

Les outils utilisés en électrochimie : les cellules d'électrolyse

Gérard Valentin, François Lopicque

La conception et la mise en œuvre des réacteurs électrochimiques obéissent à quelques règles fondées sur l'analyse des phénomènes physiques et chimiques. Les procédés électrochimiques se différencient des procédés chimiques conventionnels par la nature hétérogène de la réaction et par la présence de champ électrique. S'appuyant sur quelques rappels généraux, le chapitre décrit la technologie et le fonctionnement de quelques cellules d'électrosynthèse avant de dégager les potentialités et les perspectives des procédés électrochimiques.

Introduction

Les procédés électrochimiques reposent sur la loi de Faraday selon laquelle la quantité de produit A converti électrochimiquement est proportionnelle au courant traversant la surface de l'électrode, abstraction faite de tout phénomène capacitif. Toutefois, la réaction électrochimique $A \pm e \rightarrow B$ ne sera possible que dans un certain domaine de potentiel d'électrode, défini comme la différence de potentiel galvanique entre le métal et la solution électrolytique, pour des raisons d'ordre thermodynamique et cinétique.

Par ailleurs, la réaction électrochimique est par essence un processus hétérogène et présente ainsi de nombreuses ressemblances avec la réaction catalytique. De ce fait, on imagine facilement la séquence de processus élémentaires mis en jeu pour la réaction globale $A \pm e \rightarrow B$: transport et transfert de l'espèce A vers l'électrode, adsorption sur un site actif de la surface, échange d'électrons, éventuelles réactions chimiques, désorption puis transport. Ceci a plusieurs conséquences :

- La nature du matériau d'électrode et l'état physico-chimique de sa surface jouent dans certains cas un rôle prépondérant et peuvent alors contrôler la marche d'un procédé;
- La surface spécifique de l'électrode de travail doit être élevée. Dans le cas d'électrodes planes, on réduira le volume du réacteur et donc l'espace inter-électrodes. On peut également faire appel à des électrodes dites volumiques, c'est-à-dire constituées d'un empilement de grillages métalliques ou de grains de matériaux divers (carbone, métaux).

- On tente de favoriser la cinétique de transfert de matière à l'électrode: le plus souvent, la solution circule le long de l'électrode fixe, mais d'autres configurations reposant sur une électrode en mouvement peuvent également être envisagées.

La conductivité des milieux doit être prise en compte pour le dimensionnement ou même la mise en route d'un procédé électrochimique. En effet, la solution électrolytique n'est pas infiniment conductrice, ce qui conduit souvent à envisager des distances inter-électrodes généralement réduites et à utiliser des bains électrolytiques conducteurs.

Dans le cas contraire, la loi d'Ohm montre que la circulation d'un courant important peut s'accompagner d'une importante différence de potentiel d'un point à un autre dans le réacteur.

Ce chapitre décrit le fonctionnement des réacteurs d'électrosynthèse sur la base de quelques phénomènes physiques brièvement rappelés. En dépit de son importance, le processus électrochimique à proprement parler n'est pas abordé ici et le lecteur est invité à se reporter à d'autres ouvrages tels que ceux de Bard et Faulkner [1] ou de Newman [2].

Transport et transferts dans un procédé électrochimique

1- Phénomènes de transport de matière et densité de courant

Diffusion et convection sont des phénomènes rencontrés dans de nombreux systèmes et sont ainsi bien connus des ingénieurs des procédés. En revanche, la migration, engendrée par l'existence d'un champ électrique, est plus spécifique.

Une particule chargée est soumise à une force électrique proportionnelle à sa charge et à l'intensité du champ électrique - et donc du gradient local de potentiel. Une force de viscosité s'oppose bien vite au mouvement de la particule dont la vitesse atteint une valeur limite proportionnelle au gradient de potentiel. Le flux spécifique de transport d'une particule de charge z fois la charge de l'électron peut être décrit comme la somme des flux de convection - mouvement d'ensemble du fluide à la vitesse u -, de diffusion - sous l'effet d'un gradient de concentration C - et de migration. Pour des solutions diluées, le flux est exprimé par la loi de Nernst-Planck:

$$\vec{N} = C \cdot \vec{u} - D \cdot \text{grad} C - \frac{DC}{RT} \cdot zF \cdot \text{grad} \Phi_s$$

où F est la constante de Faraday égale à 96487 coulombs par mole (ou $C \text{ mol}^{-1}$). Le courant circulant dans le milieu considéré est la résultante des flux de transport des différentes espèces ioniques. Par ailleurs, à partir de la loi de Poisson, on montre la validité de la loi d'électroneutralité, selon laquelle les charges positives s'équilibrent avec les charges de signe opposé. Ainsi, la densité locale de courant, mesurable à la surface de l'électrode comme en tout point de la solution, est une fonction des gradients de concentrations et de potentiel:

$$\vec{i} = -F \cdot \sum_i z_i D_i \cdot \text{grad} C_i - \kappa \cdot \text{grad} \Phi_s$$

dans lequel κ désigne la conductivité électrique de la solution. Dans un système de composition chimique uniforme, l'expression de i se réduit en la classique loi d'Ohm.

2- Transfert de matière à une électrode

Dans l'hypothèse où le processus d'échange de v_e électrons possède une vitesse suffisante et où la surface de l'électrode est relativement accessible, la productivité de la cellule étudiée est fortement dépendante du flux de transfert de matière vers l'électrode. La cinétique élevée des phénomènes à l'électrode entraîne un certain appauvrissement de la solution à l'interface et la concentration en espèce électroactive A à la surface, C_{Ae} , est dans ce cas inférieure à la concentration dans le sein de la solution, C_{As} (figure 1).

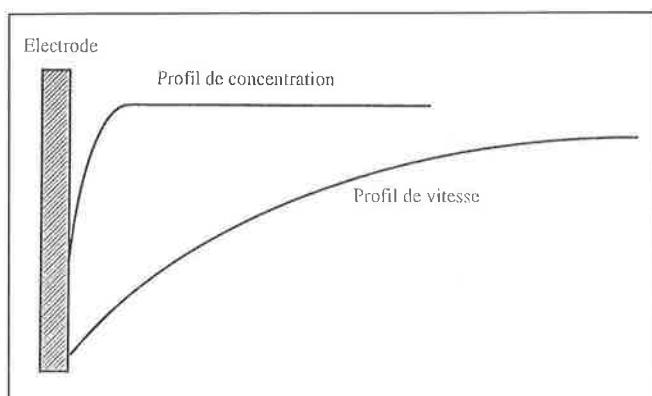


Figure 1 - Vue schématique des profils de concentration et de vitesse au voisinage de l'électrode (écoulement non laminaire établi).

Les phénomènes de transfert de matière sont une conséquence des flux de transfert de quantité de mouvement, et donc de la nature de l'écoulement du fluide vis-à-vis de la surface solide. La vitesse du fluide étant nulle à la surface de l'électrode (supposée fixe dans ce raisonnement), on peut imaginer l'existence d'une couche hydrodynamique, dans laquelle existe un profil de vitesse (figure 1). Il convient de noter au passage que l'écoulement de la solution électrolytique, laminaire ou turbulent, n'est que rarement établi, mais plutôt perturbé et présente souvent des zones de turbulences ou des volumes morts. En dépit de la similitude des deux transferts, le profil de vitesse a une épaisseur environ 10 à 20 fois supérieure à celle du profil de concentration (figure 1).

Le bilan de matière dans un volume élémentaire au voisinage de l'électrode peut être simplifié en négligeant le terme de convection, ce qui revient à supposer que la vitesse du fluide est nulle dans ce volume. Ce bilan, écrit en régime permanent et en négligeant le terme de migration, conduit à un profil linéaire de la concentration au voisinage de l'électrode: c'est le modèle du film immobile de Nernst (figure 2) d'épaisseur δ . Sur la base de ces hypothèses, la densité de courant a pour expression:

$$i = v_e F \cdot D \cdot \left(\frac{C_{As} - C_{Ae}}{\delta} \right)$$

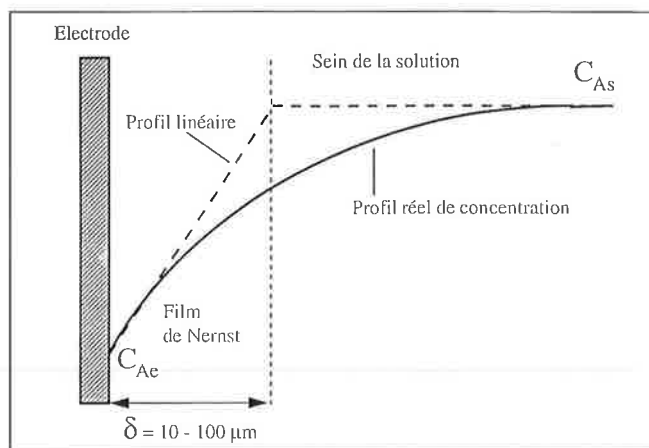


Figure 2 - Profils de concentration au voisinage de l'électrode : profil réel et modèle du film de Nernst.

Par ailleurs, le flux de transfert de matière peut être représenté par le produit d'un coefficient de transfert de matière, k_d , par l'écart de concentration entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. La densité de courant peut ainsi s'écrire:

$$i = v_e F \cdot k_d (C_{As} - C_{Ae})$$

Dans le cas où la vitesse de transfert électronique est très rapide devant la cinétique de transfert de matière - contrôle diffusionnel - la concentration en A est nulle à la surface de l'électrode et la densité de courant, notée i_L , est égale à $v_e F \cdot k_d \cdot C_{As}$.

L'identification des deux expressions de i permet de relier l'épaisseur du film diffusionnel au coefficient de transfert de matière. La détermination du coefficient de transfert de matière est une étape importante dans l'étude d'un procédé d'électrosynthèse puisqu'elle permet d'en estimer la productivité. L'utilisation de techniques électrochimiques a permis de corréler les cinétiques de transfert de quantité de matière à celle de quantité de mouvement [3], [4] - et donc d'énergie mécanique dissipée. Le tableau I donne quelques exemples significatifs de relation entre k_d et la vitesse moyenne de la solution électrolytique, u , en fonction de paramètres physico-chimiques telles que viscosité cinématique ν , coefficient de diffusion D , ou géométriques, comme le diamètre hydraulique du canal entre anode et cathode et la longueur L de l'électrode de travail. Dans le cas de réaction électrochimique à la surface d'un lit fixe de particules sphériques, entre également en jeu la dimension d_p de la particule. On remarque que le coefficient de transfert de matière k_d est une fonction croissante de la vitesse et l'exposant de la fonction puissance varie entre 1/3 pour un écoulement laminaire établi à 0,8 en régime turbulent établi; très fréquemment, l'écoulement est perturbé par le changement de direction du fluide en amont et en aval de l'électrode, ou bien par circulation autour d'une obstacle, comme pour les deux derniers exemples, et l'exposant est plutôt de l'ordre de 0,5.

L'application numérique de ces corrélations est illustrée en figure 3. Schématiquement, k_d est de l'ordre de quelques 10^{-5} m/s, la densité de courant limite i_L varie de 1 à quelques milliers d'ampères par mètre carré, selon la concentration. La densité de flux de production - ou de consommation - est dans la gamme 10^{-5} - 10^{-2} mole. $m^{-2} s^{-1}$, ce qui correspond à un flux spécifique maximal de quelques kilogrammes par mètre carré et par heure.

Tableau I - Exemples classiques de corrélation de transfert de matière.

Écoulement - configuration	Condition	Corrélation
Laminaire établi (Lévêque)	$\frac{u.d_h}{\nu} < 2300$	$k_d = 1.85 \left[\frac{D^2 \cdot u}{d_h \cdot L} \right]^{1/3}$
Laminaire non établi [5]	$\frac{u.d_h}{\nu} < 2300$	$k_d = 0.96u^{1/2} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot d_h^{-0.55} \cdot L^{0.05}$
Turbulent non établi [6]	$\frac{u.d_h}{\nu} > 2300$ et $L/d_h > 7.5$	$k_d = 0.023u^{0.8} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-0.47} \cdot d_h^{-0.2}$
Turbulent (Chilton-Colburn)	$\frac{u.d_h}{\nu} > 2300$	$k_d = 0.023u^{0.8} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-0.47} \cdot d_h^{-0.2}$
Écoulement à travers un grillage inerte inséré entre les électrodes [7]	$150 < \frac{u.d_h}{\nu} < 1500$	$k_d = 1.25u^{0.46} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-0.13} \cdot d_h^{-0.54}$
Empilement de particules sphériques actives [8]	$10 < \frac{u.d_p}{\nu} < 50$	$k_d = 1.31u^{0.54} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-0.21} \cdot d_p^{-0.46}$

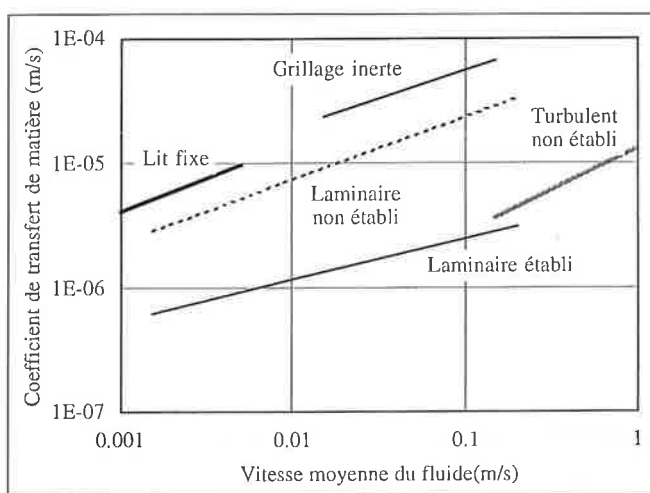


Figure 3 - Coefficient de transfert de matière à une électrode en fonction de la vitesse du fluide (tableau I) : viscosité = $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, coefficient de diffusion = $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; diamètre hydraulique = 0,01 m ; longueur d'électrode = 1 m ; diamètre de particule = 5 mm.

Technologie des cellules électrochimiques

La réaction électrochimique fait souvent appel à des milieux corrosifs (solutions concentrées, température supérieure à l'ambiante, sels fondus, milieux organiques...) et les matériaux des pièces constituant la cellule doivent être chimiquement inertes et garder leurs propriétés mécaniques et thermiques. Par ailleurs, les matériaux des électrodes seront choisis pour favoriser la réaction souhaitée et réduire au mieux l'importance de réactions secondaires comme la dégradation du solvant ou de produits formés.

Les cellules utilisées dans l'industrie doivent répondre à ces critères de matériaux tout en minimisant la chute ohmique et en assurant une valeur élevée de la conductance

de transfert, égale au produit ($k_d \cdot A_c$). Quelques types de cellules sont décrites brièvement ci-dessous et le lecteur se référera aux ouvrages de Storck et Cœuret [3] ou de Goodridge et Scott [9].

1- Une cellule typique : la cellule de type filtre-presse

La plupart des cellules commercialisées sont de type filtre-presse et le liquide y circule dans un mince canal, dont l'épaisseur varie d'un millimètre à un centimètre environ, et délimité par l'électrode et la membrane ou la contre-électrode. Ces cellules sont adaptées à l'électrosynthèse (ICI, Electrocell AB, Electrocatalytic, Reilly Tar), ou à la production de chlore (Electrocatalytic) ou encore à l'électrodialyse (Eurodia) par exemple et peuvent fonctionner à fortes densités de courant, jusqu'à 5000 A m² par exemple, correspondant à une densité de 0,05 mole d'électrons par mètre carré et par seconde.

Les dispositifs d'alimentation et de sortie de la solution permettent le raccordement d'un tube à une section rectangulaire très aplatie: ces singularités entraînent une certaine perturbation de l'écoulement qui n'est ainsi que rarement établi le long des électrodes. Des mesures de distribution de temps de séjour dans les cellules commercialisées peuvent révéler, dans certains cas, la présence de zones agitées, de volumes morts ou de courts-circuits: les dispositifs d'alimentation et de collecte de la solution sont généralement les zones de la cellule où peuvent être rencontrés ces écarts à l'écoulement de type piston. Les pertes de pression ne dépassent pas une fraction de bar pour limiter le risque de fuites des fluides en circulation à une vitesse moyenne comprise entre quelques centimètres et un mètre par seconde.

Pour d'évidentes raisons technologiques, les cellules de type filtre-presse ont une longueur et une largeur inférieures

au mètre, et la surface typique de chacune des deux électrodes d'une cellule élémentaire est de quelques décimètres carrés, voire quelques dizaines de décimètres carrés (0,40 m² pour l'ElectroProd Cell™ de Electrocell AB, ou 0,21 m² pour la fameuse FM 21™ de ICI). Le temps de passage dans la cellule, généralement inférieur à dix secondes, ne permet pas une conversion très élevée comme nous le verrons plus loin et on peut avoir recours à :

- la recirculation de la solution, tant pour un procédé continu que dans un système continu ;
- l'assemblage de plusieurs cellules élémentaires qu'il s'agira d'alimenter en électricité et en solution électrolytique.

Alimentation électrique

L'alimentation en courant peut être réalisée en parallèle ou en série. Dans le premier cas, toutes les cathodes sont portées au même potentiel par une large amenée de courant et il en est de même pour les anodes; la tension appliquée est de l'ordre de celle nécessaire au fonctionnement d'une cellule élémentaire et le courant est multiplié par le nombre de cellules. Le mode série est plus simple à réaliser : une seule alimentation pour la première cathode et l'autre borne du générateur de courant est reliée à la dernière anode. La courant est celui d'une cellule élémentaire alors que la tension globale est cette fois multipliée par le nombre de cellules. Des courants de fuite peuvent toutefois se produire entre deux électrodes non voisines; de plus, la distribution de la tension à chaque cellule élémentaire n'est pas toujours assurée de manière régulière. Le choix de la technique peut être guidé par le coût et les performances des alimentations électriques disponibles. Pour de fortes puissances, le courant alternatif du réseau est redressé puis transformé en une tension plus faible que celle du secteur, mais généralement de l'ordre de quelques dizaines de volts, ce qui permet d'éviter des courants trop intenses sous une tension de quelques volts.

Alimentation en solution

La connexion de plusieurs cellules en série permettrait un taux de conversion plus élevé par passe que celui obtenu à la sortie d'une cellule élémentaire. Toutefois, cette solution entraîne de fortes pertes de charge dans le long trajet du fluide, et l'augmentation de la pression accroît le risque de fuites. De plus, la connexion en série soulève le problème du gaz électrogénéré circulant d'une cellule à la suivante, ce qui augmente le taux de vide et donc la résistivité du milieu électrolytique. Le plus souvent, les cellules sont alimentées en parallèle et la solution est répartie à travers une batterie de cellules élémentaires ; le taux de conversion souhaité sera atteint au besoin en plaçant plusieurs de ces batteries en série et en insérant un séparateur de gaz le cas échéant.

Une autre solution consiste à distribuer le liquide de manière externe à un empilement de plusieurs cellules, c'est-à-dire en contrôlant l'alimentation à travers le conduit d'entrée de chaque compartiment de l'empilement, comme c'est le cas dans les cellules Electrocatalytic. Dans d'autres cellules de configuration plus simple, la solution est distribuée en amont des électrodes d'une cellule à une autre à tra-

vers des événements prévus à cet effet. Cette configuration plus simple et plus compacte ne permet pas une distribution uniforme de fluide dans chaque cellule élémentaire.

2- Autres types de cellules électrochimiques

Cellules de type « piscine »

Certains procédés de conception ancienne font appel à des cellules de type « piscine » (tank cells), constituées d'une cuve rectangulaire et munies d'électrodes fixes plongées dans la cuve. La circulation de fluide peut être prévue mais les conditions d'écoulement sont souvent mal définies: le temps de passage peut varier de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures, et des volumes morts existent très certainement. L'espace inter-électrode peut varier entre un et dix centimètres environ. De telles cellules sont encore en service dans des opérations d'électroraffinage, les procédés à sels fondus ou encore de fluoration de composés organiques. Pour ces derniers exemples de procédés, la nature trop corrosive du milieu limite l'utilisation d'avancées technologiques et contraint l'ingénieur à se cantonner à ces dispositifs.

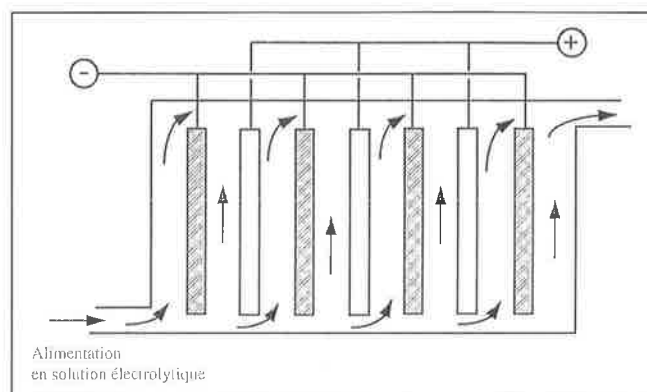


Figure 4 - Vue schématique d'une cellule de type « piscine » (tank cell).

Utilisation de promoteurs de turbulence

Certaines cellules de type filtre-presses sont dotées de promoteurs de turbulence, matériaux poreux et inertes électrochimiquement, sous la forme de grillages ou d'un lit de particules inertes. La plupart des cellules de type filtre-presses mentionnées plus haut et adaptées à l'électrosynthèse organique sont munies de grillages inertes: l'espace inter-électrode peut ne comporter qu'une seule grille et laisser un espace important au fluide, ou n'être réduit qu'à l'épaisseur d'une grille, ou encore être rempli par un empilement de plusieurs grillages, comme le montre la figure 5.

Dans le cas de particules inertes, le garnissage choisi est emprunté à la technologie des réacteurs polyphasiques et peuvent être rencontrés anneaux Raschig, selles Berl ou particules sphériques. L'espace volontairement réduit entre les électrodes impose des garnissages de faible taille. Les particules peuvent être en lit fixe ou fluidisé, comme dans la cellule Chemelec™ (figure 6) commercialisée pour la récupération de métaux de transition ou l'élimination de cations de métaux lourds d'effluents liquides industriels: la teneur en cations métalliques dans l'effluent traité est de l'ordre de 50 ppm.

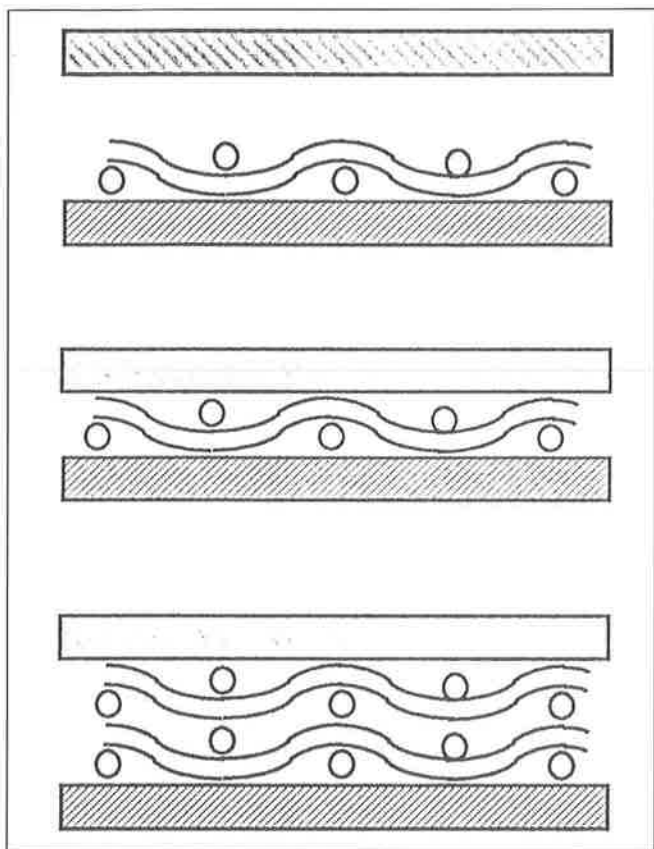


Figure 5 - Grillage inerté utilisé comme promoteur de turbulence entre deux électrodes : exemples d'arrangements.

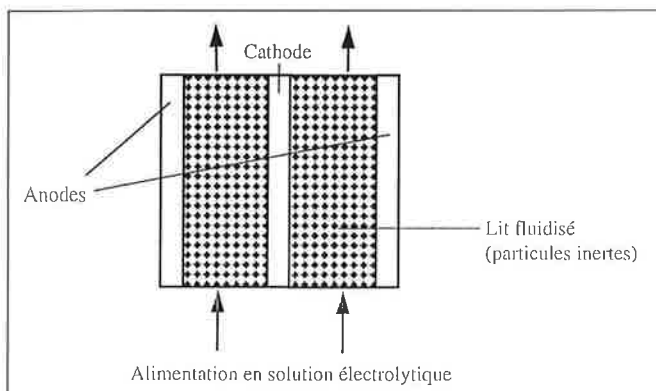


Figure 6 - Vue schématique de la cellule Chemelec™.

Les cellules de type Electro Syn Cell de Electrocell AB équipées d'un promoteur de turbulence ont été utilisées pour la régénération de l'ion cérique qui est utilisé pour l'oxydation de toluènes en aldéhydes ou encore pour la réduction de l'acide oxalique en acide glyoxalique [10]. La cellule Electro Prod Cell du même fabricant a été utilisée à l'échelle pilote par L'Air Liquide pour l'électrosynthèse et la purification de nombreux amino-alcools [11, 12]

Électrodes volumiques

Les électrodes volumiques possèdent une forte surface spécifique ce qui les rend très attrayantes dans des procédés impliquant des réactifs en faible concentration, comme par exemple, pour les opérations de récupération de métaux à par-

tir d'effluents industriels. Leur structure tridimensionnelle peut être obtenue par empilement de grilles métalliques ou de particules conductrices en une structure fixe. On peut également faire appel à des mousses métalliques de porosité parfois supérieures à 90% comme dans la cellule brevetée par Eltech Systems Corp., ou encore des feutres de carbone. En France, la cellule E3P™ a été utilisée pour l'électrosynthèse comme pour la récupération de métaux [13]. La conduction électrique à l'intérieur de la structure n'est assurée qu'en d'étroits points de contact, et la résistance ohmique du système n'est pas toujours négligeable: de par la loi d'Ohm, le potentiel de la phase métallique et la densité de courant peuvent être sujets à de très fortes variations locales.

Moinet et ses collaborateurs ont mis au point des cellules redox à circulation d'électrolytes pour la production de composés organiques particuliers. Le dispositif permet la réalisation de réactions consécutives et opposées (réduction puis oxydation ou inversement). Ces cellules permettent de préparer des dérivés nitroso par oxydation d'hydroxylamines instables [14, 15].

Introduits dans les années 70, les lits fluidisés ont fait l'objet de nombreux développements technologiques: on peut citer la cellule Akzo, adaptée à l'électrosynthèse, ou l'enViro-Cell™, conçue pour le traitement électrolytique de solutions de métaux lourds. La fluidisation des particules permet certes une amélioration des conditions de transfert de matière mais le contact intermittent des particules entre elles et sur les amenées de courant réduit encore la conductivité moyenne de l'électrode. De plus, dans certaines conditions, les particules fluidisées peuvent être bipolaires, une partie de la surface se comportant en anode, l'autre en cathode. Pour ces raisons, les électrodes en lit fluidisé ont été relativement peu utilisées en électrosynthèse organique, malgré les deux exemples d'intérêt industriel décrits ci-dessous.

Le fonctionnement de réacteurs fluidisés a été étudié par Goodridge *et al.* pour la production de 4-aminophénol par réduction du nitrobenzène [16]. Par ailleurs, Backhurst *et al.* ont proposé une électrode en lit fluidisé adaptée à des réactions électroorganiques [17]. Le lit de particules constituant l'électrode est fluidisé avec un taux d'expansion de 10 à 20% et l'alimentation en courant s'effectue par une grille métallique. Cette électrode a été utilisée pour la réduction cathodique de l'acide 3-nitrobenzène sulfonique en acide métanilique sous une densité de courant allant jusqu'à 175 A dm⁻² de lit fluidisé.

Cellules à électrodes bipolaires

La plus célèbre d'entre elles est la cellule à espaces capillaires brevetée en 1969 par BASF. Les électrodes sont constituées de disques percés et, de par leur connexion au générateur de courant, une de leur surface est polarisée négativement alors que l'autre face joue le rôle d'anode (figure 7). Les électrodes sont montées en série et un courant de fuite notable peut exister dans la zone extérieure, entre l'empilement des disques et la paroi interne cylindrique du réacteur. Les dimensions du réacteur et des électrodes doivent obéir à des normes assez strictes pour limiter l'importance de ces courants. La solution électrolytique circule à plus d'un mètre par seconde à travers les espaces entre

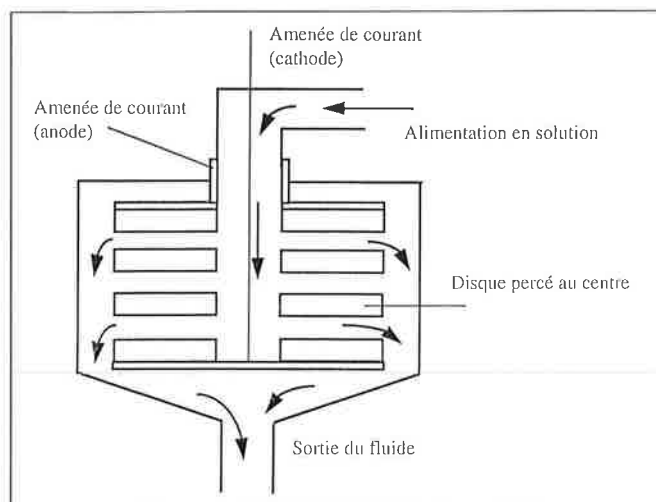


Figure 7 - Vue schématique de la Capillary Gap Cell™.

chaque disque: de fines entretoises permettent de maintenir un écartement de quelques dixièmes de millimètres, ce qui réduit la chute ohmique dans la solution, même dans le cas de solutions électrolytiques non aqueuses. Une variante de cette cellule est la Pump Cell™ dans laquelle la solution n'est pas mise en circulation par une pompe externe mais où le transfert est assuré par la rotation du disque unique à grande vitesse.

Chez BASF le 2,5-diméthoxy-2,5 dihydrofurane est produit industriellement dans une cellule capillaire par méthylation du furane [18]. Très récemment la synthèse de l'hydropivalate de méthyle a été réalisée à l'échelle de la tonne chez BASF [19]. Un réacteur bipolaire de forte productivité a été mis au point par la société Givaudan en Suisse pour la régénération du sulfate manganique utilisé depuis 1992 pour la synthèse du 4-tertiobutylbenzaldéhyde très utilisé en parfumerie et la synthèse de produits phytosanitaires (voir l'article de P. Vaudano dans le présent numéro et la référence [20]).

Répartition du courant dans les cellules électrochimiques

La distribution de potentiel ou de densité de courant joue un rôle déterminant dans le fonctionnement d'un réacteur électrochimique. En effet, s'il est possible d'imposer de manière macroscopique un potentiel d'électrode ou le courant global de l'installation à l'aide d'appareillages classiques, certains facteurs tels que la géométrie de la cellule et les cinétiques de différents processus mis en jeu peuvent entraîner des disparités de valeurs locales de potentiel. La variation spatiale du potentiel de la solution dans la cellule se traduit par la non-uniformité de la densité de courant et ainsi la densité de flux de production de l'espèce électrogénérée ne sera pas constante en tout point de l'électrode de travail.

Afin de mesurer l'importance du phénomène, considérons un réacteur électrochimique de composition uniforme et fonctionnant au courant limite I_L imposé, valeur maximale du courant pour maintenir un rendement faradique égal à

l'unité. Dans le cas d'une distribution de courant uniforme, chaque point de l'électrode fonctionne au courant limite diffusif, i_L , ce qui permet d'atteindre un rendement faradique de 100 %. En revanche, dans le cas d'une distribution non uniforme, certaines parties de l'électrode sont soumises à des densités de courant supérieures à i_L : dans ces régions, l'excédent de courant est consommé par une réaction secondaire qui s'accompagne par une baisse du rendement local Φ_e , et le rendement global, moyenné sur la surface de l'électrode de travail, est inférieur à 1.

Ce phénomène a de nombreuses conséquences dans le fonctionnement des procédés électrochimiques:

- une répartition non uniforme de la densité de courant entraîne des variations locales de la chute ohmique;
- dans les procédés galvanoplastiques, la distribution de courant détermine la distribution de l'épaisseur du dépôt: il s'agit de minimiser les variations de cette épaisseur afin d'éviter tout phénomène de corrosion au niveau d'une zone moins protégée par un dépôt trop mince;
- dans le domaine de l'électrometallurgie, une distribution non uniforme a pour conséquence des surépaisseurs locales modifiant la géométrie de la cellule, d'où un changement de l'hydrodynamique et des chutes ohmiques. On peut également assister à la corrosion accélérée localement de l'anode, d'où des surcoûts de fonctionnement;
- le développement des procédés à électrodes volumiques se heurte fréquemment à la variation trop importante locale du potentiel;
- l'uniformité du potentiel d'électrode est une condition nécessaire dans de nombreux procédés de production et notamment dans le domaine de l'électrosynthèse organique où la sélectivité est liée à ce potentiel.

La répartition du courant et du potentiel d'électrode constitue un vaste domaine de recherches dans le développement des procédés électrochimiques, comme en témoignent le nombre important d'articles, de colloques et d'ouvrages traitant ce problème. Parmi les ouvrages généraux, citons de manière non exhaustive [2-3, 21]. Nous ne donnons ici que quelques vues générales.

De manière générale, les distributions de courant et de potentiel sont régies par quatre facteurs principaux, caractéristiques du système considéré:

- la géométrie du système,
- la conductivité de la solution et des électrodes,
- la cinétique du transfert de charge à l'interface métal-solution: une vitesse finie de ce processus se traduit par l'apparition d'une surtension, c'est-à-dire d'un écart du potentiel par rapport au potentiel d'équilibre, dû à l'activation, η_{act} ;
- la cinétique du transfert de matière: lorsque le transfert de matière n'est plus infiniment rapide par rapport au transfert de charge se forme un profil de concentration au voisinage de l'électrode. La différence de concentration entre le sein de la solution et l'électrode induit des résistances supplémentaires au transfert et des surtensions dites de concentrations, η_d , dont les expressions sont données dans [2] et [3] par exemple.

La conversion d'une espèce donnée par processus faradique va se heurter à plusieurs types de résistance. En pre-

mier lieu, la résistance ohmique, similaire à la résistance de la solution R_{ohm} , est fonction de la disposition des électrodes et de la conductivité de la solution. Le profil de concentration en espèce électroactive correspond à une résistance de concentration, R_d , homogène à (η_d/i) . Enfin, la lenteur des processus de transfert de charge est exprimable par une résistance R_{act} homogène à (η_{act}/i) .

Dans le cas où le transfert de matière n'est pas limitant, c'est-à-dire pour des densités de courant bien inférieures à la densité de courant limite, la résistance R_d est nulle. En absence de processus chimiques, les concentrations sont uniformes en tout point ce qui réduit considérablement le système à résoudre:

$$\nabla^2 \Phi_s = 0$$

Equation de Laplace

$$\vec{i} = -\kappa \text{grad} \Phi_s$$

Le courant est nul sur les parois isolantes, ce qui se traduit par une valeur nulle de la dérivée $(\partial\Phi/\partial n)$ si n est la direction normale à la surface isolante. Les autres conditions limites dépendent de l'importance relative des résistances R_{ohm} et R_{act} . On utilise fréquemment le nombre adimensionnel de Wagner, Wa , rapport de R_{act} à R_{ohm} pour estimer l'importance des phénomènes d'activation devant les phénomènes ohmiques: la distribution de courant est généralement plus uniforme pour des valeurs élevées de Wa , c'est-à-dire pour des processus à l'électrode lents et pour des solutions électrolytiques très conductrices.

Dimensionnement des réacteurs électrochimiques: un exemple

Le fonctionnement d'un réacteur électrochimique peut être défini selon trois critères :

* Critère de composition de la solution : la composition est elle uniforme ? Sinon, présente-elle une évolution régulière le long de l'électrode, comme dans un réacteur piston ?

* Critère de temps: le réacteur fonctionne-t-il en mode continu ou discontinu ?

* Critère de fonctionnement électrique: il est possible d'opérer en contrôlant le courant global I , le potentiel de l'électrode de travail ou encore la tension de cellule.

Les différents modes de fonctionnement des réacteurs électrochimiques peuvent être mis en équation et résolus en fonction des conditions opératoires [3]. Examinons simplement le cas d'un réacteur de type filtre-presse fonctionnant en continu et assurant la conversion du composé de départ A au courant limite diffusionnel, cas le plus favorable quant à la productivité et la sélectivité.

L'écoulement est supposé être de type piston. Le bilan de matière écrit sur le composé A dans un volume élémentaire du réacteur et intégré sur la longueur L de l'électrode conduit à l'expression suivante du taux de conversion X :

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{k_d A}{u \cdot V} L\right)$$

si A désigne la surface de l'électrode de travail et V le volume de la solution à traiter. Sur la base de quelques exemples

de configuration donnés précédemment, on peut constater que le taux de conversion de A est faible et généralement insuffisant pour atteindre les objectifs de production et de sélectivité souhaité (figure 8). De plus, l'augmentation du coefficient de transfert de matière avec la vitesse moyenne ne suffit pas à compenser la forte diminution du temps de passage, et le taux de passage est globalement plus faible à vitesse élevée de la solution électrolytique. La présence d'un promoteur de turbulence, comme on peut s'y attendre, autorise des conversions plus importantes.

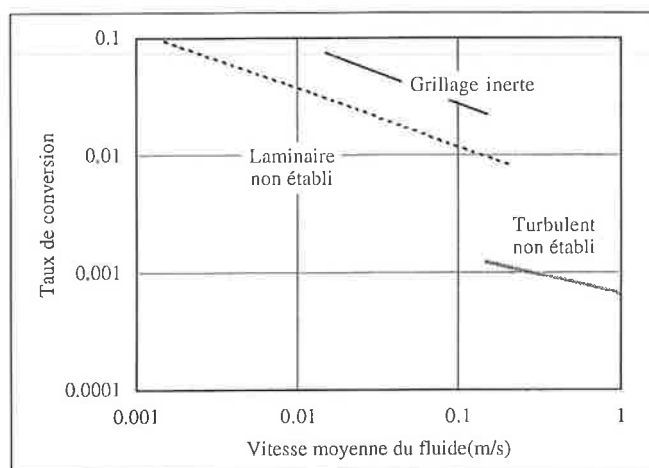


Figure 8 - Taux de conversion pour une seule passe dans une cellule de type filtre-presse ; mêmes données numériques qu'en figure 3 ; volume de solution = 10 litres.

On peut certes avoir recours à des électrodes volumiques, mentionnées plus haut, et principalement pour le cas de solutions diluées. Cependant, on procède le plus souvent au recyclage de la solution, comme le montre la figure 9, pour le cas d'un procédé continu. Classiquement, la valeur du taux de recyclage est élevée - entre 20 et 100 par exemple - et le temps de passage est augmenté d'autant. A partir des bilans de matière, on montre qu'un réacteur piston avec recyclage important de solution électrolytique peut être assimilé à un réacteur électrochimique continu de composition uniforme (figure 9) et le taux de conversion est approximé par la relation:

$$X = 1 - \frac{1}{1 + \frac{k_d A}{u \cdot \Omega}}$$

si Ω est la section de passage de la solution dans la cellule.

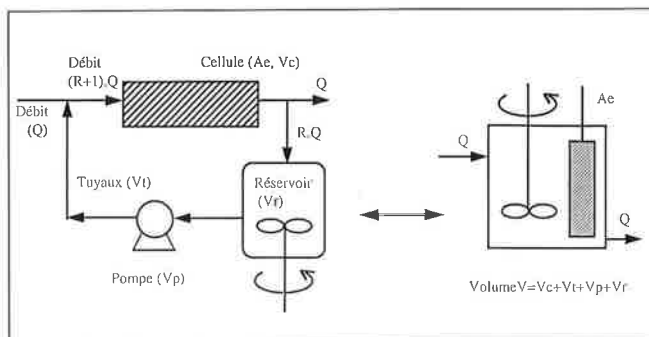


Figure 9 - Cellule à écoulement de type piston avec recyclage fonctionnant en continu : équivalence avec un réacteur continu à composition uniforme.

Perspectives

La conception et le dimensionnement de cellules électrochimiques actuellement commercialisées répondent à des objectifs de production et sont issues de la technologie classique, du génie chimique et du génie électrique. Des règles de bon sens, conséquences positives de l'empirisme, ainsi que les techniques de modélisation, permettent de réduire l'importance de phénomènes secondaires comme la présence de volumes morts ou de courants de fuite.

Les avancées récentes des différentes branches des sciences de l'ingénieur - nouveaux matériaux, mécanique des fluides, analyse numérique pour la prédiction des distributions de courant - ont permis une certaine amélioration des performances des cellules. Pourtant, se fait sentir un certain décalage entre les résultats théoriques, conceptuels ou technologiques apportés par ces avancées et les réalisations actuelles de la part des équipementiers, bien peu nombreux en Europe et plus encore en France. De plus, les recherches universitaires et industrielles s'orientent de plus en plus vers des productions spécifiques, le « plus » de naguère étant remplacé par le « mieux », le plus sélectif, le plus performant, tant au niveau de la chimie fine que dans l'industrie électronique ou de traitement de surface. Beaucoup est encore à faire dans la conception de cellules adaptées à ces nouvelles productions, mais également dans l'ingénierie de la production de ces nouvelles cellules.

Références

- [1] Bard A.J. et Faulkner L., *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*, Wiley and Sons, New-York **1980**.
- [2] Newman J.S., *Electrochemical Systems*, 2ème Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs **1991**.
- [3] Storck A. et Coeuret F., *Éléments de Génie électrochimique*, 2ème Edition, Lavoisier, Paris **1993**.

- [4] Midoux N. et Storck A., *Fluid Transports in Electrochemical Reactor Systems* in "Electrochemical Reactors, Their science and Technology, Part A", Ed. M.I. Ismail, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [5] Pickett D.J. et Ong K.L., *Electrochim. Acta*, **1974**, *7*, p. 875.
- [6] Pickett D.J. *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier, Amsterdam **1979**.
- [7] Letord-Quéméré M.M., Coeuret F. et Legrand. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, *135*, p. 3063-3067.
- [8] Barthole G., Storck A., Laurent A., Charpentier J.C., *I.E.C. Process Des. Dev.*, **1980**, *19*, p. 514.
- [9] Goodridge F. et Scott K., *Electrochemical Reaction Engineering*, Plenum Press, New-York **1995**.
- [10] Carlsson L., Holmberg H., Johansson B., Nilsson A., *Design of a multipurpose, modularized electrochemical cell*, Chapitre III dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Scale-up and Engineering Aspects*, Edit Weinberg N.L., Tilak B.V., John Wiley & Sons, **1982**, p. 179-194.
- [11] Savall A., Quesado J., Rignon M., Malafosse J., *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, *21*, p. 805.
- [12] Savall A., *L'Actualité Chimique*, **1992**, Janv.-fév., p. 35.
- [13] Lacoste G., *Procédé et installation d'électrolyse par percolation à travers une ou des électrodes volumiques poreuses*, Brevet français N° 259758 (26 Oct 1990), extension à l'Europe n° 0302891.
- [14] Lamoureux C., Moinet C., Tallec A., *Electrochim. Acta*, **1986**, *31*, p. 1.
- [15] Lamoureux C., Moinet C., Tallec A., *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, *16*, p. 819.
- [16] Goodridge, F. et Hamilton, M.A. *Electrochim. Acta*, **1980**, *25*, p. 481-486.
- [17] Backhurst J.R., Coulson J.M. Goodridge F., Plimley R.E., *J. Electrochem. Soc.*, **1969**, *116*, p. 1600.
- [18] Degner D., Scale-up of electroorganic processes : some examples for comparison of electrochemical syntheses with conventional syntheses. Chapitre V dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Scale-up and Engineering Aspects*, Edit Weinberg N.L., Tilak B.V., John Wiley & Sons, **1982**, p. 251-282..
- [19] Weiper-Idelmann A., Proceed. 10th Forum on Electrolysis in the Chemical Industry, Clearwater, Floride, 10-14 Nov. **1996**, pp-1-11.
- [20] Vaudano P., Plattner E., Comminellis Ch., *Chimia*, **1995**, *49*, p. 12.
- [21] Ibl N., *Distribution de courant dans les systèmes électrochimiques*, Techniques de l'Ingénieur, **1976**, *12*, D902.

Application du réacteur E3P en électrosynthèse organique

Patrick Cognet

Introduction

Le réacteur à électrode poreuse percolée pulsée (E3P) est né de l'idée de mettre à profit l'apport d'un écoulement pulsé lors des procédés électrochimiques utilisant des électrodes volumiques. Il a été breveté à l'ENSIGC de Toulouse [1]. A ses débuts, il s'agissait d'un réacteur à électrode à matrice granulaire percolée par une solution électrolytique soumise à un mouvement pulsatoire qui se superpose à l'écoulement permanent.

Son efficacité a d'abord été montrée en électrochimie minérale pour l'électrodéposition des métaux à partir de solutions diluées [2]. Un tel réacteur réalise un bon compro-

mis entre une électrode à lit fixe qui bénéficie d'une bonne conductivité de sa matrice mais induit des problèmes de colmatage en électrodéposition et une électrode à lit fluidisé qui pose des problèmes de conductivité. En jouant sur les paramètres pulsatoires (amplitude et fréquence), il est possible de faire en sorte que les particules se mettent en suspension une fraction de période et restent solidaires le reste du temps. Une bonne conductivité de la matrice est ainsi conservée et les problèmes de colmatage sont résolus.

La technique E3P a ensuite été appliquée en électrochimie organique. Selon le même principe que pour l'électrodéposition des métaux (fonctionnement de l'électrode en alternance lit fixe/lit fluidisé), des dépôts de polymères de type