

## 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., *Eléments 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., Cœuret 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., Comninellis 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

polypyrrole [3, 4] et poly(dibenzo-18-couronne-6) [5, 6, 7] ont été réalisés sur des particules de graphite. La pulsation permet alors d'obtenir une meilleure distribution du polymère autour des particules qu'en lit fixe. Les propriétés structurales des polymères sont améliorées et la productivité est accrue.

Le réacteur a enfin été adapté à l'électrosynthèse organique et plus particulièrement en milieu biphasique liquide-liquide. Les principaux avantages de ce type de réacteur découlent à la fois du caractère volumique de l'électrode (grande surface de contact solide/liquide) et de la pulsation de la phase liquide qui permet d'accroître les vitesses de transfert de matière à l'électrode. C'est donc en terme de productivité que ce réacteur offre un intérêt en électrosynthèse organique.

### Principe du réacteur E3P

Dans un réacteur électrochimique à électrode poreuse, la superposition d'une pulsation sinusoïdale à l'écoulement permanent de la solution électrolytique se traduit par une amélioration du transfert de matière électrode/solution pour un régime pulsatoire assurant l'inversion du sens de la vitesse d'écoulement [8]. En effet, si  $v_0$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) désigne la vitesse en régime permanent,  $a$  l'amplitude ( $\text{m}$ ) et  $\omega$  la pulsation ( $\omega$  ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) =  $2\pi f$ ), la vitesse instantanée du liquide  $v$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en fonction du temps  $t$  ( $\text{s}$ ) a pour expression :

$$v(t) = v_0 + a\omega \sin \omega t$$

L'écoulement peut changer de direction en cours de période et l'inversion se produit lorsque  $v(t) < 0$ , ce qui n'est réalisable que dans le cas où le produit  $a\omega$  est supérieur à  $v_0$ . Pour quantifier l'hydrodynamique en écoulement pulsé, on utilise généralement le nombre de Strouhal défini par :  $Sr = a\omega/v_0$ . Ce nombre adimensionnel mesure l'importance relative de la vitesse maximale créée par la pulsation par rapport à la vitesse moyenne  $v_0$ . Pour un régime avec inversion du sens de la vitesse d'écoulement ( $Sr > 1$ ), le réacteur peut très vite être assimilé à un réacteur parfaitement agité car l'inversion du flux liquide augmente le degré de mélangeage de la solution et supprime par conséquent tout gradient de concentration dans l'électrode.

### Applications en électrosynthèse organique

Le réacteur E3P a pu être adapté à l'électrosynthèse organique en remplaçant l'électrode granulaire par une électrode volumique de configuration axiale, constituée d'un empilement d'électrodes de métal déployé ou de mousse métallique. Ses performances en électrosynthèse ont été étudiées au Laboratoire de génie chimique à l'ENSIGC et récemment, quelques réactions ont été testées sur un réacteur pilote d'une capacité d'une vingtaine de litres dont le schéma est montré sur la figure 1 :

Dans la cas d'électrolyses en milieu diphasique, l'émulsion est générée grâce à une sonde ultrasonore de fréquence 20 kHz.

Des réactions très différentes ont été testées afin de mettre en évidence les effets de la pulsation sur le transfert

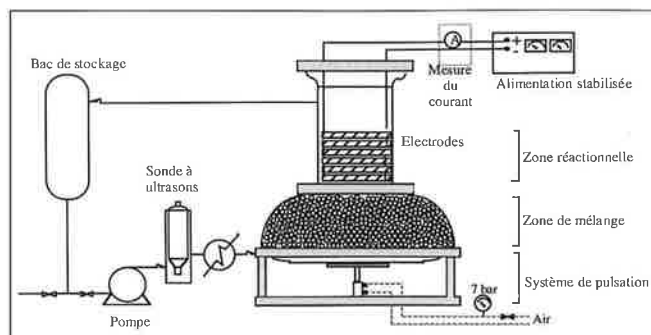


Figure 1 - Installation utilisée pour le réacteur E3P pilote.

de matière, la sélectivité des réactions [9, 10]. Le couplage électrooxydation-extraction s'est avéré efficace dans le cas de l'oxydation de l'alcool benzylique sur mousse de nickel puisque la pulsation permet d'accroître le transfert de l'alcool à l'électrode tout en favorisant son extraction en phase organique, empêchant son oxydation en acide [11].

En ce qui concerne l'électroréduction de l'acétophénone en pinacol, la pulsation joue son rôle en transfert de matière mais le réglage de la fréquence permet de plus de modifier la sélectivité [12]. Pour cette réaction, plusieurs systèmes électrolytiques ont été testés : en milieu homogène (solution aqueuse saturée d'acétophénone) ou diphasique (ternaire acétophénone/toluène : eau et binaire acétophénone : eau). La meilleure sélectivité en pinacol (1 électron transféré) est obtenue pour le système acétophénone : eau. La phase organique joue le rôle de réservoir en acétophénone, maintient la phase aqueuse saturée et assure l'extraction du pinacol produit. Une fréquence de pulsation maximale accroît la sélectivité en pinacol puisqu'elle permet de transférer rapidement les espèces intermédiaires avant réduction complète en alcool (2 électrons transférés).

Ces études ont montré que la pulsation exerçait une influence sur le transfert de matière mais aussi sur la chimio-sélectivité des réactions. Amplitude et fréquence jouent un rôle symétrique en ce qui concerne le transfert de matière mais différent au niveau de la sélectivité.

### Perspectives

Le domaine de prédilection de ce réacteur reste les électrolyses en milieu biphasique. En effet, la pulsation permet d'accroître les contacts triphasiques entre phase aqueuse, phase organique et électrode. La mise en œuvre de tels procédés en réacteur pulsé offre un avantage par rapport au réacteur de type filtre-pressé puisque la pulsation permet de s'affranchir des contraintes liées à la vitesse de circulation de l'émulsion dans le réacteur. De plus, le travail en milieu biphasique permet, dans certains cas, d'éviter l'utilisation de membranes et de réaliser in situ le couplage réaction électrochimique-extraction.

Des études concernant la réaction d'oxydation du cyclohexanol [13, 14] sont actuellement menées sur un réacteur pilote d'une capacité d'une trentaine de litres [15]. L'application de ces techniques à l'électrooxydation d'alcools primaires dans le but de synthétiser des esters symétriques constitue également une piste intéressante.

## Références

- [1] Lacoste G., Brevet européen 0 302 891, I.N.P. de Toulouse, 1991.
- [2] Molina C., Lacoste G., *Informations Chimie*, 1989, 308, p. 199.
- [3] Pouzet S., Le Bolay N. et Ricard A., *Electrochim. Acta*, 1993, 38, p. 217.
- [4] Pouzet S., Le Bolay N. et Ricard A., *Synthetic Metals*, 1993, 55, p. 1495.
- [5] Le Bolay N., Guillard J.-F. et Ricard A., *Chem. Eng. J.*, 1993, 53, p. 137.
- [6] Le Bolay N., Guillard J.-F. et Ricard A., *Can. J. Chem. Eng.*, 1994, 72, p. 137.
- [7] Rascol E., Le Bolay N. et Ricard A., *XI International Conference on Crystal Growth*, The Hague, 1995, p. 615 (communication).
- [8] Ratel A., Duverneuil P., Lacoste G., *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18, p. 394.
- [9] Belmant C., Thèse de l'institut National Polytechnique de Toulouse., 1993.
- [10] Cognet P., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1994.
- [11] Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *J. Appl. Electrochem.*, 1996, 26, p. 631.
- [12] Belmant C., Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, 28, p. 185.
- [13] Belmant C., Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1997, 134, p. 159.
- [14] Roquero P., Ghanem-Lakhal A., Cognet P., Lacoste G., Berlan J., Fabre P.-L., Duverneuil P., *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, p. 1847.
- [15] Roquero P., Cognet P., Duverneuil P., Lacoste G., Fabre P.-L., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, sous presse.

## Les membranes échangeuses d'ions. Application aux milieux organiques

Claude Gavach, Christophe Innocent

### Introduction

D'une manière très générale, on peut définir un matériau échangeur d'ions comme une phase solide ou liquide contenant un ion mobile et qui, au contact d'une solution aqueuse électrolytique libère cet ion, lequel sera remplacé dans le matériau par un ion de même charge qui se trouvait initialement présent dans l'eau. Les résines échangeuses d'ions (REI) sont largement répandues en techniques séparatives. Elles permettent d'une part, de remplacer un cation ou un anion en solution aqueuse par un autre cation ou un autre anion ; d'autre part elles permettent aussi, par association de résines échangeuses de cations et de résines échangeuses d'anions préalablement équilibrée avec des protons ou des ions  $\text{OH}^-$ , de déminéraliser une solution c'est-à-dire d'en éliminer totalement les sels minéraux. L'utilisation grand public de l'échange d'ions sur résine est l'adoucissement des eaux qui substitue aux cations bivalents (calcium et magnésium) présents dans les eaux dures, l'ion sodium qui se trouvait initialement fixé dans la résine.

Cette propriété d'échange d'ions découle directement de la composition du matériau. Celui-ci est constitué de chaînes macromoléculaires sur lesquelles sont rigidement fixés des groupes ioniques appelés « sites échangeurs d'ions » qui pour les échangeurs de cations sont des groupes ionisés chargés négativement et qui pour les échangeurs d'anions sont des groupes ionisés chargés positivement. Ces groupements demeurent localisés au sein de la résine. Leur charge est compensée par celle des ions mobiles échangeables appelés contre-ions. L'échange d'ions avec résine est une réaction entre deux phases (système diphasique) : la solution aqueuse et la résine.

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont composées du même matériau que les REI.

Les membranes échangeuses de cations (MEC) sont également appelées membranes perméables aux cations et les membranes échangeuses d'anions (MEA), membranes perméables aux anions. A la différence de l'échange d'ions, le transport ionique à travers les MEI intervient dans un système triphasique composé de deux solutions aqueuses électrolytiques séparées par la membrane.

Pour la plupart des utilisations de ces membranes échangeuses d'ions, la propriété de base est le transport sélectif d'ions. Les MEI présentent une perméabilité sélective et se comportent comme des conducteurs qui ne laissent traverser que les ions d'un certain signe : les contre-ions et sont peu perméables ou totalement imperméables aux co-ions. On parle alors de perméabilité sélective des membranes échangeuses d'ions.

Cette propriété de transport sélectif est directement reliée à l'équilibre de distribution des co-ions et des contre-ions entre la solution aqueuse et le matériau échangeur d'ions, membrane ou résine. Lorsqu'une MEI ou une REI se trouvent au contact d'une solution aqueuse d'électrolyte, les deux phases se trouvent à l'équilibre thermodynamique, les ions de même signe que celui des groupes échangeurs d'ions, les co-ions, sont très minoritaires - voire totalement absents - à l'intérieur du matériau échangeur d'ions. C'est le principe d'exclusion de Donnan [1].

Ce phénomène se trouve illustré dans la figure 1.

Le domaine d'exclusion de Donnan est défini comme la plage des concentrations en électrolyte dans la solution externe pour laquelle la quantité de co-ions à l'intérieur de la membrane est négligeable par rapport à celle des contre-ions. Ce domaine d'exclusion de Donnan peut s'étendre jusqu'à une concentration externe en électrolyte de 0,5 mole/litre.

Au delà de ce domaine, les co-ions se trouvent présents dans l'échangeur d'ions accompagné des contre-ions. Ce