvant selon la réaction chimique :



4.1.4 Réaction dans une cellule électrochimique à un compartiment

Compte tenu du fait que la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte est nécessaire à l'oxydation du 2-éthylanthrahydroquinone, des études de réactions ont été réalisées dans une cellule à un seul compartiment. Ceci permettra de déterminer l'influence de la réaction anodique sur la production de H₂O₂.

Dans les conditions d'étude utilisées, la réaction anodique correspond à la production d'oxygène selon :



L'absence de membrane dans une telle cellule fait que l'oxygène produit à l'anode est directement utilisé dans l'oxydation de H₂EAQ.

Par exemple, un électrolyte ayant une concentration de peroxyde d'hydrogène de 2,5% a été obtenue à un potentiel de -1,75 V vs Hg/HgO (-1,83 V vs ESH) après avoir laissé passer 2 350 C, pour un rendement en courant de 31% (voir le tableau suivant).

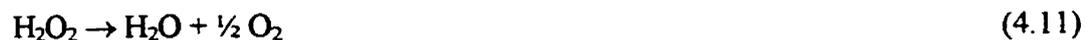
Tableau 4.1 Rendements obtenus lors des électrolyses dans les cellules à 1 et 2 compartiments

E (V vs ESH)	Cellule à 2 compartiments ^a		Cellule à 1 compartiment ^b	
	Rendement (%)	[H ₂ O ₂] (% volumique)	Rendement (%)	[H ₂ O ₂] (% volumique)
-1,50	1,3	0,7	36	2,9
-1,75	0,9	0,5	33	2,7
-1,83	0,8	0,4	31	2,5

^a L'électrolyse est arrêtée après avoir laissé passer 15 000 C.

^b L'électrolyse est arrêtée après avoir laissé passer 2 350 C.

En comparant les résultats relatifs aux rendements en courant, on remarque que ces derniers rendements sont plus élevés lorsque l'on emploie une cellule à un seul compartiment plutôt qu'une cellule à deux compartiments séparés par une membrane au Nafion® (117). Il est possible que le peroxyde d'hydrogène produit durant l'électrosynthèse se décompose lorsqu'il entre en contact avec la membrane. La membrane agit probablement comme catalyseur pour la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène :



Cette réaction est extrêmement importante lors des manipulations du peroxyde d'hydrogène durant le stockage. Elle est fortement exothermique et se produit en présence de faibles quantités de catalyseur même en solution aqueuse.

4.1.5 Électrosynthèse en présence de Na_2SO_4 comme électrolyte de support

Cette étude a pour objectif de mettre en évidence le rôle de l'électrolyte sur le rendement en courant et en production de H_2O_2 . Pour ce faire, l'électrolyse de l'éthylanthraquinone a été réalisée dans Na_2SO_4 2M au lieu de NaOH 2M.

Après plusieurs mois de travaux durant lesquels l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudié, aucune production de peroxyde d'hydrogène n'a été obtenue en milieu neutre en raison de la cristallisation de la phase aqueuse dans le bécher et du fait que la réaction de réduction de EAQ en Na_2EAQ ne se produit qu'à pH supérieur à 10. Lorsqu'il y a cristallisation de la phase aqueuse, cette dernière ne conduit plus le courant car elle n'est plus continue.

Le remplacement de NaOH par Na_2SO_4 aurait eu pour principal avantage le travail dans un milieu moins agressif (milieu neutre à la place du milieu basique).

4.2 Nouvelle voie chimique de production de H_2O_2

Les différentes méthodes classiques de production du peroxyde d'hydrogène par voie chimique ont été décrites au chapitre 2. Ces procédés présentent l'inconvénient d'utiliser beaucoup d'étapes impliquant des produits chimiques dangereux à manipuler et de l'hydrogène. Ceci explique l'intérêt de présenter un nouveau procédé.

Dans cette partie du travail, nous proposons une nouvelle façon de produire chimiquement le peroxyde d'hydrogène. Cette nouvelle méthode de production a été découverte suite à des essais infructueux de détermination de la concentration

d'anthraquinone et d'anthrahydroquinone par la méthode iodométrique. En effet, il a été impossible, lors de ces essais, de mesurer la concentration de ces deux dernières espèces en raison du fait que, malgré toutes les précautions prises, l'anthrahydroquinone formé, suite à la réduction de l'anthraquinone par le dithionite de sodium et à l'acidification, s'oxydait très facilement. Ceci nous a amené à proposer un nouveau procédé de synthèse chimique de H_2O_2 .

La figure 4.5 montre le schéma d'élaboration proposé. Il consiste en une adaptation de la méthode iodométrique décrite au paragraphe 3.9 afin de déterminer la concentration d'anthraquinone et d'anthrahydroquinone. Ce procédé est expliqué plus en profondeur dans les pages qui suivent.

Dans ce procédé, il n'est pas nécessaire, comme c'est le cas de la méthode iodométrique, de retirer l'oxygène dissous dans les électrolytes utilisés dans le procédé et de maintenir une atmosphère inerte ; car évidemment sa présence dans l'électrolyte favorise l'oxydation de H_2EAQ . Comme la quantité d'oxygène disponible dans les conditions d'opération de la technique iodométrique n'est pas suffisante pour oxyder tout l'anthrahydroquinone en anthraquinone, il est donc nécessaire d'ajouter un réacteur afin que l'oxydation soit complète pour le nouveau procédé.

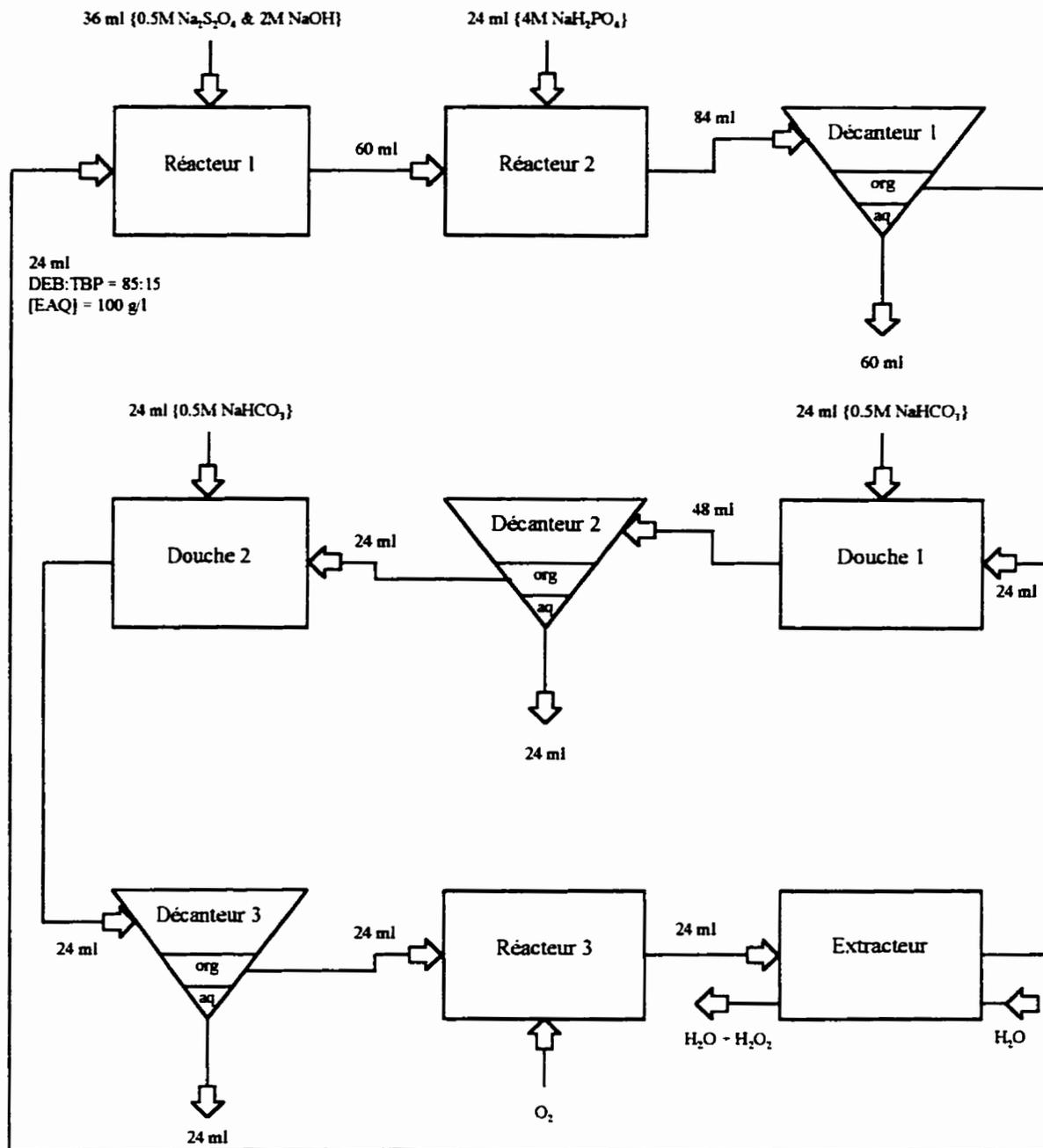
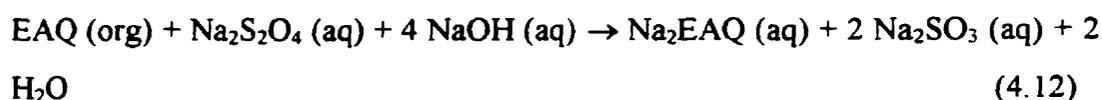


Figure 4.5 Diagramme d'élaboration du procédé chimique proposé

Les étapes de ce nouveau procédé sont décrites dans les lignes qui suivent.

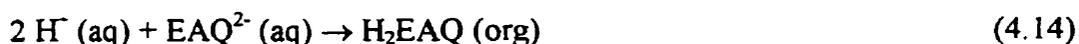
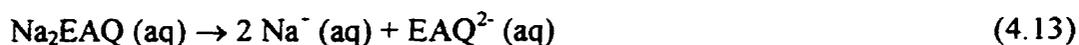
Dans un premier temps, l'éthylanthraquinone (EAQ) est réduit en éthylanthrahydroquinone (H₂EAQ) (réacteur 1). Pour ce faire, un électrolyte basique de dithionite de sodium (Na₂S₂O₄) en excès est utilisé. La réaction de l'EAQ avec le dithionite de sodium à pH ≥ 12 peut s'écrire :



Na₂EAQ, qui est de couleur rouge clair, est très soluble en solution aqueuse lorsque le pH est supérieur à 12.

Il faut utiliser un débit de 24 ml/u (u = unité de temps) d'un électrolyte contenant 50 à 100 g/l d'EAQ et le mélanger avec 36 ml/u d'une solution de 0,5 M Na₂S₂O₄ et 2 M NaOH. Une très forte agitation est nécessaire dans le réacteur en raison du fait que les deux phases (organique et aqueuse) ne sont pas miscibles.

Dans un deuxième temps, une acidification est réalisée (réacteur 2). Ceci s'explique par le fait que lorsque le pH est inférieur à 10, Na₂EAQ s'hydrolyse en H₂EAQ :



H₂EAQ, qui est de couleur jaune clair, est insoluble dans l'eau. Il se dissout donc dans la phase organique. Lorsque les deux espèces (EAQ et H₂EAQ) sont dans une même solution, elles forment un complexe qui est de couleur vert olive foncé. Ceci représente donc un excellent moyen de savoir si la réduction est complète.

Le débit de 60 ml/u de Na_2EAQ est acidifié par un débit de 24 ml/u d'une solution de 4 M NaH_2PO_4 . Une agitation vigoureuse est nécessaire dans le réacteur compte tenu du fait que nous sommes toujours en présence de deux phases totalement non miscibles.

Dans un troisième temps, une dissolution de H_2EAQ est effectuée (décanteur 1). Lorsque H_2EAQ ne se dissout pas complètement dans la phase organique, il faut ajouter du tributylphosphate (TBP). La réduction est complète lorsque la couleur de la phase organique est jaune claire. Cependant, si la couleur de la phase organique est vert olive foncée, il faut alors apporter des correctifs au niveau de l'étape de la réduction (i.e. agiter plus vigoureusement ou utiliser une plus grande quantité de dithionite de sodium).

La phase organique seule étant amenée à la douche 1, un décanteur s'avère nécessaire pour séparer la phase organique de la phase aqueuse.

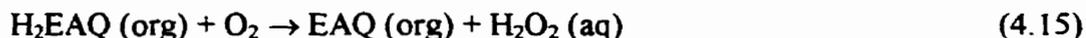
Dans un quatrième temps, H_2EAQ est lavé (douche 1). Le débit de 24 ml/u de H_2EAQ est lavé par un débit de 24 ml/u de 0,5 M NaHCO_3 afin d'enlever l'excès de dithionite de sodium.

Dans un cinquième temps, il y a séparation des phases organique et aqueuse (décanteur 2). La phase organique seule étant amenée à la douche 2, un décanteur s'avère nécessaire pour séparer la phase organique de la phase aqueuse.

Dans un sixième temps, H_2EAQ est de nouveau lavé. Le débit de 24 ml/u de H_2EAQ est lavé une deuxième fois par un débit de 24 ml/u de 0,5 M NaHCO_3 pour enlever toute trace de dithionite de sodium.

Dans un septième temps, une nouvelle décantation des phases organique et aqueuse est effectuée (décanteur 3). La phase organique seule étant amenée au réacteur 3, un décanteur s'avère à nouveau nécessaire pour séparer la phase organique de la phase aqueuse.

Dans un huitième temps, il y a oxydation de H₂EAQ (réacteur 3). Le débit de 24 ml/u de H₂EAQ est finalement oxydé en étant mis en contact avec un courant d'oxygène. Ceci résulte en la production de peroxyde d'hydrogène selon l'équation :



Dans un neuvième et dernier temps, l'extraction de H₂O₂ est effectuée (extracteur). Le peroxyde d'hydrogène créé suite à l'oxydation de H₂EAQ et dissous dans la phase organique est extrait à l'aide d'un débit de H₂O venant à contre-courant.

Après des essais fructueux pour produire du peroxyde d'hydrogène selon le procédé décrit précédemment, une version simplifiée de ce dernier a été élaborée. Cette version ne contient pas l'acidification au NaH₂PO₄ et les lavages au NaHCO₃.

En effet, l'acidification n'est pas nécessaire car il semble que la dissociation du Na₂EAQ a lieu même en solution fortement basique. Pour ce qui est des lavages au NaHCO₃, ils ne sont pas requis car la présence de dithionite de sodium dans la phase aqueuse n'a à priori pas d'effets néfastes sur l'oxydation de l'éthylanthrahydroquinone. Ces étapes pourraient être introduites en cas de nécessité.

Des solutions ayant des concentrations de peroxyde d'hydrogène de 14%, 15% et 16% (volumique) ont été obtenues par la voie chimique. En raison du caractère cyclique de ce procédé, des rendements en peroxyde d'hydrogène supérieurs à 100% (par rapport

à la quantité de dithionite de sodium utilisée) ont été obtenus. Ce procédé a donc pour double avantage d'éviter la manipulation d'hydrogène et d'avoir des rendements intéressants.

4.3 Analyse économique

Suite aux résultats obtenus qui ont menés à la production de peroxyde d'hydrogène, une analyse économique se doit d'être faite afin de vérifier si les nouvelles façons de produire le H_2O_2 (électrochimiquement et chimiquement) ont un avenir du point de vue financier. Pour qu'un procédé soit rentable, il faut d'abord et avant tout que le coût des réactifs ou de l'énergie utilisés soit moins élevé que le prix de vente du produit final (le peroxyde d'hydrogène dans le cas qui nous intéresse).

4.3.1 Voie électrochimique

Pour le calcul de la rentabilité du procédé électrochimique, les résultats du meilleur essai réalisé dans la cellule à un compartiment ont été utilisés. Lors de cet essai, une solution ayant une concentration de peroxyde d'hydrogène de 2,5% a été obtenue à un potentiel de -1,75 V vs Hg/HgO (-1,83 V vs ESH) après avoir laissé passer 2350 C, pour un rendement en courant de 31%.

Le coût de l'électricité est estimé à 3,6 ¢/kW·h [111] et le prix de vente du peroxyde d'hydrogène à 1,5 \$/kg (selon une base de 100%) selon les données d'Aldrich.

La différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode est environ 1,8 V pour cet essai.

Calcul du coût de l'énergie consommée

$$P = VI$$

$$P = V \cdot (Q/t)$$

$$P \cdot t = V \cdot Q$$

$$\text{Énergie consommée} = P \cdot t$$

$$\text{Énergie consommée} = V \cdot Q$$

$$V = 1,8 \text{ V}$$

$$Q = 2350 \text{ C}$$

$$\text{Énergie consommée} = 1,8 \text{ V} \cdot 2350 \text{ C}$$

$$\text{Énergie consommée} = 4200 \text{ W}\cdot\text{s}$$

$$\text{Énergie consommée} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ kW}\cdot\text{h}$$

$$\text{Coût de l'énergie consommée} = \text{Énergie consommée} \cdot \text{Coût de l'électricité}$$

$$\text{Coût de l'électricité} = 3,6 \text{ ¢/kW}\cdot\text{h}$$

$$\text{Coût de l'énergie consommée} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ kW}\cdot\text{h} \cdot 3,6 \text{ ¢/kW}\cdot\text{h} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ ¢}$$

Calcul des coûts de production

Par expérience, on sait que l'ensemble des coûts de production est environ 10 fois plus élevé que les coûts liés à l'énergie consommée [111].

$$\text{Coûts de production} = 10 \cdot \text{Coûts de l'énergie consommée}$$

$$\text{Coûts de production} = 10 \cdot 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ ¢}$$

$$\text{Coûts de production} = 0,042 \text{ ¢}$$

Calcul des revenus liés à la vente du H_2O_2

Quantité de H_2O_2 produit = $C \cdot m$ où $C [=]$ % massique

$$m = \rho \cdot V$$

$$\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3 \text{ (Hypothèse : } \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx \rho_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$V = 36 \text{ ml}$$

$$V = 36 \text{ cm}^3$$

$$m = 1 \text{ g/cm}^3 \cdot 36 \text{ cm}^3$$

$$m = 36 \text{ g}$$

$$\text{Quantité de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ produit} = 2,5\% \cdot 36 \text{ g}$$

$$\text{Quantité de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ produit} = 0,9 \text{ g}$$

$$\text{Revenus liés à la vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Quantité de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ produit} \cdot \text{Prix de vente du } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$\text{Prix de vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = 1,5 \text{ \$/kg}$$

$$\text{Prix de vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ ¢/g}$$

$$\text{Revenus liés à la vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,9 \text{ g} \cdot 0,15 \text{ ¢/g}$$

$$\text{Revenus liés à la vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,14 \text{ ¢}$$

Rapport entre les revenus et les coûts

$$\text{Revenus liés à la vente du } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{Coûts de production} = 0,14 \text{ ¢} / 0,042 \text{ ¢}$$

$$\text{Revenus liés à la vente du } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{Coûts de production} = 3,3$$

4.3.2 Voie chimique

Pour le calcul de la rentabilité du procédé chimique, les résultats du meilleur essai réalisé avec la version simplifiée ont été utilisés. Lors de cet essai, une solution ayant une concentration de peroxyde d'hydrogène de 16% a été obtenue.

Le prix du NaOH est estimé à 0,023 ¢/g, celui du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ à 0,020 ¢/g et le prix de vente du peroxyde d'hydrogène est quant à lui estimé à 0,15 ¢/g (selon une base de 100%) selon les données d'Aldrich.

Calcul du coût des réactifs

$$V = 36 \text{ ml}$$

$$V = 0,036 \text{ l}$$

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 0,5 \text{ M}$$

$$[\text{NaOH}] = 2 \text{ M}$$

$$m = C \cdot V$$

$$m_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V$$

$$m_{\text{NaOH}} = 2 \text{ M} \cdot 0,036 \text{ l}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,072 \text{ g}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] \cdot V$$

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} = 0,5 \text{ M} \cdot 0,036 \text{ l}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} = 0,018 \text{ g}$$

$$\text{Prix du NaOH} = 0,023 \text{ ¢/g}$$

$$\text{Prix du Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 0,020 \text{ ¢/g}$$

$$\text{Coût du NaOH} = m_{\text{NaOH}} \cdot \text{Prix du NaOH}$$

$$\text{Coût du NaOH} = 0,072 \text{ g} \cdot 0,023 \text{ ¢/g}$$

$$\text{Coût du NaOH} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ ¢}$$

$$\text{Coût du Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} \cdot \text{Prix du Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$$

$$\text{Coût du Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 0,018 \text{ g} \cdot 0,020 \text{ ¢/g}$$

$$\text{Coût du Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ ¢}$$

$$\text{Coût des réactifs} = \text{Coût du NaOH} + \text{Coût du Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$$

$$\text{Coût des réactifs} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ €} + 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ €}$$

$$\text{Coût des réactifs} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ €}$$

Calcul des coûts de production

Par expérience, on sait que l'ensemble des coûts de production est environ 10 fois plus élevé que les coûts liés aux réactifs utilisés [111].

$$\text{Coûts de production} = 10 \cdot \text{Coût des réactifs}$$

$$\text{Coûts de production} = 10 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ €}$$

$$\text{Coûts de production} = 0,020 \text{ €}$$

Calcul des revenus liés à la vente du H_2O_2

$$\text{Quantité de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ produit} = C \cdot m \quad \text{où } C [=] \% \text{ massique}$$

$$m = \rho \cdot V$$

$$\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3 \text{ (Hypothèse : } \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx \rho_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$V = 36 \text{ cm}^3$$

$$m = 1 \text{ g/cm}^3 \cdot 36 \text{ cm}^3$$

$$m = 36 \text{ g}$$

$$\text{Quantité de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ produit} = 16\% \cdot 36 \text{ g}$$

$$\text{Quantité de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ produit} = 5,8 \text{ g}$$

$$\text{Revenus liés à la vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Quantité de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ produit} \cdot \text{Prix de vente du } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$\text{Prix de vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ €/g}$$

$$\text{Revenus liés à la vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = 5,8 \text{ g} \cdot 0,15 \text{ €/g}$$

$$\text{Revenus liés à la vente du } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,86 \text{ €}$$

Rapport entre les revenus liés à la vente du H_2O_2 et les coûts de production

Revenus liés à la vente du H_2O_2 / Coûts de production = 0,86 ¢ / 0,020 ¢

Revenus liés à la vente du H_2O_2 / Coûts de production = 43

4.3.3 Faisabilité économique

Lorsque l'on examine le rapport entre les revenus liés à la vente du peroxyde d'hydrogène et les coûts de production pour la voie électrochimique et la voie chimique, on est en mesure de constater que ces deux procédés peuvent être rentables. Cependant, le procédé chimique semble beaucoup plus rentable (13 fois) que le procédé électrochimique.

La marge de manoeuvre pour la voie électrochimique étant restreinte, il vaudrait mieux faire une étude économique plus poussée avant d'aller de l'avant avec ce dernier. Quant à la voie chimique, elle semble très prometteuse.

Chapitre V

Conclusion

L'électroréduction du 2-éthylanthraquinone en éthylanthrahydroquinone a été réalisée sur des électrodes à diffusion de gaz à base de 10% d'or dispersé dans du carbone. Les résultats obtenus montrent qu'il est impossible de reproduire les essais réalisés par Tobias et son équipe au niveau de l'électroréduction du 2-éthylanthraquinone. En effet, durant les études effectuées sous une atmosphère contrôlée dans une cellule à deux compartiments, H₂EAQ n'a pu être détecté, contrairement à ce qui est écrit dans l'article de Tobias et son groupe. En dépit des nombreuses précautions prises, Na₂EAQ semblait s'oxyder dès sa formation.

Suite à ces résultats, des études ont été réalisées en absence de barbotage d'azote dans l'électrolyte de synthèse. La présence, en faible quantité, de peroxyde d'hydrogène a été observée dans la phase aqueuse du catholyte à la fin des essais. Bien que les rendements obtenus aient été négligeables, les résultats ont démontré que la production de H₂O₂ était possible par la voie électrochimique.

Étant donné que la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte était nécessaire pour oxyder le 2-éthylanthrahydroquinone, l'utilisation d'une cellule électrochimique à deux compartiments ne semblait plus justifiée. Des rendements plus élevés lorsque l'on emploie une cellule à un seul compartiment plutôt qu'une cellule à deux compartiments séparés par une membrane au Nafion® (117) ont été observés. Ceci a été expliqué par le fait qu'il est possible que le peroxyde d'hydrogène produit durant l'électrosynthèse se soit décomposé lorsqu'il est entré en contact avec la membrane.

Aucune production de peroxyde d'hydrogène n'a été obtenue en milieu neutre en raison de la cristallisation de la phase aqueuse et du fait que la réaction de réduction de EAQ en Na_2EAQ ne se produit qu'à pH supérieur à 10.

Une solution ayant une concentration de peroxyde d'hydrogène de 16% (volumique) a été obtenue par un nouveau procédé chimique développé dans ce travail.

Les procédés proposés (électrochimique et chimique) semblent être rentables tous les deux. Selon les calculs effectués, le procédé chimique est beaucoup plus rentable (13 fois) que le procédé électrochimique.

Une nouvelle méthode d'analyse de l'éthylanthraquinone a été mise au point. Elle permet d'obtenir la concentration d'éthylanthraquinone très rapidement (moins de 5 min) en raison du fait que les manipulations y sont peu nombreuses.

Recommandations

Les recommandations suivantes peuvent être faites afin d'approfondir le présent travail :

- Remplacer l'or de la cathode par de nouveaux électrocatalyseurs comme le cadmium ;
- Expérimenter de nouveaux solvants comme le 2-undécanone ;
- Employer de nouvelles techniques d'analyse pour valider les concentrations de peroxyde d'hydrogène obtenues par spectrophotométrie ;
- Utiliser la technique de la chromatographie gazeuse pour suivre l'évolution de la concentration du 2-éthylanthraquinone et du 2-éthylanthrahydroquinone au cours des expérimentations même si cette technique est limitée (voir paragraphe 3.9.1.2);
- Mesurer, à l'aide de la technique de la chromatographie gazeuse, la concentration des principaux produits secondaires formés lors de la production par voie électrochimique ou chimique du peroxyde d'hydrogène ;
- Concevoir un procédé afin de régénérer le 2-éthylanthraquinone perdu par des réactions secondaires dans le procédé chimique car les produits de ces réactions ne participent plus à la production de peroxyde d'hydrogène;
- Étudier la cinétique des réactions qui se produisent lors du procédé par voie chimique ;
- Étudier la production de peroxyde d'hydrogène à plus grande échelle par la voie chimique ;
- Faire des études au niveau de l'extraction du peroxyde d'hydrogène ;
- Faire une analyse économique plus poussée afin de vérifier la faisabilité économique du procédé chimique.

Bibliographie

1. CAYER, M. (Décembre 1995). L'ingénieur, 8(6), 13.
2. KIRK-OTHMER (1995). Encyclopedia of Chemical Technology. 4^e éd., 13, 961.
3. ULLMANN (1985). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5^e éd., A 13, 443.
4. THENARD, L.J. (1818). Ann. Chim. Phys., 8, 306.
5. MEIDINGER, H. (1853). Ann. Chem. Pharm., 88, 57.
6. BERTHELOT, H. (1878). C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 86, 71.
7. ELBS, K. et SCHÖNHERR, O. (1895). Z. Electrochem., 1, 417, 468.
8. WEIGERT, W.M, DELLE, H. et KÄBISCH, G. (1975). Chem. Ztg., 99, 101.
9. MANCHOT, W. (1901). Liebigs Ann. Chem., 314, 177; 316, 318, 331.
10. WALTON, J.H. et FILSON, G.W. (1932). J. Am. Chem. Soc., 54, 3228.
11. SCHICKH, O. V. (1960). Chem. Ing. Tech., 32, 462.
12. RIVOIRE, J. (16 septembre 1987). Chem. Week, 140, 38.
13. DEGUSSA (1956). DE 1 039 500.
14. I. G. FARBENINDUSTRIE AG (1939). GB 508 081.
15. DEGUSSA (1969). DE-AS 1 945 750.
16. EDOGAWA (1957), DE 1 112 051.
17. LAPORTE CHEMICALS LTD. (1953). DE 953 790.
18. DEGUSSA (1963). DE 1 261 838.
19. E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO. (1950). DE 888 840.
20. BECCO (1950). US 2 537 655.
21. BECCO (1950). US 2 537 516.
22. LAPORTE CHEMICALS LTD. (1953). DE 933 088.
23. E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO. (1975). BE 819 676.
24. DEGUSSA (1970). DE 2 018 686.

25. FMC CORP. (1983). US 4 394 369.
26. I. G. FARBENINDUSTRIE AG (1936). US 2 158 525.
27. E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO. (1949). US 2 689 169.
28. DEGUSSA (1956). DE 1 063 581.
29. EDOGAWA (1957). DE-AS 1 085 861.
30. E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO. (1949). US 2 479 111.
31. SHELL DEVELOPMENT CO. (1951). US 2 871 104.
32. N. V. DE BATAAFSE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ (1954). GB 708 339.
33. BRODSKII, A.E., FRANCHUK, V.I., ALEXANKIN, M.M. et LUNENOK-BURMAKINA V.A. (1953). Dokl. Akad. Nauk SSSR, 123(1), 117.
34. N. V. DE BATAAFSE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ (1953). BE 1 002 295.
35. (1957). Chem. Eng. News, 35(48), 26.
36. (1979). Chem. Week, 125(18), 13.
37. ULLMANN. 4^e éd., 17, 694.
38. PNEVA, E.J. (1976). Chimitscheskoja Promyschlenost, 9, 19.
39. MACHU, W. (1951). Das Wasserstoffperoxid und die Perverbindungen. 2^e éd., Springer, Wien.
40. SCHUMB, W.C., SATTERFIELD, C.N. et WENTWORTH, R.L. (1955). Hydrogen Peroxide. Reinhold Publ. Co., New York.
41. Gmelin. System no. 3 Sauerstoff.
42. U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE. Inorganic Chemicals. Current Industrial Reports MA28A, Economics and Statistics Administration, Bureau of the Census, Washington, D.C.
43. (1994). Chem. Mktg. Rep.
44. ENVIRONMENTAL RESEARCH CORP. (7 janvier 1975). CA 960 437.
45. COEYMAN, M. et ALPEROWICZ, N. (17 février 1993). Chem. Wk., 42, 43.
46. ROTHENBURG, S. et COLLABORATEURS (1975). Tappi, 58, 182.

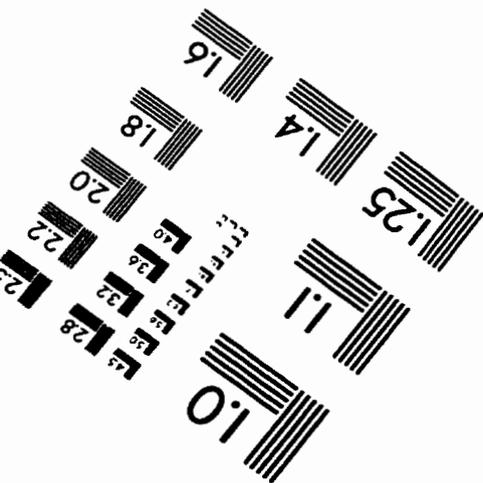
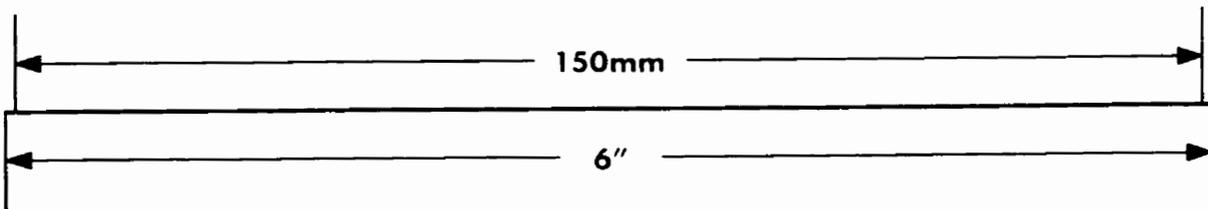
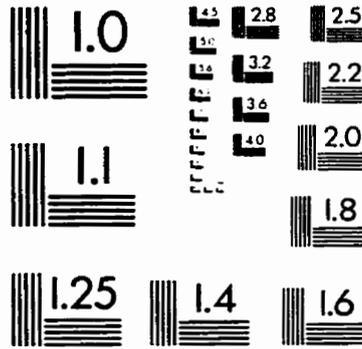
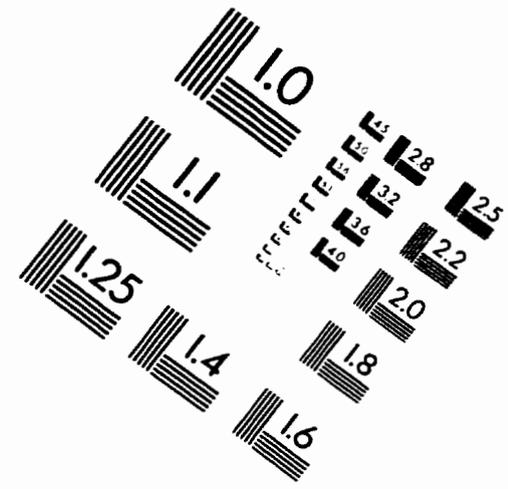
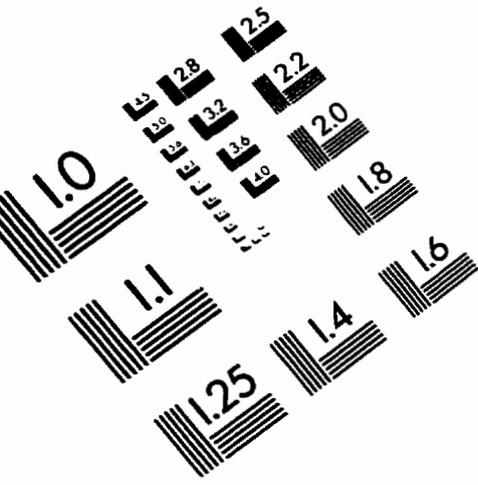
47. DEGUSSA (3 août 1978). DE 2 327 900.
48. DEGUSSA (12 mai 1978). FR 2 367 859.
49. ELF ATOCHEM (30 avril 1991). US 5 169 495.
50. PAPER RESEARCH INSTITUTE (7 août 1991). SU 4 754 659.
51. AKZO GMBH (10 novembre 1990). DE 4 035 813A.
52. REPAP TECHNOLOGIES INC. (12 novembre 1990). 91US-770628.
53. ELF ATOCHEM. (30 avril 1990). EP 514 608-A1.
54. ELF ATOCHEM. (30 avril 1990). EP 514 609-A1.
55. PAPAGEORGES G. et DECEUSTER J. (1976). Indian Chem. Age, 27, 451.
56. WEIGERT, W.M. et COLLABORATEURS (1975). Chem. Ztg., 99(3), 106.
57. PROPYLOX (31 août 1978). DE 2 807 344.
58. INTEROX (6 octobre 1978). FR 2 379 519 et FR 2 379 520.
59. DEGUSSA (30 janvier 1978). US 4 137 242.
60. BAYER AG (28 octobre 1976). BE 841 208; (27 avril 1977). BE 847 664.
61. OLIN CORP. (9 août 1978). GB 1 520 821.
62. UGINE KUHLMANN (29 septembre 1978). FR 2 378 773 et FR 2 378 774; (28 juillet 1978). FR 2 372 161; (20 mai 1977). BE 848 522; (24 juillet 1978). BE 863 237; (24 août 1978). DE 2 446 830.
63. RHONE-POULENC SA (25 mars 1977). FR 2 318 851.
64. BRICHMA SPA (20 octobre 1977). DE 2 167 040.
65. UBE INDUSTRIES, INC. (16 octobre 1975). JA 75 130 727.
66. BAYER AG (11 octobre 1977). US 4 053 523.
67. FEDORAVA EV (20 avril 1989). SU 1 680 695.
68. CORNELL RESEARCH FEDERATION, INC. (14 novembre 1990). US 5 153 031.
69. BASF (9 septembre 1989). US 5 112 985.
70. LAWES, B.C. (1978). In Situ, 2(2), 75.
71. WYOMING MINERAL CORP. (1 octobre 1976). FR 2 299 410.

72. MINATONIC CORP. (1 septembre 1978). FR 2 376 215.
73. UNION OIL CO. (13 octobre 1978). FR 2 380 410.
74. NUKIM NUCLEAR-CHEM. GMBH (17 août 1978). DE 2 623 977.
75. NIPPON NUCLEAR FUEL (31 octobre 1978). JA 78 41 120.
76. DEGUSSA (19 mai 1989). US 89US-354039.
77. OMNIUM TRAITEMENT VALORISA (22 juillet 1992). EP495707-A1.
78. W. R. GRACE & CO. (17 avril 1991). EP509382-A2.
79. EASTMAN KODAK CO. INC. (18 décembre 1990). WO9211208A-1.
80. FUJI PHOTO FILM CO. (18 décembre 1990). JA 04100594-A.
81. (1973). Ind. Miljoe, 6(6), 27, 33.
82. KIBBLE JR., W.H. (1978). Ind. Wastes, 24(3), 26.
83. SHAPIRO J. et THIFFAULT Y. (1978). Eau Qué., 11(1), 113.
84. ERDOCHEMIE GMBH (27 septembre 1978). GB 1 526 190.
85. DEGUSSA (25 juillet 1978). BE 863 321 et BE 863 322.
86. WAKO PURE CHEMICAL IND. (19 août 1978). JA 78 95 170.
87. MITSUBISHI GAS-CHEMICAL CO., INC. (20 septembre 1978). JA 78 108 068.
88. NIPPON KOGYO SENJO (27 octobre 1978). JA 78 40 591.
89. UOP (24 décembre 1990). US 5 120 453.
90. DEGUSSA (6 mai 1991). US 5 112 587.
91. HITACHI, LTD. (15 juin 1978). DE 2 754 932,
92. SODA, C. (28 septembre 1978). JA 78 110 961.
93. DEGUSSA (23 novembre 1978). BE 867 389.
94. MERKBLATT DER BERUFGENOSSENSCHAFT DER CHEMISCHEN
INDUSTRIE (Juillet 1984). Wasserstoffperoxid, 11009, FRG.
95. HAUSCHILD, F., LUDEWIG, R. et MÜHLBERG, H. (1958). Corrosive action of
hydrogen peroxide. Naunvn-Schmiedeberg's Arch. Exp. Pathol. Pharmakol., 235,
51-62.

96. BUDAGOVSKIYA, M.T., VADACHKORIYA, M.K. et DESYATOV, A.I. (1971). Poisoning with hydrogen peroxide. otravl. peridrolem Voen. Med. Zh., 9, 79-81.
97. LJARSKIJ, P.P. et AL. (1983). Toxikologisch-Hygienische Charakteristik von Desinfektionsmitteln auf der Basis von Wasserstoffperoxid und seinen Derivaten. Gig. Sanit., 6, 28-31.
98. ALDRICH CHEMICAL CO., INC. (1996). Material safety data sheet D9105-5.
99. ALDRICH CHEMICAL CO., INC. (1996). Material safety data sheet 24049-4.
100. KNARR, R.F., VELASCO, M., LYNN, S. et TOBIAS, C.W. (1992). J. Electrochem. Soc., 139, 948.
101. KNARR, R.F. (1987). Mémoire de maîtrise, Université de la Californie, Berkeley.
102. VELASCO, M. (1988). Mémoire de maîtrise, Université de la Californie, Berkeley.
103. AMUZGAR, K. (1995). Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada.
104. ESSALIK, A. (1994). Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada.
105. GONZALEZ, G., OCANDO, A. et MONTILLA, S. (1992). Corrosion Science, 33(6), 959-964.
106. BECK, P. (1996). Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.
107. LYNN, S. et PAALMAN, H.H. (1968). Anal. Chem., 40, 1160.
108. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION et WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (1981). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, Washington, 280-282.
109. CHRISTIAN, G.D. (1994). Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, 363-365.
110. SNELL, F.D., SNELL, C.T. et SNELL, C.A. Colorimetric Methods of Analysis Including Photometric Methods, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, IIA, 735.

111. DOCUMENT PRIVÉ (1992). Economics of Hydrogen Peroxide Production by Anthraquinone Process.

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
 1653 East Main Street
 Rochester, NY 14609 USA
 Phone: 716/482-0300
 Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

