

L'électrolyse dans l'industrie de la chimie organique

par J. Chaussard (*Électricité de France, 25, Allée Privée, 93206 Saint-Denis*)



La possibilité de transformer des produits organiques en les soumettant à un courant électrique est connue depuis bien longtemps : c'est dès 1801 qu'Erman a étudié l'oxydation électrochimique de l'alcool (1). Depuis ces temps héroïques, plusieurs générations de chercheurs ont déchaîné leur imagination sur le sujet, et presque tous les produits organiques connus ont déjà été chatouillés par une électrode sur un coin de paille ! Cependant, force est de constater que les applications industrielles dans ce domaine restent bien modestes : toute l'électrochimie organique du monde occidental consomme environ 1 TWh/an, à comparer aux quelques 200 TWh/an de l'industrie de l'aluminium.

Principe de l'électrolyse

Il s'agit de remplacer les réactifs d'oxydo-réduction classique par une électrode capable de céder des électrons au composé à réduire (électrode négative, cathode) ou de retirer des électrons au composé à oxyder (électrode positive, anode). C'est le potentiel électrique de cette électrode qui règle le pouvoir réducteur ou oxydant mis en jeu.

Avantages de l'électrochimie

• Sélectivité

En chimie organique, pour réduire (oxyder) une fonction en présence d'autres fonctions fragiles, ou arrêter une réduction (oxydation) à un stade intermédiaire, on doit utiliser un réducteur (oxydant) « doux ». En électrochimie, le pouvoir réducteur (oxydant) de l'électrode peut être facilement fixé par réglage du potentiel.

• Haut pouvoir réducteur ou oxydant

Les réactifs rédox très puissants sont généralement dangereux, corrosifs, instables et coûteux, alors qu'il n'est pas plus difficile (ou dangereux), pour l'électricien, de fabriquer une alimentation stabilisée capable de délivrer un courant continu sous 5 V que sous 50 V.

• Facilité d'approvisionnement et de manipulation du réactif électrique

L'électrochimie peut éviter la manipulation, le stockage et le transport de composés très réactifs et dangereux en les engendrant *in situ* (par exemple : fluor, chlore, brome, métaux alcalins).

• Prix du réactif électrique

Contrairement à une idée trop répandue, l'électricité est bon marché, comparée à la plupart des réactifs rédox classiques : pour

les hydrogénations catalytiques, en chimie fine, le prix de l'hydrogène varie entre 3 et 7 F/Nm³; le prix de l'équivalent en hydrure peut atteindre 200 F, et celui de l'équivalent en électricité varie entre 2 et 4 F.

De plus, le prix de l'hydrogène non électrochimique augmente beaucoup plus vite que celui du kilowattheure électrique dans un pays comme la France où la production d'électricité devient de moins en moins dépendante des hydrocarbures.

• Séparation du produit

En chimie classique, il est nécessaire de séparer le produit fabriqué des résidus du réactif rédox. Ainsi, le produit d'une réduction par les métaux doit être séparé des sels métalliques et, celui d'une hydrogénation, des catalyseurs mis en œuvre. L'électrolyse évite ce problème : il suffit de retirer l'électrode et l'électrolyte indifférent.

• Meilleure utilisation de l'énergie

Les réactions électrochimiques sont peu exothermiques, rarement violentes, et donc facilement contrôlables. Elles sont généralement menées à des températures voisines de l'ambiante et à pression atmosphérique.

L'électrochimie se prête particulièrement bien au travail en continu et à l'automatisation.

On constate, donc, que l'électrochimie présente en synthèse organique un grand nombre d'avantages qui devraient en faire un outil de choix pour l'industrie chimique.

Malheureusement, cette technique souffre de quelques inconvénients :

Les problèmes liés à l'utilisation de l'électrochimie et leurs solutions

• Matériel complexe et coûteux (voir encadré)

La réaction électrochimique est un phénomène de surface qui se produit à l'interface électrode-solution. Il est donc nécessaire de placer, dans un volume donné, la plus grande surface possible d'électrode.

Exemple d'évaluation du coût d'une petite installation d'hydrogénation électrochimique d'une double liaison (2 électrons par mole).

- Production annuelle de 100 t de produit (masse molaire 100)
- Electrolyse dans une cellule type « filtre-pressé » séparée par une membrane échangeuse de cations.
- Surface active d'électrode : 15 m²
- Puissance du redresseur : 75 kW
- Coût de la cellule 200 000 F
- Coût du redresseur 50 000 F
- Coût des circuits hydrauliques 150 000 F (réservoirs, tuyaux, pompes, réfrigérants...)
- Coût total d'investissement 400 000 F (non compris l'extraction du produit)
- Coût de l'électricité, env. 3 kWh/kg, soit : 1 F/kg

Le coût d'investissement, pour un grosse installation d'électrolyse, est une fonction presque linéaire de la surface d'électrode et donc de la production : l'effet d'échelle est beaucoup moins favorable qu'en chimie classique. C'est donc dans le domaine de la chimie fine (faibles tonnages et fortes valeurs ajoutées) que l'électrochimie a le plus de chance de déboucher rapidement sur de nouvelles réalisations industrielles.

Une agitation de la solution est nécessaire pour favoriser le contact entre le produit de départ et l'électrode. Cette agitation est généralement réalisée par la mise en circulation de la solution entre les deux électrodes.

Dans bien des cas, l'électrode où a lieu la réaction doit être isolée de l'autre électrode afin d'éviter des réactions secondaires. On utilise, pour cela, un diaphragme ou une membrane qui laissent passer les ions, mais pas les fluides.

On comprend donc qu'un électrolyseur, qui doit comporter une grande surface d'électrodes sur lesquelles circulent deux liquides séparés par une membrane, soit un matériel plus complexe et coûteux qu'un réacteur classique qui n'est, somme toute, qu'une cuve munie d'un agitateur !

En pratique, quand il n'est pas nécessaire de séparer les deux électrodes, on peut se contenter d'une cuve dans laquelle plongent les électrodes. Une solution élégante et moins coûteuse consiste à faire circuler le produit entre deux tubes concentriques servant d'électrodes. Quand il est nécessaire d'avoir une séparation anolyte-catholyte, on utilise généralement un empilement d'électrodes et de membranes de type « filtre-presse » (voir figure 1).

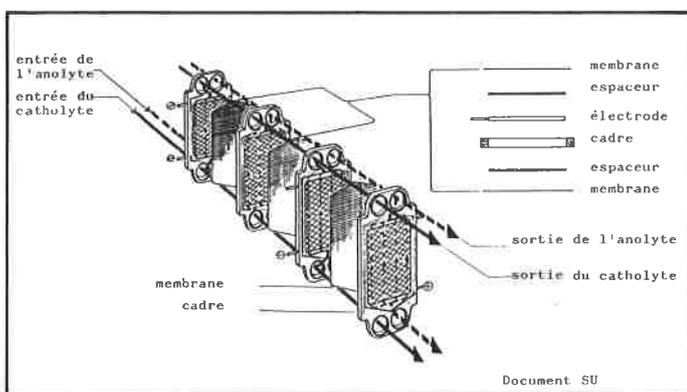


Figure 1. Exemple d'électrolyseur à compartiments séparés (type « filtre-presse monopolaire »).

Baucoup d'autres types d'électrolyseurs ont été étudiés, mais sans grandes applications jusqu'à présent.

● Problèmes de solvant

L'eau est couramment employée en électrochimie appliquée. C'est en effet un solvant bon marché, sans danger, peu corrosif et bon conducteur de l'électricité dès lors qu'il a dissous un électrolyte fort. Ses principaux inconvénients sont d'être assez facilement oxydable (en oxygène) ou réductible (en hydrogène) et de mal dissoudre les produits organiques.

Des additifs peuvent aider à résoudre ces problèmes, mais il est quelquefois nécessaire d'utiliser des solvants organiques. Ceux-ci sont souvent toxiques, mauvais conducteurs de l'électricité, coûteux (ce point est important quand ils sont consommés par réaction sur l'une des électrodes) et capables d'attaquer une membrane séparant les compartiments anodique et cathodique. Les solvants les plus faciles d'emploi sont l'acide acétique (oxydations, acétoxylation) et le méthanol (méthoxylation, réaction de Kolbe).

On utilise également l'acide fluorhydrique (fluorations) et des mélanges d'éthers (synthèse d'organométalliques).

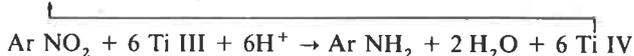
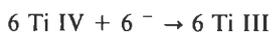
● Pureté du produit et sélectivité de la réaction

La pureté extraordinaire des métaux électro-déposés peut faire naître de faux espoirs dans l'esprit des organiciciens : si la réduction d'un ion cuivrique peut difficilement donner autre chose que du cuivre, il n'en est pas de même pour les réactions d'électrochimie organique dont la première étape est généralement la formation d'un radical anion ou cation, au devenir souvent complexe !

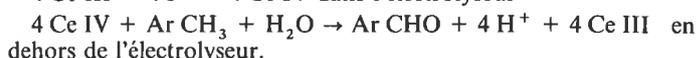
Le contrôle du potentiel de l'électrode peut parfois être nécessaire pour obtenir une bonne sélectivité. Il nécessite un matériel électronique coûteux dès qu'il n'est plus à l'échelle du laboratoire. On se contente, en général, d'imposer une intensité constante correspondant au potentiel choisi (grâce à une simple alimentation stabilisée en courant).

Une autre possibilité pleine de promesse est l'**électrochimie indirecte** : On génère électrochimiquement un réactif rédox sélectif qui va réagir avec le produit organique avant de retourner vers l'électrode.

Le produit de départ peut être à l'intérieur de l'électrolyseur ; le réactif rédox sert alors de catalyseur à la réaction, par exemple : l'électrolyse d'un composé nitré $ArNO_2$ en présence d'un peu de sel de titane donne un excellent rendement en amine.



La réaction peut également être faite à l'extérieur de l'électrolyseur : le réactif rédox employé est alors régénéré séparément par électrolyse après extraction des produits de la réaction :



A quoi peut servir l'électrochimie organique ?

Le tableau 1 donne une liste des procédés d'électrosynthèse organique les plus connus. Elle est d'autant moins exhaustive qu'elle ne contient que des données ayant déjà fait l'objet d'une publication.

On constate l'existence de plusieurs types de réactions :

- **des réactions d'oxydo-réduction classique** : hydrogénations de doubles liaisons (électrode de plomb, acide sulfurique), réduction de composés nitrés en amines (électrode de plomb, carbone, cuivre, monel, acide sulfurique), oxydation d'alcools, d'aldéhydes...

- **des réactions nécessitant un fort pouvoir réducteur ou oxydant** : réductions du type Birch (électrode de mercure, solution aqueuse de sels d'ammonium quaternaire), réductions d'acides en alcools (électrode de plomb, acide sulfurique), perfluorations (électrode de nickel, acide fluorhydrique), oxydation de toluènes en acides benzoïques (oxydation indirecte par l'acide chromique, électrode de plomb, acide sulfurique).

- **des réactions sélectives ou partielles** : réduction de composés nitrés en hydroxylamines (électrodes de monel, acide sulfurique) réductions d'acides en aldéhydes (électrodes de plomb ou mercure, solution aqueuse contenant éventuellement un tampon borique et du bisulfite de sodium), oxydations de toluènes en aldéhydes benzoïques (oxydation indirecte par des sels de cérium en milieu acide).

- **des dimérisations** : hydrodimérisation de doubles liaisons activées ou de cétones (électrodes de plomb ou mercure, solutions aqueuses + sel d'ammonium quaternaire), réduction de composés nitrés en benzidines (électrode d'acier, solution basique), réaction de Kolbe (dimérisation de carboxylates, électrode de titane platiné, méthanol).

Tableau 1. Quelques exemples d'électrosynthèses organiques

Produit de départ	Produit final	État de la technique P = Pilote C = Commerc.	Société	Pays	Référence bibliographique
1. Hydrodimérisations					
Acrylonitrile	Adiponitrile	C 200 000 t C 20 000 t P P	MONSANTO ASAHI UCB ICI	USA, UK Japon Belgique UK	(10, 15)
Acétone	Pinacol	P		Japon	(15)
Nitrobenzène	Benzidine	P		Inde	(2)
Hydroxypropiophénone	Pinacol	P	SORAPEC	France	(15)
2. Hydrogénations					
Pyridine	Pipéridine	C 120 t	ROBINSON	UK	(2)
Acide phtalique	Acide dihydrophthalique	C 500 t (?)	BASF	Allemagne	(8, 3)
Tétrahydrocarbazole	Hexahydrocarbazole	C	BASF	Allemagne	(3)
Méthylindole	Méthylidihydroindole	P	BASF	Allemagne	(3)
Naphtalène	Dihydronaphtalène	P	HOECHST	Allemagne	(4)
Naphtyléthers	Dihydronaphtyléthers	P	HOECHST	Allemagne	(4)
Quinoléine	Tétrahydroquinoléine	P		URSS	
Acide fumarique	Acide succinique	P 60 t		Inde	(5)
Phtalimide	Isoindole	P	CIBA	Allemagne	(6)
Cyanure de benzyle	Phénéthylamine	P		Inde	(14)
Adiponitrile	Hexaméthylènediamine	P		URSS	(6)
3. Réductions d'acides carboxyliques					
Diméthyltéréphtalate	Carbométhoxybenzylalcool	P	HOECHST	Allemagne	(15)
Acide oxalique	Acide glyoxylique	C		Japon	(15)
		P	HOLLIDAY	UK	
		P		Inde	
Anhydride phtalique	Phtalide	P	BASF	Allemagne	(7)
Acide salicylique	Aldéhyde salicylique	P		Inde	(2)
		C		URSS	
Acide benzoïque	Alcool benzylique	P		Inde	(6)
Acide anthranilique	Alcool aminobenzylique	P	BASF	Allemagne	(8, 15)
Acide diméthylaminobenzoïque	Alcool diméthylaminobenzlique	P	BASF	Allemagne	
4. Réduction de composés nitrés en amines et aminophénols					
Acide nitrobenzènesulfonique	Acide métanilique	P	HOLLIDAY	UK	(15)
		P	CJB	UK	
		P		Inde	
Nitroguanidine	Aminoguanidine	P		Inde	
Nitrophénol	Aminophénol	P		Inde	(11)
Nitrourée	Semicarbazide	P		URSS	
Nitrobenzènes substitués	Anilines	P (quelques tonnes)	CERI	Inde	(11)
Nitrobenzène	Paraminophénol	C	HOLLIDAY	UK	(2)
		C		Japon	
		P	CJB	UK	
		P		Inde	
1-Nitronaphtalène	Amino-1 méthoxy-4 naphtalène	P	BASF	Allemagne	(15)
Nitrobenzène	Anisidine	P	BASF	Allemagne	(15)
<i>m</i> -dinitrobenzène	Diamino-2,4 phénol	P		Inde	(11)

Suite page suivante

5. Oxydations d'aromatiques (Chaînes latérales)

Toluène	Benzaldéhyde	P ETH P		Inde	(12)
Méthoxytoluène Nitrotoluène Toluène sulfonamide	Anisaldéhyde Acide nitrobenzoïque Saccharine	P P C(?)	OCCID. PET.	USA Inde Japon	(2)

6. Oxydations d'aromatiques (noyau)

Anthracène	Anthraquinone	C C quelques C 1 000 t	HOLLIDAY HOECHST BASF	UK Allemagne Allemagne	(2)
Benzène	Hydroquinone	P P P	URBK STAVELEY CARUS	UK USA USA	(9)
Phénol	Hydroquinone	P P	U. CARBIDE EASTMAN	USA USA	(15)
Naphtalène Furanne	1-Naphtylacétate Diméthoxy-2,5 dihydrofuranne	P C C	BASF BASF	Allemagne Allemagne Japon	(8)

7. Halogénations (et réactions dérivées)

Hydrocarbures, acides carboxyliques et sulfoniques Fluorure d'ammonium Propène	Perfluorés Trifluorure d'azote Oxyde de propylène	C C C P P P	3 M RIMAR AIR PRODUCTS BAYER KELLOG	Europe Italie UK Allemagne	(2) (2) (2, 9)
Acide cyanhydrique	Mélatamine	P P SOHIO	USA	(6)

8. Oxydations d'alcools et d'aldéhydes

Alcool propargylique Isobutanol Glucose	Acide propiolique Acide isobutyrique Acide gluconique	P P C C 300 t C C	BASF	Allemagne URSS USA Inde Suisse	(15) (6) (2, 10)
Amidon Alcool furfurylique Butynediol	Dialdéhyde Maltol Acide acétylènedicarbox.	usine arrêtée P P	SANDOZ CHEFARO MILES OTSUKA BASF	Pays-Bas USA Japon Allemagne	(2, 10) (15) (15)

9. Dimérisations anodiques

Acide adipique	Acide sébacique	P(?) P 100 t C(?)	BASF ASAHI	Allemagne Japon	(8)
Diméthylthiocarbamate Chlorure de N-méthyl- pyridinium Azélate de méthyle	Tétraméthylthiuramdisulfure Chlorure de bipyridinium Acide tétradécanedioïque	P P C	DU PONT SODA AROM.	URSS USA Japon Japon	(13) (15) (15)

10. Divers

Chlorure d'éthyle Chlorure de tétraéthyl- ammonium	Plomb tétraéthyle Hydroxyde de tétraéthyl- ammonium	C 18 000 t P	NALCO	USA	(2, 10)
Sulfure de diméthyle	DMSO	P P P(?)	GLANZSTOFF AKZO		(6) (2)

L'électrochimie sera donc choisie dans les cas où elle permet :

- d'éviter l'emploi d'un réactif coûteux (benzidines, saccharine...),
- d'utiliser une matière première meilleur marché (adiponitrile, acide sébacique...),
- d'éviter des conditions réactionnelles (température, pression) trop difficiles (pipéridine, alcool benzylique, réactions de Birch...).

Conclusion

Malgré quelques inconvénients, dont le principal est le coût de l'investissement, l'électrochimie organique peut, dans certains cas, apporter une solution originale à des problèmes particulièrement difficiles à résoudre par les voies classiques.

Cependant, cette technique qui se développe activement aux U.S.A., en Angleterre, en Allemagne et au Japon reste encore bien mal connue en France.

C'est le but de cet article de mieux informer les organiciens, et de leur permettre d'engager le dialogue avec les électrochimistes.

Bibliographie

- (1) Erman, *Gilbert's Ann.*, 1801, **8**, 206.
- (2) Industrial electrochemical processes, 1971, Kuhn, Elsevier.
- (3) H. Nohe, *Chem. Ing. Tech.*, 1974, **46**, 14, 594.
- (4) Congrès Electrochemical Society, St Louis, mai 1980.
- (5) S. Swann, H. J. Creighton, *J.E.C.S.*, 1952, p. 125.
- (6) M. M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker (1973).
- (7) Fleischmann, Pletcher, *Chem. Brit.*, 1975, p. 50.
- (8) H. Nohe, *AIChE*, 1979, **185**, p. 69.
- (9) N. L. Weinberg, *AIChE*, 1979, **75**, 185, 31.
- (10) Electro-Organic Chemical Processing, C. L. Mandell, *Chem. Proc. Rev.*, 1968, n° 14.
- (11) P. N. Anantharaman, H. V. K. Udupa, *J. Electrochem. Soc. India*, 1978, **27-4**, 217.
- (12) K. Kramer, P. M. Robertson, N. Ibl., *J. Appl. Electrochem.* 1980, **10**, 29.
- (13) L. H. Cutler, *AIChE*, 1979, **75**, 185, p. 103.
- (14) H. V. K. Udupa, Congrès Electrochem. Soc., 1977, Philadelphie.
- (15) M. M. Baizer, *Jour. Appl. Electrochem.* 1980, **10**, 285.

En 1983, faites un pas de plus dans la lutte pour la protection de l'environnement!



DÜSSELDORF, du 21 au 25 février 1983

ENVITEC 83 sera sans conteste l'événement de l'année pour tout ce qui concerne les techniques de lutte contre la pollution. Concernant l'environnement dans son ensemble — traitement des déchets, réduction du bruit, épuration de l'air, traitement des eaux, techniques de mesure et de réglage, techniques sans nuisances — cette exposition sera un réel forum de rencontres et d'échange d'informations pour tous les professionnels de ces différents secteurs.

ENVITEC — une manifestation d'une importance capitale pour l'industrie aussi bien que pour les collectivités locales et les pouvoirs publics. A Düsseldorf, une métropole située au cœur de l'Europe, tout près de chez vous. Une date à ne pas laisser passer.

4^e Salon International des Techniques de l'Environnement. 500 exposants venant des principaux pays industrialisés.

Congrès International "Matières premières et Environnement". Des conférenciers de renom international.

"Info-Center Environnement" : échange d'informations entre scientifiques, industriels, organismes et pouvoirs publics.

Séminaires exposants : de la théorie à la pratique



NOWEA
SALONS DE DÜSSELDORF

Pour tous renseignements
MDC-COMAREL 337, Bureaux de la Colline
92213 St-Cloud. Tél. : 602.64.01