

*Hydrogénation électrochimique du dinitronaphtalène: comparaison avec le procédé catalytique**

J. CHAUSSARD,

SNPE, Le Bouchet, 91710 Vert le Petit, France

R. ROUGET, M. TASSIN

SORAPEC, 192 rue Carnot, 94129 Fontenay-sous-Bois, France

Received 5 February 1986

The electrochemical reduction of dinitronaphthalene to produce diamionaphthalene has been optimized. The synthesis of diamionaphthalene by the electrolysis of a suspension of dinitronaphthalene in sulphuric acid with a titanium salt gives a yield and purity similar to the synthesis by catalytic hydrogenation. Technical and economical comparisons of the two processes show that for large capacities (several hundred tons per year), reduction by catalytic hydrogenation is more feasible. However, for smaller quantities (several tons per year) the flexibility of exploitation by electrolysis has economic advantages.

1. Introduction

Il est généralement admis que l'hydrogénation électrochimique des aromatiques nitrés en amines ne peut espérer concurrencer sérieusement le procédé catalytique. En effet, le procédé électrochimique est défavorisé par la faible solubilité dans l'eau des nitrés, le nombre élevé d'électrons nécessaires pour réduire les fonctions nitro, la formation de sous-produits gênants (azo, azoxy) et le coût généralement élevé de séparation des produits. L'hydrogénation catalytique est, par contre, une réaction très facile, rapide et sélective qui fournit des produits d'excellente pureté avec de très bons rendements. S'il n'est donc pas raisonnable — en Europe tout au moins — d'espérer préparer électrochimiquement des produits bon marché comme l'aniline, la situation peut cependant s'avérer fort différente pour quelques cas particuliers de produits à faible tonnage dont l'hydrogénation est difficile. C'est ce que nous montrons ci-dessous sur l'exemple du diamionaphtalène.

Le diamino-1,8 naphtalène est un produit organique dont la structure chimique particulière se caractérise par la présence de deux groupes amino voisins sur le cycle naphtalénique

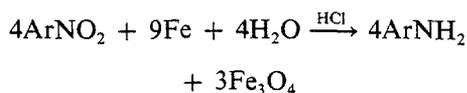
et présente, de ce fait, un intérêt exceptionnel en synthèse organique. Hormis ses propriétés anti-oxydantes qui justifient son utilisation comme additif pour lubrifiant, le diamionaphtalène est généralement condensé avec des dérivés carbonylés (anhydrides ou chlorures d'acides, cétones, aldéhydes, urées, etc.) pour former des produits cycliques du type périmidine qui trouvent de nombreux débouchés dans le domaine des colorants [1] et des intermédiaires pharmaceutiques [2]. Sa préparation industrielle part du naphtalène qui est converti par une double nitration en un mélange de dinitro-1,8 naphtalène et dinitro-1,5 naphtalène [3].

Après séparation des isomères, ceux-ci sont réduits respectivement en diamino-1,8 naphtalène et en diamino-1,5 naphtalène. C'est cette étape de réduction, particulièrement délicate du dinitro-1,8 naphtalène que nous nous sommes proposés d'étudier.

L'examen de la littérature indique trois méthodes possibles de réduction.

(i) La réduction par le fer [4], dite 'réduction de Béchamp', a été la première synthèse industrielle des amines aromatiques et en particulier de l'aniline. Le dérivé nitré est réduit par du fer divisé dans l'eau légèrement acide:

* This paper was presented at the meeting on 'Electroorganic Process Engineering' held in Perpignan, France, 19–20 September 1985.



L'oxyde de fer sous-produit de cette réaction trouve une application intéressante comme pigment. Cette technique est compliquée dans le cas du diamidonaphtalène par la très faible solubilité dans l'eau du dinitronaphtalène. L'usage d'un solvant, l'aniline, complique la séparation des produits et le traitement des effluents, augmente les coûts de production et rend difficile la purification et la valorisation de l'oxyde de fer. Les rendement et pureté du produit restant, de plus, modestes cette voie de synthèse a été jugée difficilement exploitable industriellement.

(ii) L'hydrogénation catalytique est presque universellement utilisée pour la réduction industrielle des aromatiques nitrés. Dans le cas du diamidonaphtalène, elle donne de bons rendements en produit de bonne qualité [5]. Elle se heurte cependant à la faible solubilité du diamidonaphtalène et à une désactivation rapide du catalyseur qui rendent le procédé onéreux.

(iii) L'électroréduction du dinitronaphtalène donne lieu à la formation de sous-produits cycliques (naphtopyrazole, naphtopyrazoline, etc.) ou polymériques [6-8] et ne semble pas avoir été optimisée sérieusement.

Au vu de ces données bibliographiques, nous avons décidé de reprendre l'étude de l'électroréduction du dinitronaphtalène afin de définir un nouveau procédé de fabrication du diamidonaphtalène et de le comparer du point de vue technico-économique au procédé catalytique.

2. Optimisation de l'électroreduction du dinitronaphtalène

2.1. Choix des conditions expérimentales

Comme il est très fréquent en électrochimie, le choix des conditions expérimentales nous est, dans une large mesure, dicté par les contraintes industrielles et par la nature du produit.

En règle générale, en ce qui concerne l'électrosynthèse d'amines aromatiques, les meilleurs résultats sont obtenus par réduction du dérivé nitré dans un électrolyseur à compartiments

anodique et cathodique séparés (afin d'éviter l'oxydation de l'amine à l'anode) et en milieu acide (un milieu neutre et basique favorise en effet la formation de produits de réduction partielle comme les hydroxylamines, azo, azoxy et leurs dérivés [9]). Si on peut, sans problème, utiliser au laboratoire pour séparer les compartiments anodique et cathodique, un diaphragme constitué d'un matériau poreux quelconque (en particulier le verre fritté, mais aussi les céramiques, le polypropylène microporeux, etc.), il n'en est plus de même à l'échelle industrielle dans un électrolyseur à circulation.

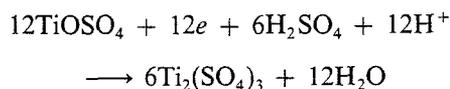
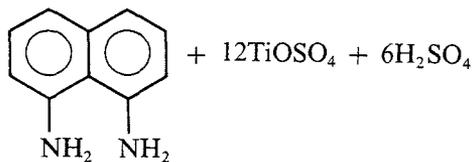
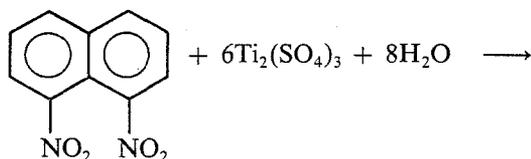
Ces matériaux sont, en général, trop perméables aux liquides et n'offrent pas une barrière suffisante au passage des produits organiques vers le compartiment anodique, avec toutes les conséquences désastreuses que cela implique: pertes de produit, et surtout dégradation rapide de l'anode en présence de produits organiques. On est donc limité pour l'extrapolation industrielle à l'utilisation de membranes échangeuses d'ions qui sont hydrauliquement imperméables. Aucune des membranes échangeuses actuellement disponibles sur le marché ne présentant un comportement satisfaisant dans les solvants organiques, l'usage d'une solution aqueuse s'impose donc tout naturellement. La réaction anodique la mieux maîtrisée en solution aqueuse acide est l'oxydation de l'eau. L'anode est donc choisie parmi les anodes à oxygène, (titane revêtu d'oxyde de métaux précieux ou d'oxyde de plomb) et l'acide parmi les acides difficilement oxydables, de préférence l'acide sulfurique qui est bon marché.

Dans le compartiment cathodique, on utilise également une solution aqueuse d'acide sulfurique afin d'éviter les mélanges d'anions qui, dans l'anolyte, seraient préjudiciables au bon fonctionnement de l'anode (la membrane échangeuse de cations laisse, en effet, toujours passer une certaine proportion d'anions). Les premiers essais d'électrolyse d'une suspension de dinitronaphtalène dans l'acide sulfurique ont rapidement montré que la médiocre solubilité du produit ne permettait pas l'utilisation des densités de courant élevées nécessaires à l'exploitation industrielle et ont, en outre, mis en évidence la formation d'une quantité notable de produits secondaires cycliques.

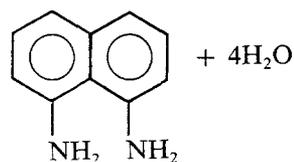
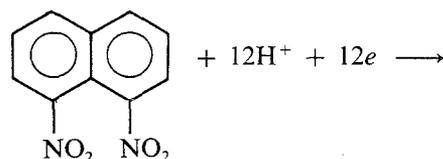
Ces problèmes ont pu être résolus par l'usage d'un médiateur rédox sélectif, le sulfate de titane dont les mérites ont été démontrés par les travaux de Udupa *et al.* [10–12]. Lors de l'électrolyse d'une suspension de dinitronaphtalène dans l'acide sulfurique, le produit doit d'abord se dissoudre avant de diffuser vers l'électrode pour y être réduit. Le courant peut donc être limité soit par la solubilité du produit, soit par sa vitesse de dissolution. En présence du couple catalyseur Ti III/Ti IV, ce n'est plus le composé nitré qui vient 'chercher les électrons sur l'électrode', ce sont au contraire ces électrons 'solubilisés' sous forme de Ti III qui vont attaquer le composé nitré solide au sein de la solution.

Dans ces conditions, la densité de courant utilisable peut être accrue en augmentant la concentration du couple rédox, en augmentant la vitesse de réaction entre le Ti III et le dinitronaphtalène solide (par exemple en augmentant la température), ou bien en augmentant le rapport (volume de solution à électrolyser)/(surface d'électrode).

L'usage du couple rédox Ti III/Ti IV présente un second avantage: l'oxophilie de l'élément titane lui confère la propriété de désoxygéner très efficacement toutes les espèces intermédiaires de la réduction des composés nitrés susceptibles d'engendrer des produits secondaires indésirables, ce qui rend cette réduction très sélective et justifie l'usage du Ti III pour doser les fonctions nitro [13]. Le phénomène d'électrocatalyse par le titane n'est cependant pas universel et dépend des potentiels de réduction des différents produits mis en jeu: par exemple, la nitroaniline en suspension dans l'acide sulfurique est efficacement réduite sur une cathode de graphite; et pourtant son électrolyse en présence de sel de titane, dans les conditions habituellement utilisées par Udupa *et al.* [10–12] ne donne que des rendements médiocres [14]. Dans le cas du dinitronaphtalène, l'expérience montre que le système rédox Ti III/Ti IV est remarquablement efficace, les réactions étant indiquées ci-dessous:



Soit, de manière globale:



L'optimisation de la réaction a donc été conduite dans un électrolyseur à deux compartiments séparés par une membrane cationique, le premier compartiment contenant une anode à oxygène plongeant dans de l'acide sulfurique dilué, le second compartiment contenant une cathode immergée dans une suspension de dinitronaphtalène dans une solution aqueuse d'acide sulfurique et de sulfate de titane.

2.2. Optimisation de la réaction

Compte tenu des diverses contraintes présentées au paragraphe précédent, nous avons étudié l'influence sur la réaction électrochimique des paramètres suivants:

- (i) concentrations (en acide sulfurique, en sulfate de titane et en dinitronaphtalène)
- (ii) nature de la cathode
- (iii) choix de la membrane
- (iv) température
- (v) densité de courant
- (vi) rapport (volume de solution catholyte)/(surface d'électrode).

Le but visé est d'obtenir un rendement chimique et un taux de conversion maximum afin de diminuer les pertes de matière première et les coûts de séparation des produits, puis un

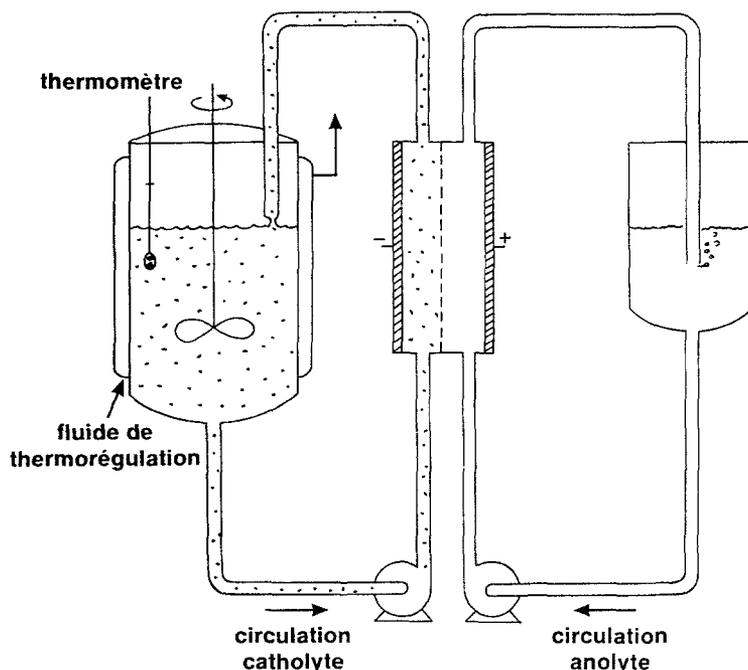


Fig. 1. Dispositif expérimental.

rendement faradique et une densité de courant les plus élevés possible afin d'augmenter la productivité de l'électrolyseur et de diminuer sa consommation électrique.

2.3. Méthode expérimentale et résultats

L'électrolyseur est une cellule de type filtre-pressé usiné en polypropylène, muni de deux électrodes planes de surface active apparente 0.3 dm^2 distantes de 1 cm et séparées par une membrane échangeuse de cations de même surface. Chaque compartiment est muni de deux embouts permettant l'entrée et la sortie des électrolytes. Le catholyte contenu dans un réacteur agité et thermostaté, est mis en circulation entre la cathode et la membrane à l'aide d'une pompe péristaltique (Fig. 1).

Un courant électrique continu d'intensité constante est imposé tout au long de l'électrolyse. En cours d'électrolyse des échantillons de catholyte sont prélevés, neutralisés à la soude et extraits à l'éther éthylique. Le diamidonaphtalène et le dinitronaphtalène sont dosés par chromatographie en phase gazeuse après ajout d'un étalon interne (colonne QF 1.5%, PTFE 40/60, injecteur 225° C , colonne programmée de

200 à 220° C , étalon Béhénate de méthyle). Après l'électrolyse, le catholyte peut être soit extrait après neutralisation, soit filtré après refroidissement. Dans ce dernier cas, le diamidonaphtalène est récupéré sous forme de sulfate.

Notre objectif ultime étant la comparaison technico-économique entre les procédés de réduction du dinitronaphtalène, nous ne reportons pas ici en détail l'influence de chaque paramètre expérimental, mais nous nous contentons de préciser ci-dessous les meilleures conditions d'électrolyse qui ont été retenues pour un éventuel développement industriel et qui serviront de base à la comparaison technico-économique.

L'électrolyse d'une suspension de 60 g de dinitronaphtalène par litre d'acide sulfurique 4.5 N contenant 10 g d'oxyde de titane par litre, à la température de 70° C et sous une densité de courant constante de 15 A par décimètre carré apparent d'une électrode en mousse de cuivre [15], avec un rapport (volume de catholyte)/(surface d'électrode) de 40 cm, donne le diamidonaphtalène avec un rendement chimique de 95% et un rendement faradique de 80%. Le seul sous-produit détecté est le nitroaminonaphtalène en très faible quantité.

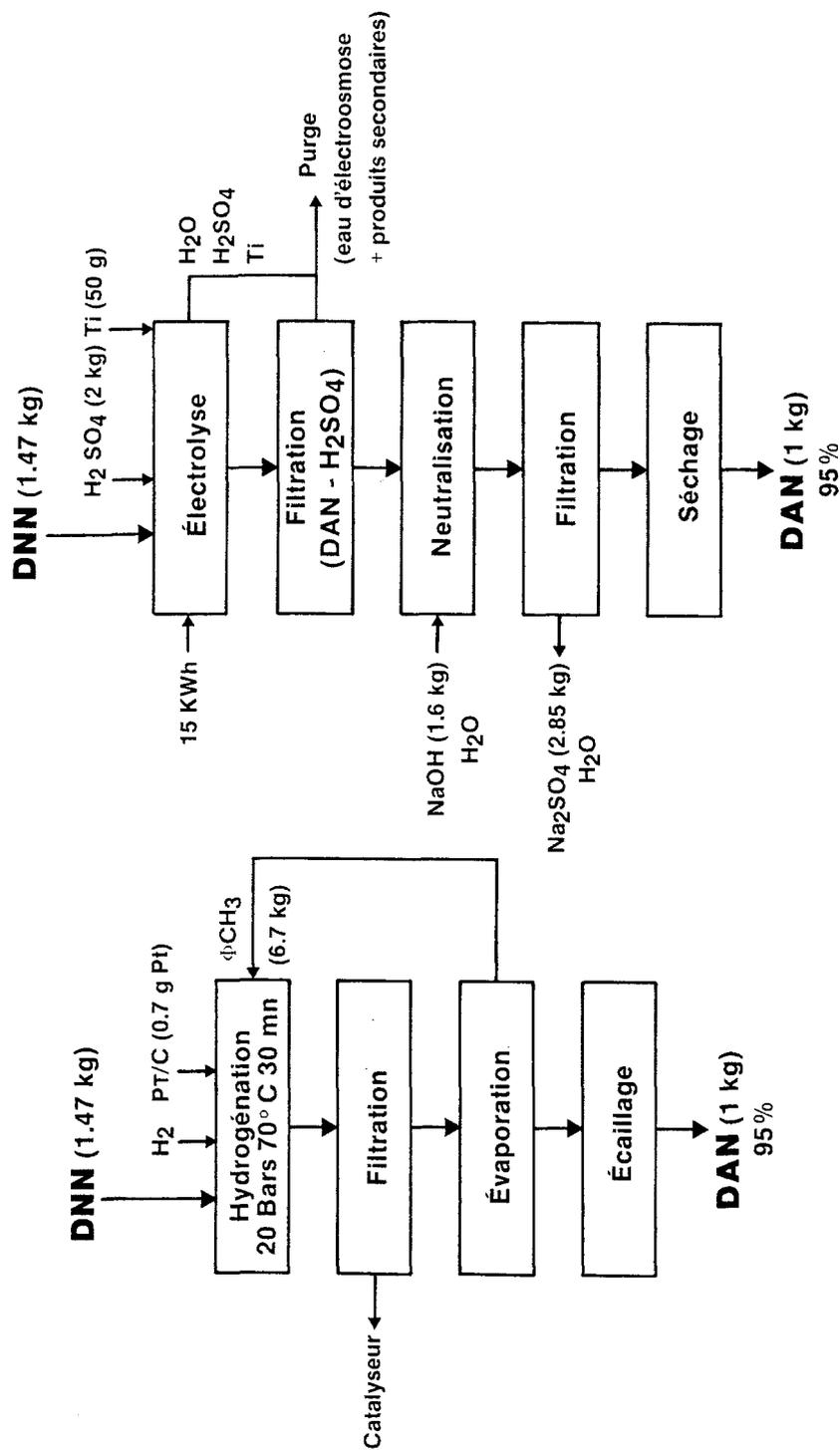


Fig. 2. (a) Schéma du procédé d'hydrogénation du dinitronaphtalène (DNN) en diammonaphtalène (DAN). (b) Schéma du procédé d'électroréduction du dinitronaphtalène en diammonaphtalène.

3. Comparaison technico-économique entre les hydrogenations électrochimique et catalytique

3.1. Hypothèses de calcul

Les détails des deux procédés concurrents sont présentés à la Fig. 2. Pour le procédé électrochimique il découle directement des résultats du paragraphe précédent. Pour le procédé catalytique ils proviennent d'une étude menée dans l'industrie [16].

3.2. Matières premières et fluides

Les rendements chimiques en produit isolé sont comparables pour les deux procédés (95%). Le prix du dinitronaphtalène ne jouera donc aucun rôle dans la comparaison entre les deux procédés. Le procédé électrochimique consomme de l'énergie électrique (15 kWh ou 4.5 F kg^{-1}), de l'acide sulfurique (1.2 F kg^{-1}) et de la soude (0.9 F). Le procédé catalytique consomme de l'hydrogène (0.8 F kg^{-1}), une quantité importante de catalyseur (3 F kg^{-1} en catalyseur recyclé), de la vapeur pour évaporer le solvant (1 F kg^{-1}), de l'azote pour éviter le contact du catalyseur ou du diaminonaphtalène avec l'air et empêcher la formation de mélanges explosifs air-hydrogène (0.3 F kg^{-1}). Les pertes de solvant sont évaluées à 0.5 F kg^{-1} .

Les coûts de fonctionnement sont donc évalués à 6.6 F kg^{-1} (ou \$0.82 ou £0.6) pour l'électrolyse et 5.6 F kg^{-1} (ou \$0.7 ou £0.51) pour l'hydrogénation. Bien que la répartition des coûts soit très différente pour ces deux procédés, les montants globaux restent donc tout à fait comparables.

3.3. Calcul des coûts d'investissement

3.3.1. Investissement pour le procédé électrochimique. Il est difficile, dans le cas d'un procédé électrochimique, de donner une formule générale exprimant le coût d'investissement en fonction de la capacité de l'installation. La réaction électrochimique étant, par définition, un procédé surfacique, son extrapolation n'obéit pas aux lois classiques. Nous nous contenterons donc d'évaluer deux cas particulièrement significatifs: les installations de 50 et 500 tonnes par an.

Une petite installation de 50 tonnes par an peut facilement être automatisée et fonctionner avec un personnel très réduit 5 jours par semaine. Une installation de 500 tonnes par an devra, par contre, faire l'objet de soins plus attentifs et pourra fonctionner 7 jours sur 7 avec un personnel plus important.

3.3.1.1. Dimensionnement de l'électrolyseur. Pour une production horaire de p kilogrammes, l'application de la loi de Faraday et des résultats du paragraphe 2.3. permettent de dimensionner l'électrolyseur.

Sachant que l'électrosynthèse d'une mole, soit 158 g de diaminonaphtalène, nécessite douze électrongrammes et que le rendement faradique est de 0.8, l'intensité totale pour la fabrication de p kilogrammes de diaminonaphtalène par heure sera:

$$I = \frac{96\,500 \times 12 \times p \times 10^3}{0.8 \times 158 \times 3600} = 2545p \text{ (I)}$$

Soit, pour une densité de courant de 15 A dm^{-2} , une surface d'électrodes égale à:

$$S = \frac{I}{1500} = 1.70p \text{ (m}^2\text{)}$$

et un volume minimum de:

$$V = 40 \text{ cm} \times S = 0.68p \text{ (m}^3\text{)} \text{ (cuve agitée)}$$

Pour une tension d'électrolyse de 6 V, la puissance électrique de l'installation sera:

$$W = IU = 6 \times 2545p = 15.3p \text{ (kW)}$$

et la chaleur dégagée (tension réversible voisine de 2 V):

$$Q = I(6 - 2) = 10.2p \text{ (kW)} = 8785p \text{ kcal h}^{-1}.$$

On en déduit la surface de l'échangeur refroidissant l'installation (catholyte à 70° C , refroidi par de l'eau à 25° C): $S_e = 19.8p \text{ (dm}^2\text{)}$.

Cet ensemble de données doit permettre de chiffrer le coût d'investissement de l'installation d'électrolyse.

3.3.1.2. Installation d'électrosynthèse de 500 tonnes de diaminonaphtalène par an. L'électrolyseur fonctionne en continu 24 h par jour, 7 jours par semaine et 42 semaines par an. La séparation des produits de l'électrolyse est conduite en discontinu à raison de trois opérations par jour.

Les résultats du paragraphe 3.2.1.1. appliqués au cas:

$$p = \frac{500 \times 10^3}{42 \times 7 \times 24} = 70.9 \text{ kg h}^{-1}$$

donnent: $S = 1.7p \simeq 120 \text{ m}^2$; $V = 0.68p = 48 \text{ m}^3$; $W = 15.3p \simeq 1100 \text{ kW}$; $Se = 19.8p \simeq 14 \text{ m}^2$. Ces valeurs permettent d'évaluer le coût des appareils non montés pour la partie électrochimique: environ 4.5 MF dont 3.5 MF pour les cellules d'électrolyse. Le coût du matériel nécessaire à la séparation (stockages, réacteur, filtres, sécheur pour 450 kg par opération) est évalué à 2 MF non monté. Le coût total d'appareillage non monté sera donc 6.5 MF soit, en appliquant les ratios habituels en chimie, un investissement total (montage et génie civil inclus) de l'ordre de 19.5 MF.

Ramené au kilogramme de diaminonaphtalène, le coût de l'investissement amorti sur 7 ans sera donc égal à:

$$\frac{19.5 \times 10^6}{7 \times 500 \times 10^3} = 5.57 \text{ F kg}^{-1}$$

(soit \$0.70 kg⁻¹ ou £0.51 kg⁻¹)

3.3.1.3. Installation d'électrosynthèse de 50 tonnes de diaminonaphtalène par an. Dans ce cas, l'installation est petite, pose peu de problèmes de sécurité et peut être fortement automatisée afin de réduire au minimum les frais de personnel. On considère ici que l'installation tourne seulement 5 jours par semaine par 'batch' de 52 h (deux opérations d'électrolyse dans la semaine du lundi matin au vendredi soir). La séparation des produits est également effectuée deux fois par semaine.

Les résultats du paragraphe 3.3.1.1 appliqués au cas:

$$p = \frac{50 \times 10^3}{42 \times 2 \times 52} = 11.5 \text{ kg h}^{-1}$$

donnent une surface d'électrode $S = 20 \text{ m}^2$ pour un volume de 10 m^3 . L'alimentation électrique consomme $W = 180 \text{ kW}$ et l'échangeur a une surface de 2 m^2 . L'évaluation du prix du matériel d'électrolyse donne environ 1.1 MF dont 800 kF d'électrolyseur. Le matériel de séparation coûte environ 0.8 MF soit un investissement total installé de 5.7 MF ou bien, amorti sur sept ans et

ramené au kilogramme de diaminonaphtalène:

$$\frac{5.7 \times 10^6}{7 \times 50 \times 10^3} = 16.3 \text{ F kg}^{-1}$$

(ou \$2 kg⁻¹ ou £1.5 kg⁻¹)

3.3.2. Investissement pour le procédé catalytique. L'évaluation du coût d'investissement d'une unité d'hydrogénation catalytique est un exercice classique de génie chimique qui présente peu d'intérêt pour les électrochimistes. Nous nous contentons d'en donner ici les résultats basés sur l'étude de quelques installations existantes. La formule suivante:

$$Ih = 1.35p^{0.6} \text{ (MF)}$$

donne une bonne approximation du coût d'une installation produisant p kilogrammes de diaminonaphtalène à l'heure.

3.3.2.1. Investissement pour 500 tonnes de diaminonaphtalène par an par hydrogénation catalytique. On considère que l'installation fonctionne 24 h par jour, 7 jours par semaine pendant 42 semaine par an. Les étapes d'hydrogénation et de filtration du catalyseur fonctionnent en discontinu (huit opérations par jour). Les étapes d'évaporation du solvant et d'écaillage fonctionnent en continu. La production horaire sera

$$p = \frac{500\,000}{24 \times 7 \times 42} = 70.9 \text{ kg h}^{-1}$$

d'où le coût d'investissement: $1.35 \times (70.9)^{0.6} = 17.4 \text{ MF}$ soit, amorti sur 7 ans et ramené au kilogramme de diaminonaphtalène: $4.97 \text{ F kg}^{-1} = \$0.62 \text{ kg}^{-1} = £0.45 \text{ kg}^{-1}$.

3.3.2.2. Investissement pour 50 tonnes de diaminonaphtalène par an par hydrogénation catalytique. La production horaire, et donc le coût d'investissement dépendent du mode de fonctionnement de l'installation.

(i) Si l'installation ne fonctionne que 8 h par jour pendant 5 jours par semaine, la production horaire sera

$$p = \frac{50\,000}{8 \times 5 \times 42} = 30 \text{ kg h}^{-1}$$

et l'investissement: $1.35 \times (30)^{0.6} = 10.3 \text{ MF}$ soit, amorti sur 7 ans et ramené au kilogramme de diaminonaphtalène, $29 \text{ F kg}^{-1} = \$3.6 \text{ kg}^{-1} = £2.6 \text{ kg}^{-1}$.

(ii) Si l'installation fonctionne en 3×8 , 24 h par jour et 5 jours par semaine, la production horaire sera

$$p = \frac{50\,000}{24 \times 5 \times 42} = 10 \text{ kg h}^{-1}$$

et l'investissement $1.35 \times (10)^{0.6}$ soit, amorti sur 7 ans et ramené au kilogramme de diaminonaphtalène, 15.4 F kg^{-1} ou $\$1.93 \text{ kg}^{-1}$ ou $\text{£}1.4 \text{ kg}^{-1}$.

(iii) Si l'installation fonctionne 24 h par jour, 7 jours par semaines, la production horaire sera

$$p = \frac{50\,000}{24 \times 7 \times 42} = 7.1 \text{ kg h}^{-1}$$

et l'investissement $1.35 \times (7.1)^{0.5} = 4.37 \text{ MF}$ soit, amorti sur 7 ans et ramené au kilogramme de diaminonaphtalène = 12.5 F kg^{-1} ou $\$1.56 \text{ kg}^{-1}$ ou $\text{£}1.14 \text{ kg}^{-1}$.

3.4. Frais de main d'oeuvre

3.4.1. Main d'oeuvre pour l'électrolyse. C'est sur ce point que réside tout l'avantage de l'électrochimie: la partie purement électrochimique de l'installation peut, en effet, être totalement automatisée sans difficulté et nécessite, de ce fait, une main d'oeuvre très minime, même pour les faibles capacités.

Dans le cas d'une installation de 500 tonnes par an, la taille de l'installation de séparation des produits de l'électrolyse impose un fonctionnement 24 h sur 24 de l'ensemble électrolyse et séparation. Le mode de fonctionnement peut être assuré par cinq équipes de deux ouvriers, dirigées par un agent de maîtrise et qui coûteront par an: $5 \times 2 \times 150 \text{ kF} + 1 \times 200 \text{ kF} = 1700 \text{ kF}$ soit, ramené au kilogramme de diaminonaphtalène:

$$\begin{aligned} \frac{1700 \times 10^3}{500 \times 10^3} &= 3.4 \text{ F kg}^{-1} = \$0.43 \text{ kg}^{-1} \\ &= \text{£}0.31 \text{ kg}^{-1} \end{aligned}$$

Par contre, dans le cas d'une petite installation de 50 tonnes par an, il est avantageux de laisser fonctionner l'électrolyseur 24 h sur 24, 5 jours par semaine avec une surveillance réduite et d'effectuer les opérations de séparation en journées normales de 8 h. Le personnel pourra, dans ce cas, se limiter à un ouvrier le jour, un agent de

maîtrise à temps partiel et une surveillance nocturne, soit par année: $1 \times 150 \text{ kF} + \frac{1}{3} \times 200 \text{ kF} + 75 \text{ kF} = 290 \text{ kF}$, ou ramené au kilogramme de diaminonaphtalène:

$$\begin{aligned} \frac{290 \times 10^3}{50 \times 10^3} &= 5.8 \text{ F kg}^{-1} = \$0.73 \text{ kg}^{-1} = \\ &= \text{£}0.53 \text{ kg}^{-1} \end{aligned}$$

3.4.2. Main d'oeuvre pour l'hydrogénation catalytique. Pour l'installation de 500 tonnes par an, la répartition et les coûts de personnel sont identiques à ceux de l'électrolyse, soit 1.7 MF par an ou bien $3.4 \text{ F kg}^{-1} = \$0.43 \text{ kg}^{-1} = \text{£}0.31 \text{ kg}^{-1}$.

Le fonctionnement de l'installation peut être assuré par un ouvrier dirigé par un agent de maîtrise à temps partiel.

(i) Si l'installation fonctionne 8 h par jour: 1 ouvrier + $\frac{1}{2}$ agent de maîtrise soit $150 + 200/2 = 250 \text{ kF}$ par an, ou bien $200/50 = 5 \text{ F kg}^{-1}$

(ii) si l'installation fonctionne en 3×8 : 3 ouvriers + 1 agent de maîtrise soit $3 \times 150 + 200 = 650 \text{ kF}$ ou bien $650/50 = 13 \text{ F kg}^{-1} = \$1.6 \text{ kg}^{-1} = \text{£}1.2 \text{ kg}^{-1}$

(iii) si l'installation fonctionne 7 jours sur 7: 5 ouvriers + 1 agent de maîtrise, soit $5 \times 150 + 200 = 950 \text{ kF}$ ou bien $950/50 = 19 \text{ F kg}^{-1} = \$2.4 \text{ kg}^{-1} = \text{£}1.7 \text{ kg}^{-1}$.

3.5. Autres frais divers

Pour calculer le prix de revient du produit, après avoir comptabilisé les matières premières, les fluides, l'investissement et les frais de personnel, il faut encore ajouter les frais d'entretien du matériel, la participation au fonctionnement et à l'entretien de l'usine, les taxes, les frais de petit matériel et d'outillage, les coûts de contrôle et d'analyse, etc. Pour simplifier ce calcul, on évaluera globalement ces frais à 8% de l'investissement par an.

3.6. Calcul du prix de revient

Les résultats des paragraphes précédents permettent de calculer le prix de revient du diaminonaphtalène en fonction du procédé retenu. Le Tableau 1 rassemble tous les éléments du prix de revient. Il montre que la meilleure option pour le

Tableau 1. Prix de revient du diaminonaphtalène en $F kg^{-1}$ (\$1 = 8 F; £1 = 11 F)

Procédé	Électrolyse		Hydrogénation catalytique			
	500 t	50 t	500 t	50 t (8 h par jour)	50 t (3 × 8)	50 t (5 × 8)
Matières fluides	6.6	6.6	5.6	5.6	5.6	5.6
Main d'œuvre	3.4	5.8	3.4	5.0	13.0	19.0
Investissement	5.6	16.3	5.0	29.0	15.4	12.5
Divers	3.1	9.1	2.8	16.5	8.6	7.0
Prix de revient	18.7	37.7	16.8	56.1	42.6	44.1

procédé catalytique est un fonctionnement 24 h sur 24 pendant 5 jours par semaine.

Les prix de revient (hors dinitronaphtalène) pour 500 et 50 tonnes par an sont, pour l'électrosynthèse $19 F kg^{-1} = \$2.4 kg^{-1}$ ou $£1.7 kg^{-1}$ et $38 F kg^{-1} = \$4.7 kg^{-1}$ ou $£3.5 kg^{-1}$, et pour l'hydrogénation catalytique $17 F kg^{-1}$ ou $\$2.1 kg^{-1}$ ou $£3.5 kg^{-1}$ et $43 F kg^{-1}$ ou $\$5.4 kg^{-1}$ ou $£3.9 kg^{-1}$.

4. Conclusion

Les résultats de cette étude sont très encourageants pour l'électrochimiste. En effet, pour une production annuelle de 50 tonnes, qui correspond bien au marché actuel du diaminonaphtalène, l'électrolyse s'avère économiquement plus intéressante que l'hydrogénation, à condition d'automatiser fortement l'installation.

Par contre, comme c'était prévisible, on constate que, pour une production plus importante de plusieurs centaines de tonnes par an, l'électrochimie perd son intérêt. L'électrolyse est, en effet, un phénomène surfacique qui entraîne une variation presque linéaire de l'investissement avec la production, alors que l'hydrogénation sur un catalyseur en suspension peut (bien qu'hétérogène) être considérée comme un phénomène volumique dont l'investissement croît moins vite que la production.

Ensuite, malgré le prix relativement modéré de l'électricité en France, l'hydrogène utilisé en volume important coûte beaucoup moins cher que son équivalent en électricité, surtout quand, comme dans l'étude ci-dessus, l'hydrogène est un sous-produit d'une usine d'oxyde de carbone. Mais l'obstacle principal au développement industriel de l'électrohydrogénation des nitrés tient au fait qu'un atelier d'hydrogénation cata-

lytique peut être très polyvalent. Les chiffres présentés ci-dessus démontrent bien que la production de 50 tonnes de diaminonaphtalène dans un atelier polyvalent d'hydrogénation de capacité totale 500 tonnes (fonctionnement par campagne sur plusieurs produits) est plus avantageuse qu'une production électrochimique quelle que soit la taille de l'électrolyseur.

Nous avons cependant pu montrer que, contrairement à ce qui est généralement admis, la réduction électrochimique de dérivés nitrés aromatiques en amines peut s'avérer économiquement plus avantageuse que l'hydrogénation catalytique, dans le cas particulier d'une production faible et isolée d'un produit dont l'hydrogénation est délicate.

References

- [1] Brevet Allemand 2 148 101 (1973).
- [2] Brevet Américain 3 528 981 (1970).
- [3] Brevet Américain 3 998 893 (1976).
- [4] Brevet Britannique 807 387 (1956).
- [5] Brevet Allemand 2 452 015 (1976).
- [6] G. M. Lo Presti, S. Huang and A. A. Reidlinger, *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 1135.
- [7] M. Jubault and E. Raoult, *Compt. rend. Acad. Sci.* **268** (1969) 2046.
- [8] D. Bernard, Y. Mugnier, G. Tainturier and E. Laviron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9/10** (1975) 2364.
- [9] H. Lund, 'Organic Electrochemistry' (edited by M. M. Baizer), Marcel Dekker (1973) pp. 315-339.
- [10] P. N. Anantharaman and H. U. K. Udupa, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 291.
- [11] *Idem*, *J. Electrochem. Soc. India.* **27** (1978) 217.
- [12] J. Chaussard and C. Lahitte, *Brevet Français* 81 17 314 (1981).
- [13] E. Knecht and E. Hibbert, *Chem. Ber.* **40** (1907) 3819.
- [14] SNPE, J. Chaussard, résultats non publiés.
- [15] Electrodes fabriquées et commercialisées par SORAPEC (France).
- [16] SNPE, G. Raysse, résultats non publiés.