

Potentialités en électrosynthèse organique du réacteur de Grignard électrochimique

Muriel Mestre, Jean-François Fauvarque, Hatem Marzouk

1. Introduction

En 1984, Électricité de France (EDF) avait demandé aux « Laboratoires de Marcoussis », centre de recherches de la Compagnie Générale d'Electricité, devenu depuis Alcatel Alsthom Recherche, de mettre au point un nouveau réacteur d'électrosynthèse organique. Les Laboratoires de Marcoussis avaient acquis une solide expérience en génie des procédés électrochimiques en concevant et en faisant fonctionner un réacteur pilote de 30 kW d'électrolyse de l'eau, selon un procédé économique en réacteur filtre-pressé sous pression. Il s'est rapidement avéré que le réacteur filtre-pressé, bien que classique et répandu, n'était pas une solution fonctionnelle, ni économique, pour traiter les problèmes de l'électrosynthèse organique. En effet, les distances entre électrodes, quoique réduites au minimum, sont relativement grandes et induisent des chutes ohmiques importantes. Ces chutes ohmiques entraînent, par effet Joule, une création de chaleur qui doit être évacuée. Cela n'est commode qu'en faisant circuler les solutions traitées dans des échangeurs de chaleur. Un tel système interdit, en pratique, l'utilisation de milieux hétérogènes, et donc limite le nombre des applications possibles. De plus, l'expérience acquise sur les unités industrielles en fonctionnement (électrosynthèse de l'adiponitrile) montre que le montage des réacteurs filtre-pressé est une opération délicate, en raison des risques de fuite aux joints, qui prend du temps et qui doit être effectuée le moins souvent possible. Pour cette raison, les unités ne sont pas modifiables, mais sont adaptées et optimisées pour une production définie. Or, nous souhaitons un réacteur économique et versatile. Pour cela, nous avons choisi de transposer le réacteur de Grignard, très répandu dans les unités de chimie fine, à la synthèse électrochimique.

2. Description du réacteur

La clé de l'opération réside dans l'adaptation des électrodes au réacteur. Pour limiter les chutes ohmiques, il faut rapprocher les électrodes au maximum, comme dans un générateur électrochimique, en les plaçant de part et d'autre d'un séparateur (ou d'une membrane) isolant électronique, chargé d'assurer le passage des ions entre les électrodes (figure 1). Pour éviter des accumulations de matières entre ces trois éléments, les électrodes sont élaborées sous forme poreuse, donc perméables aux ions, aux réactifs et aux produits.

La géométrie du réacteur de Grignard suggère alors de réaliser le montage des électrodes de façon concentrique

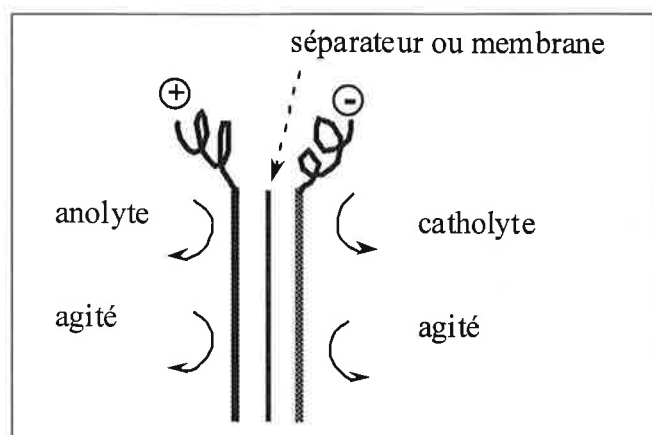


Figure 1 - Limitation des chutes ohmiques.

autour de l'axe d'agitateur du réacteur (figure 2). Les électrodes sont, par exemple, fixées au couvercle du réacteur par leurs amenées de courant. Si les compartiments anodique et cathodique doivent être séparés, il est possible de placer un fond plein dans le bas des électrodes et de faire passer l'arbre d'agitateur par un puits central. Les réacteurs industriels sont souvent munis d'une double-enveloppe permettant un contrôle thermique du milieu réactionnel. La faible chute ohmique entre les électrodes rendra en général superflu tout autre moyen de contrôle thermique.

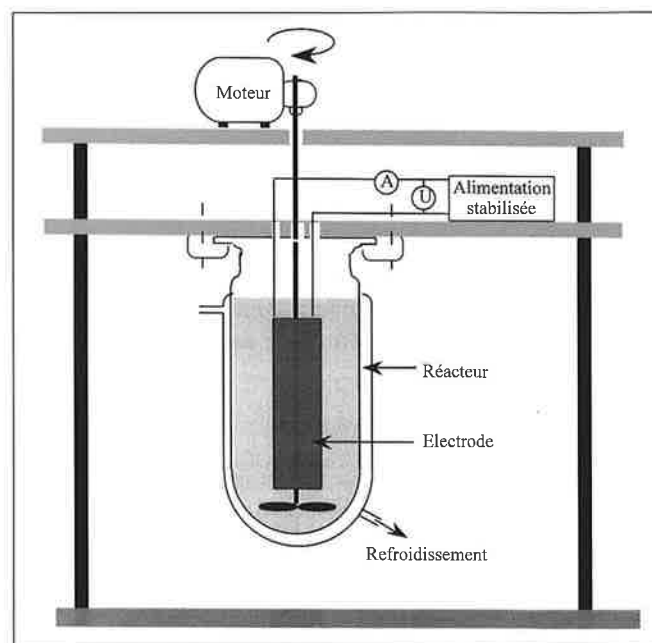


Figure 2 - Électrosynthèse organique - schéma de l'installation.

Selon une réalisation pratique décrite dans le brevet initial [1], les électrodes fabriquées en métal déployé sont plaquées contre chacune des faces du séparateur. La *figure 3* présente un tel système d'électrodes, constitué par les éléments suivants : un déployé métallique avec sa patte d'amenée de courant, un tissu de carbone, un séparateur, un tissu de carbone, un déployé métallique avec sa patte d'amenée de courant. Dans ce système, les déployés métalliques sont des collecteurs de courant pour les électrodes, constituées de tissu de carbone, percolantes et de grande surface spécifique. Le déployé peut aussi être utilisé seul, ou au contact d'une « électrode » dispersée consistant en une poudre de matériau conducteur maintenu en suspension par agitation. Un réacteur pilote de 20 litres (15 litres utiles) a été monté en 1986 [2-3], tandis qu'EDF a installé, en 1996, un premier atelier industriel d'une capacité utile de 1 200 litres [4]. Cependant, des versions de laboratoire sont faciles à réaliser à l'échelle 250 cm³, 1 litre ou 2 litres, en utilisant des matériels commerciaux.

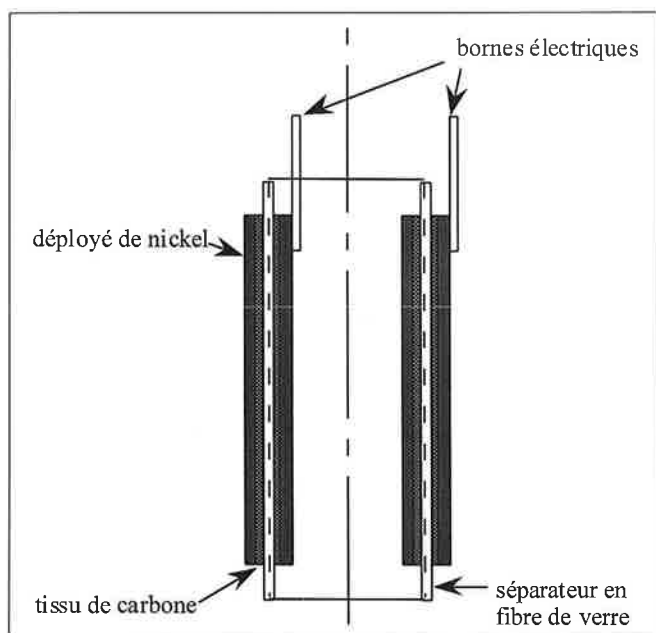
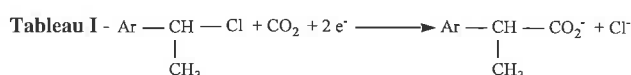


Figure 3 - Schéma du système d'électrodes - électrolyse en compartiment unique.

Les avantages principaux de ce réacteur ainsi conçu résident dans le fait de pouvoir utiliser des systèmes hétérogènes, en introduisant des réactifs liquides, gazeux ou solides selon les méthodes habituelles des chimistes, en formant éventuellement des produits solides ou gazeux, ainsi qu'en utilisant des sites réactionnels dispersés : catalyseurs hétérogènes, médiateurs électrochimiques insolubles en suspension, électrodes dispersées. Les exemples qui suivent permettront de juger de la versatilité du réacteur électrochimique de Grignard. Le premier exemple décrit une réaction en milieu organique. Le deuxième traite d'un essai de transformation d'un réactif peu soluble en milieu aqueux. Le troisième s'intéresse à une réaction en milieu liquide polyphasique. L'article « Électrosynthèse industrielle d'un composé insoluble » traite de la formation d'un produit insoluble acide en phase aqueuse. Les suivants montrent l'utilisation « d'électrodes » dispersées.

3. Exemple d'utilisation en milieu organique : électrosynthèse d'acides aryl-2 propioniques

Cette première réaction est une transposition, dans des conditions pré-industrielles, d'une réaction de laboratoire décrite en compartiments séparés [5-6] dont quelques résultats sont rappelés dans le *tableau I*.



Ar	Temps (h)	Quantité d'électricité (F)	Taux de conversion (%)	Rendement chimique (%)	Rendement faradique (%)
Phényle	12	2	100	89	89
Méthoxy naphyle	9	2,01	100	81	79
Isobutyle-4 phényle	9	2,03	100	80	79
Phénoxy-3 phényle	6	2,4	89	76	57

La réaction décrite s'effectue en solvant organique aprotique (THF - HMPT) rendu conducteur par addition d'un peu de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (0,1 M); elle utilise un catalyseur, le complexe NiCl₂[dppp] (dppp = bis (diphénylphosphino) propane-1,3) et met en jeu un gaz, le gaz carbonique. Dans l'autre compartiment, l'oxalate de lithium, sous forme d'un solide en suspension, est oxydé à l'anode. Les électrolyses sont conduites à 0 °C sur électrodes de carbone de 20 cm², pour un volume réactionnel de 70 cm³ contenant 10 mmoles de réactif à traiter. Les rendements faradique et chimique sont excellents en compartiments séparés, en conduisant la réaction à potentiel cathodique contrôlé (- 2,6 volts par rapport à Ag/Ag⁺).

Une telle réaction n'a de chance d'être transposée en atelier industriel que s'il est possible de démontrer qu'elle peut se faire dans des conditions plus simples : compartiment unique, et conduite sous intensité contrôlée. Pour ce type de réaction, notre électrolyseur présente l'avantage de permettre l'utilisation d'un milieu hétérogène et évite l'utilisation de pompes de circulation d'utilisation mal commode. La mise au point de la réaction en réacteur de Grignard de 250 cm³, puis celle en un litre sont décrites dans la référence [3]. Nous reprendrons ici les résultats des essais en réacteur de 15 litres utiles.

L'électrolyseur est un réacteur commercial de 20 litres en verre à double paroi. Le schéma de l'installation est représenté sur la *figure 2*. Le couvercle est en acier inox revêtu de PVDF. Il comporte des traversées étanches pour les arrivées de courant constituées par des tiges filetées qui servent de fixation mécanique au système d'électrodes. Le couvercle comporte, en outre, un trou central pour le passage de l'arbre d'agitation, ainsi que différents orifices pour l'introduction de matières, pour le passage du tube d'alimentation en CO₂ et pour celui du thermocouple.

Les électrodes, dont le schéma est présenté sur la *figure 3*, ont été fabriquées selon le procédé suivant :

– façonnage de deux cylindres de diamètre différent en déployé de nickel. Ces deux cylindres servent de grille de répartition de courant à l'anode et à la cathode,

– découpe et assemblage d'une pièce de tissu rectangulaire de tissu de graphite, d'un morceau rectangulaire de séparateur en fibre de verre et d'une autre pièce rectangulaire de tissu de graphite,

– enroulement de l'assemblage ci-dessus (tissu, séparateur, tissu) autour du cylindre intérieur,

– introduction de l'enroulement obtenu dans le cylindre extérieur en déployé de nickel,

– étirement du déployé extérieur jusqu'à sa déformation plastique : celui-ci vient se plaquer sur l'assemblage intérieur; on a alors un ensemble rigide et solidaire.

— Les dimensions intérieures du système d'électrodes sont de 300 mm pour la hauteur et de 125 mm pour le diamètre. Les surfaces utiles apparentes sont de 1178 cm² pour la surface intérieure, 1300 cm² pour l'extérieure, avec un volume utile de 15 litres. Une turbine ouverte à trois pales incurvées permet l'agitation du milieu réactionnel. La température est maintenue constante par un groupe réfrigérant de 1 kW. L'alimentation électrique est assurée par une alimentation stabilisée permettant de fournir un courant constant compris entre 0 et 100 A pour une tension maximum de 40 V. L'ensemble constitue un véritable pilote préindustriel.

Trois essais ont été conduits dans ce réacteur :

– une électrosynthèse du fénoprofène [acide α -dl-(phénoxy-3 phényl)-2 propionique] en milieu THF - HMPT, avec oxydation anodique d'une suspension d'oxalate de lithium,

– une électrosynthèse d'acide phényl propionique en milieu TMU, avec anode soluble en déployé de zinc,

– une électrosynthèse du fénoprofène en milieu TMU, avec anode soluble en déployé de zinc.

Le **premier essai** a été réalisé avec les quantités de matière suivantes :

– précurseur du fénoprofène	1 477	g
– oxalate de lithium	838	g
– THF	10	L
– HMPT	5	L
– tétrafluoroborate de tétrabutylammonium	247	g
– Ni Cl ₂ bis (diphénylphosphino)		
– 1,3 propane	68,5	g
– cyclooctadiène	15,6	cm ³

Au cours de cet essai, l'intensité a été portée progressivement de 7,5 à 40 A. Plusieurs augmentations de tension se sont produites dues à un bouchage des électrodes par la poudre d'oxalate de lithium, nécessitant un arrêt de l'opération pour nettoyer les électrodes. Au total, la réaction a été conduite jusqu'à 1 467 825 coulombs, soit 120 % de la quantité théorique d'électricité. Le dosage par HPLC a montré que 65 % du chlorure de départ ont été transformés en acide, ce qui est très correct.

Le **deuxième essai** avait pour objet de démontrer la possibilité d'utiliser la tétraméthylurée (TMU), solvant réputé moins dangereux en milieu industriel que le mélange THF/HMPT. Pour éviter les problèmes de bouchages des pores d'électrodes, une anode soluble en déployé de zinc a été montée sur le système d'électrodes. L'essai a dû être interrompu rapidement à cause d'une panne du système de réfrigération et de l'apparition de courts-circuits dans le système d'électrodes. Néanmoins, il a pu être montré que la tension se stabilisait entre 16 et 17 volts sous 40 ampères.

Le **troisième essai** reprend les conditions du deuxième essai, mais cette fois pour la synthèse effective du fénoprofène, avec les quantités de matières suivantes :

– précurseur du fénoprofène	1 477	g
– déployé de zinc	620	g
– tétraméthylurée	13	L
– tétrafluoroborate de tétrabutylammonium	195	g
– Ni Cl ₂ bis (diphénylphosphino)		
– 1,3 propane	68,6	g
– cyclooctadiène	15,6	cm ³

L'essai a été effectué sous une intensité comprise entre 10 et 20 A, la tension aux bornes restant inférieure à 12 volts. La température a été maintenue facilement entre 0 °C et 10 °C. L'essai a été arrêté après passage de 63 % de la quantité théorique d'électricité. 45 % du chlorure initialement présent ont été transformés en fénoprofène.

Conclusions

Ces essais démontrent qu'il est possible de transformer un réacteur de « Grignard » de taille respectable (20 litres) en réacteur d'électrosynthèse organique. Notre système d'électrodes permet de conduire une réaction en milieu organique très peu conducteur, sans être pénalisé par une tension trop forte, ni être obligé d'utiliser un système de circulation extérieure du milieu réactionnel pour son refroidissement. Il est possible d'effectuer l'électrolyse en compartiment unique, en milieu hétérogène (gaz + liquide + solide), en présence de catalyseurs ou en utilisant éventuellement une anode soluble, pour obtenir des produits de haute valeur ajoutée avec des rendements chimiques et faradiques corrects.

L'extrapolation en réacteur de plus grande taille est certainement possible, cependant, elle nécessitera, évidemment, des études complémentaires, en particulier celles concernant l'influence de l'agitation qui devient très importante pour le rendement faradique lorsque le rapport surface / volume diminue. Des essais préliminaires nous ont en effet montré que ce rendement pouvait être sensiblement amélioré grâce à la présence de dispositifs promoteurs de turbulence.

4. Mise en œuvre d'un réactif peu soluble : réduction du téréphtalate de méthyle en hydroxyméthyl-4 benzoate de méthyle

Pour démontrer la versatilité de ce système, nous avons étudié, en réacteur de 1 litre, l'optimisation d'une réaction très différente des précédentes. Il s'agit d'une réduction électrochimique *en compartiments séparés* d'une fonction ester difficilement réductible. Le produit de départ est très courant : le téréphtalate de méthyle est en effet le produit de base des fibres polyester. Le produit de monoréduction d'une des deux fonctions ester en fonction alcool, l'hydroxyméthyl-4 benzoate de méthyle (HMBM) est un produit difficile d'accès par les méthodes chimiques habituelles; il est utilisable comme monomère ou co-monomère dans la préparation des fibres polyester à propriétés améliorées [7]. La préparation électrochimique du HMBM par

réduction du téréphtalate de méthyle en compartiments séparés a été décrite dans un article de Horner [8] avec un rendement de 81% : le catholyte est une solution dans l'alcool de téréphtalate de méthyle en présence d'acide acétique, milieu dans lequel le monoalcool HMBM est soluble, tandis que l'anolyte est une solution hydro-alcoolique d'acide sulfurique.

Nous avons repris le procédé Hoechst sans beaucoup de modifications. Cependant, notre système de réacteur nous a permis d'utiliser une suspension de téréphtalate de méthyle en milieu alcoolique à 20 °C (figure 4) au lieu d'une solution, donc de gagner potentiellement sur les volumes des conteneurs. Le séparateur est remplacé par une membrane de Nafion 117 thermosoudée selon une génératrice du cylindre. L'étanchéité entre les deux compartiments est réalisée par un fond en Téflon. L'agitation est assurée à l'anode par le dégagement d'oxygène et par un barreau magnétique du côté cathodique.

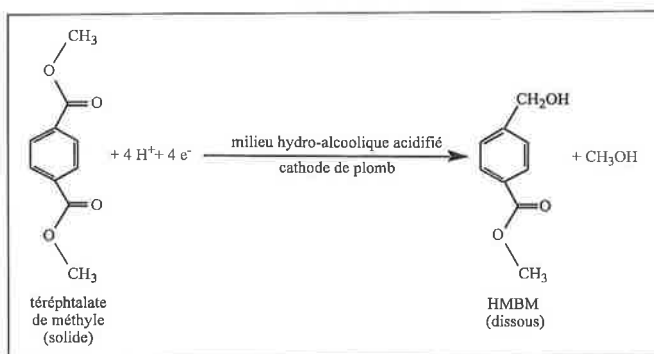


Figure 4 - Électrosynthèse de l'hydroxyméthyl-4 benzoate de méthyle,

Des essais préliminaires ont été effectués en réacteur de 100 cm³ utiles. Un déposé de plomb constitue la cathode et le compartiment cathodique contient 4,86 g de téréphtalate de méthyle en suspension dans un mélange d'éthanol (100 cm³), d'acide acétique (4 cm³) et de sel de fond, tandis que l'éthanol et l'acide sulfurique dilué composent l'anolyte. L'électrolyse menée sous 1,5 A, à température contrôlée 20 °C, pendant 5 h a permis d'obtenir un rendement chimique de 92,4 % (par dosage HPLC), aux dépens toutefois du rendement faradique (11,2 F/mole, au lieu de 4 théoriques), ces rendements étant légèrement meilleurs que ceux annoncés dans l'article allemand [8].

L'extrapolation en réacteur de 1 litre a donné de bons résultats :

- catholyte : éthanol 800 cm³, acide acétique 32 cm³, téréphtalate de méthyle 39 g,
- anolyte : éthanol, acide sulfurique 0,4 N : 230 cm³,
- conditions de travail : intensité de 5 A pendant 2 h 30 pour une tension inférieure à 4 V, puis 10 A pendant 5 h avec une tension croissant de 4,5 à 6 volts,
- quantité totale d'électricité : 216 000 C, soit 11,2 F/mole,
- rendement chimique final : 90 % (HPLC).

Par la suite, les essais ont montré que la réaction pouvait également être effectuée en compartiment unique, l'alcool formé ne s'oxydant pas dans les conditions d'électrolyse. Les essais ont été poursuivis en réacteur de 15 litres avec des résultats très satisfaisants :

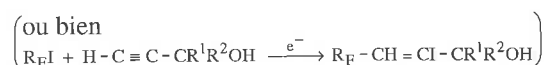
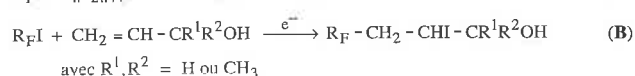
- anode : titane platiné déployé (Degussa), diamètre extérieur : 110 mm, hauteur 300 mm, associé à un tissu de graphite (Carbone Lorraine) ;
- cathode : déposé de plomb, diamètre extérieur 115 mm, hauteur 300 mm ;
- séparateur : grille de polypropylène ;
- électrolyte : 16 L de solution hydro-alcoolique contenant 263 g de chlorure de tétraméthylammonium et acidifiée par 44 cm³ d'acide sulfurique.

La réaction a porté sur 3 moles de téréphtalate de méthyle (583 g) et a été conduite à 40 °C sous 50 A pendant 18 h (densité de courant apparente 138 mA/cm²), engendrant une variation de la tension aux bornes comprise entre 10,5 et 11,5 volts. Deux essais successifs ont abouti respectivement à des taux de diester transformé de 99,4 et 98,5 %, pour des rendements en monoalcool de 90,2 et 98,4 %.

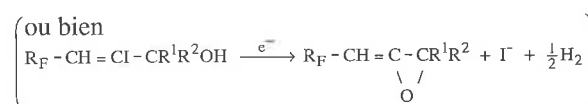
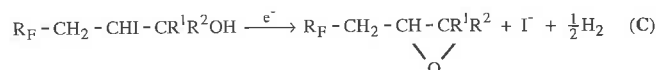
Ces résultats montrent que ce type de réacteur peut être utilisé de façon très efficace pour transformer des réactifs peu solubles et maintenus en suspension.

5. Mise en œuvre de deux liquides non miscibles : synthèse de produits organiques perfluorés

La réaction concerne l'addition d'iodures de perfluoroalcane sur des alcènes et des alcynols légers :



Cette réaction peut être initiée par voie électrochimique, comme l'a montré l'équipe de Commeyras [9-10]. Le mécanisme est radicalaire et fait appel à la génération électrochimique par réduction de radicaux R_F^\bullet [11]. L'iodure formé est transformé partiellement en époxyde par la base générée à la cathode :



Nous décrivons une expérience type réalisée avec le butyne-3 méthyl-2 ol-2, $H - C \equiv C - CMe_2 - OH$. Les expériences ont été conduites en réacteur de 1,5 litre, en compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations. Les électrodes en tissu de carbone sont disposées de part et d'autre de la membrane échangeuse d'ions. L'arrivée de courant est assurée par une grille de nickel qui enserre le tissu de carbone au-dessus du niveau de l'électrolyte. Le compartiment externe contient le catholyte composé par le mélange d'alcool insaturé et d'iodure de perfluoroalcane. Il est rendu conducteur par l'ajout d'une quantité relativement faible de solution aqueuse de carbonate de sodium (10 % en volume) à 40 g/L. Un agitateur à palettes met le catholyte

sous forme d'émulsion dont la phase continue est la phase aqueuse. L'anolyte est une solution aqueuse de carbonate de sodium. Au cours de l'électrolyse, les ions Na^+ migrent vers le compartiment cathodique à travers la membrane et les ions carbonate se déchargent à l'anode pour produire du gaz carbonique. La quantité de carbonate de sodium doit donc correspondre à la quantité de faradays qu'il est prévu d'utiliser. L'ensemble, comportant le compartiment central et les électrodes, est d'abord plongé dans la solution aqueuse de carbonate de sodium pour permettre une bonne imprégnation de la membrane et des électrodes. Puis le compartiment cathodique est rempli par la solution suivante :

- 300 cm^3 de $\text{n-C}_4\text{F}_9\text{I}$ (600 g) soit 1,73 mole
- 330 cm^3 de méthyl-2 butynol (286 g) soit 3,40 moles
- 70 cm^3 de solution de carbonate de sodium à 40 %

L'expérience est conduite en mode intensiostatique sous 6 ampères. La réaction est suivie en analysant des prélèvements, effectués en cours d'électrolyse, par résonance magnétique nucléaire du fluor. En fin d'expérience, la phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Le butynol en excès, suffisamment soluble, est ainsi éliminé. La proportion des produits A, B et C dans le mélange dépend alors de la durée d'électrolyse (tableau II).

Tableau II - Addition electrocatalytique d'iodure de perfluoroalcane sur un alcool insaturé.

Durée (h)	Tension (V)	pH catholyte	pH anolyte	Température (°C)	Rendement faradique (%)	B + C (%)
0	7	11	11	20	-	-
0,5	5,5	13	10,5	31	200	13
1,1	5,5	14	10	45	250	36
2	5,7	14	9	53	192	51
3	6,8	14	9	23	167	65
4	7	14	9	54	145	74
8	-	14	9	55	87	90

Les proportions respectives entre les produits B et C dépendent essentiellement de la valeur du courant. Le produit B est obtenu par une réaction catalytique par rapport à la quantité d'électricité, il se forme préférentiellement à courant faible. La formation du produit C nécessite une quantité stœchiométrique d'électricité, il est obtenu plus rapidement à courant fort. Après huit heures sous 6 ampères, le produit final est l'époxyde presque pur. Une expérience similaire d'addition de $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ (1,5 mole, 819 g) sur le même butynol conduit, après 24 h d'électrolyse sous 1 ampère, à un rendement chimique de 87 % de produit d'addition B (1,3 mole, 822 g) et à 5 % d'époxyde C (0,07 mole, 34,5 g).

Dans ces essais, aussi bien les réactifs que le produit de réaction étaient insolubles ou peu solubles dans l'eau. Notons, à cette occasion, qu'il a été possible de préparer, par électrosynthèse, plus de 800 g de produit dans un réacteur de 1,5 litre en une seule opération. Cet exemple démontre la grande productivité volumique accessible en électrosynthèse.

6. Utilisation d'électrodes dispersées

6.1. Intérêt potentiel des électrodes dispersées

Il est, en général, envisageable de conserver constante la densité de courant aux électrodes. L'intensité volumique décroît donc quand la taille du réacteur augmente. Ceci n'est plus vrai avec des électrodes volumiques. Bien sûr, il est possible d'installer à l'intérieur du réacteur de Grignard des électrodes percolantes fixes, en feutre de carbone ou en mousse de nickel, par exemple. Mais le principal avantage du réacteur est perdu : la possibilité d'utiliser des suspensions solides. Il nous a paru plus judicieux de recourir aux électrodes en suspension. Le concept du réacteur est inchangé. Dans le compartiment de travail, l'électrode est constituée par une suspension de matériau conducteur électronique. Le collecteur de courant cylindrique en métal déployé reste en place. Sous l'effet de l'agitation, la particule d'électrode vient frapper le collecteur de courant et acquiert son potentiel. La réaction électrochimique peut ensuite se produire n'importe où dans le réacteur. La particule se recharge électriquement lors des chocs avec les particules voisines ou avec le collecteur de courant. La surface « volumique » de l'électrode ne dépend plus que de la masse et de la granulométrie des particules. A granulométrie fixe, elle s'extrapole comme le volume du réacteur.

Ce concept présente d'autres avantages. Des électrodes de grandes surfaces spécifiques peuvent être envisagées pour des réactions électrochimiques « lentes ». L'électrode peut être douée de propriétés électrocatalytiques spécifiques. En oxydation, les réactions d'électrosynthèse organique sont parfois perturbées par la formation de « goudrons » qui passivent les électrodes. Les chocs répétés entre grains d'électrode ou entre grains et collecteur peuvent désagréger cette couche de passivation et réactiver l'électrode. Bien que l'utilisation d'électrodes en suspension puisse être aussi efficace en réduction, hydrogénation catalytique par exemple, nous ne présenterons ici que quelques résultats obtenus, au CNAM, en oxydation.

6.2. Déshydrogénation catalytique de l'acide lactique en acide pyruvique

L'acide lactique $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ est un produit bon marché. L'acide pyruvique $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$ est plus coûteux, et n'est produit, industriellement, que par décomposition thermique de l'acide tartrique. L'oxydation directe de l'acide lactique en acide pyruvique est inefficace ou trop onéreuse. L'oxydation électrochimique à une électrode de NiOOH ne peut se faire qu'en milieu basique. Or à $\text{pH} > 11$, l'acide pyruvique s'énolise et se détruit par auto condensation. Il faut pouvoir conduire la réaction en milieu peu basique. Nous avons examiné la possibilité de conduire la réaction par déshydrogénation oxydante sur charbon platiné. Un travail préliminaire [12] a montré que l'acide lactique pouvait être déshydrogéné, à un potentiel adapté, sur une électrode de platine dont la surface a été modifiée par des « ad-atomes » de plomb. Le potentiel doit être maintenu inférieur à celui du dégagement d'oxygène qui inhibe complètement la réaction de déshydrogénation.

Les réactions sont réalisées dans un réacteur de type Grignard, de volume total 350 cm³, à compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations (Ionac MC 3470). Le compartiment anodique est externe [13]. Les électrodes, en titane platiné déployé, sont disposées de façon concentrique de part et d'autre du séparateur, lui-même cylindrique. Le collecteur anodique présente une surface de 96 cm². Une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium sert d'électrode de référence.

L'anolyte est constitué d'acide lactique dissous dans 220 cm³ de tampon pyrophosphate de potassium ajusté à pH 11. Le catalyseur (1,5 g de charbon platiné à 10 % Strem) et le cocatalyseur (0,036 g de nitrate de plomb), mis en suspension dans de l'eau distillée, sont désoxygénés et chauffés pendant 1 h à 45 °C. On ajoute alors la solution de lactate. L'électrolyse est conduite à potentiel contrôlé de -0,85 V/ECS à 45 °C. La concentration en acide lactique peut être suivie par RMN, celle en acide pyruvique par dosage polarographique. Le courant, relativement élevé au début de la réaction, décroît de façon exponentielle jusqu'à une valeur relativement faible et constante au bout de deux à trois heures. Les rendements faradiques sont bons, mais il n'est possible d'obtenir un taux de transformation élevé qu'à faible concentration en lactate, car le pyruvate formé désactive le catalyseur. A 0,1 M en lactate, le courant initial, 470 mA, tombe à 85 mA au bout de 3 heures. La quantité de pyruvate formée est de 75 %, avec un rendement faradique de 98 %. A 0,5 M, le courant est initialement de 1,2 A, puis chute rapidement à 300 mA en trois heures. La quantité d'acide pyruvique formée est de 56 %, avec un rendement faradique voisin de 100 %. Elle n'évolue plus ensuite. Nous avons vérifié que l'addition préalable de pyruvate au milieu d'électrolyse ralentissait considérablement la réaction électrochimique. Le procédé ne pourrait être transposé industriellement qu'en disposant d'un moyen d'élimination en continu du pyruvate formé. Cependant, cet exemple montre que des courants importants (> 1 A) peuvent être obtenus avec une faible quantité d'électrode dispersée (1,5 g) qui sert à la fois d'électrode et de catalyseur pour une réaction connue pour être relativement lente.

6.3. Oxydation électroenzymatique du glucose en acide gluconique

L'acide gluconique est un produit industriel, généralement obtenu par fermentation à partir du glucose. Le glucose est transformé en δ -gluconolactone par l'enzyme glucose oxydase (GOD). En milieu aqueux, la δ -gluconolactone s'hydrolyse immédiatement en acide gluconique.

Le cofacteur naturel de l'enzyme est l'oxygène qui est réduit en eau oxygénée. C. Bourdillon et coll. [14, 15] ont montré que l'eau oxygénée dégradait l'enzyme, mais que la benzoquinone (BQ) pouvait constituer un substitut efficace de l'oxygène et que son produit de réduction, l'hydroquinone (HQ), pouvait être facilement réoxydé en benzoquinone par voie électrochimique dans des conditions où l'enzyme peut fonctionner efficacement. Ceci a ouvert la voie à une méthode électroenzymatique d'oxydation du glucose en acide gluconique qui présente l'avantage d'être sélective :

dans un mélange, seul le glucose est oxydé. Un procédé efficace a pu être mis au point en réacteur filtre-pressé en faisant percoler la solution de glucose à travers un feutre de carbone sur lequel l'enzyme a été fixée [16].

Il nous a semblé cependant que la mise en œuvre en réacteur de Grignard était probablement plus simple [17-18]. Nous avons étudié la réaction sur une anode en titane platiné (86 cm²), d'abord avec l'enzyme libre en solution. Un potentiostat (Tacussel AL/PRT 10-20) permet d'imposer le potentiel de travail à l'anode et un millivoltmètre rend possible la vérification du potentiel appliqué à celle-ci. Le courant qui circule entre les électrodes est enregistré en continu et contrôlé par un milliampèremètre. La quantité d'électricité est comptabilisée par un intégrateur de courant (Electrofinish CAD 231).

Le volume total d'électrolyte est de 200 cm³ dont environ 20 cm³ tiennent lieu de catholyte. Toutes les expériences sont réalisées dans une solution tampon acétate de sodium 0,5 M de pH 6,8 correspondant au pH initial des expériences. L'oxydation anodique de l'hydroquinone génère des protons qui acidifient progressivement l'anolyte. Ceci nous oblige à réajuster régulièrement le pH à 5,5 (pH optimum de travail de l'enzyme) par ajouts de soude ou de bicarbonate de sodium. La majorité des essais ont été conduits à température contrôlée de 35 °C (± 2 °C). Sauf indications contraires, les concentrations initiales étudiées sont pour le glucose 0,3 ou 1 M et pour l'hydroquinone $5 \cdot 10^{-3}$ ou $5 \cdot 10^{-2}$ M. La masse de GOD (Sigma type II d'*Aspergillus niger*) est généralement de 2 mg/100 cm³ d'électrolyte.

Dans le milieu sans enzyme, composé de glucose et de tampon, nous mesurons le courant de fond, puis nous ajoutons la glucose oxydase et l'hydroquinone. Le courant augmente alors rapidement, puis décroît lentement au cours du temps. La valeur du courant maximum et du courant après une heure, ainsi que les taux de transformation sont considérés comme des indicateurs de l'efficacité du procédé. Les taux de transformation indiqués sont obtenus en faisant le rapport de la quantité d'électricité passée à 2 faradays par mole de glucose. La cohérence entre ce rapport et les concentrations dans l'anolyte a été vérifiée par dosage enzymatique.

Les expériences sont réalisées de la façon suivante :

- le glucose, dissous dans le tampon acétate, est versé dans le réacteur et le potentiel est imposé à 700 mV par rapport à l'électrode de référence ESS;
- le courant décroît et se stabilise aux environs de 10 mA ;
- la polarisation est interrompue et nous ajoutons l'hydroquinone et la GOD ;
- après 10 minutes sous agitation, nous imposons un potentiel de 100 mV/ESS qui correspond au potentiel de travail.

La figure 5 présente l'allure des courbes. Les courants les plus élevés au départ correspondent à l'oxydation de l'hydroquinone. Le courant se stabilise ensuite à une valeur contrôlée principalement par la cinétique enzymatique et la vitesse de réoxydation de l'hydroquinone. A la fin de la réaction, la variation du courant avec le temps semble contrôlée par la diffusion. Les résultats obtenus avec une solution de glucose 0,3 M sont rassemblés dans le tableau III.

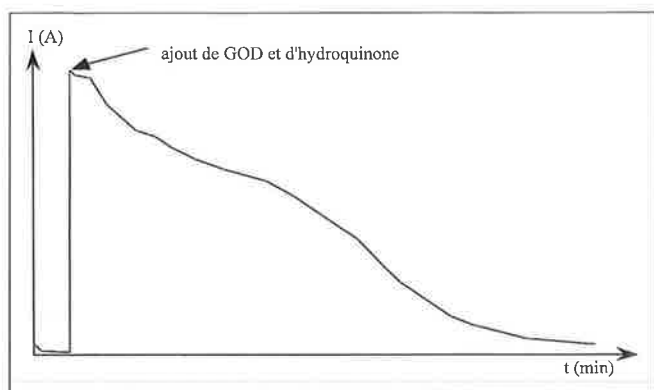


Figure 5 - Courbe typique présentant l'intensité du courant d'électrolyse en fonction du temps sur anode en titane platiné.

Tableau III - Résultats obtenus sur anode en titane platiné avec du glucose 0,3 M.

$[HQ]_{\text{initial}}$ (M)	i_{fond} (mA)*	i_{1min} (A)	i_{1h} (A)	m_{GOD} (mg/200 cm ³)	T_{3h30} (%)	T (%)
$5 \cdot 10^{-2}$	11,0	0,97	0,65	4,0	64,7	95,8 (6h)
$5 \cdot 10^{-2}$	11,0	1,30	1,00	3,9	95,9	108,5 (5h15)**
$5 \cdot 10^{-2}$	17,0	0,47	0,34	3,9	/	25,4 (2h20)
$5 \cdot 10^{-3}$	10,5	0,44	0,31	4,0	32,9	54,9 (6h30)

* i_{fond} obtenu à $E = 700$ mV/ESS.

** expérience conduite jusqu'à ce que le courant soit égal au courant résiduel.

T (%) rapport de la quantité d'électricité passée à 2 faradays par mole de glucose.

Ce tableau montre qu'il est possible d'obtenir une réaction complète en 6 heures, à condition d'utiliser une concentration suffisante en hydroquinone. Nous avons testé le réacteur avec des solutions concentrées en glucose. Il est possible de transformer complètement une solution concentrée (1 M) de glucose en acide gluconique. La réaction est toutefois plus lente qu'en solution plus diluée. La limitation de la vitesse de diffusion des réactifs vers l'électrode, liée à l'augmentation de la viscosité, et l'adsorption du glucose sur le platine sont peut-être à l'origine de ce phénomène.

Nous avons étudié différentes électrodes, notamment des électrodes en suspension (poudre de carbone platiné, polypyrrole...) en utilisant à chaque fois 1g de matériau. Le polypyrrole dopé p s'est révélé être la meilleure électrode en suspension. En effet, les meilleurs résultats, c'est-à-dire les vitesses de transformation du glucose les plus élevées, sont toujours obtenues avec le polypyrrole et ce, quelles que soient les concentrations en glucose et en hydroquinone. Ceci est lié au fait que la réaction est conduite à un potentiel où le polypyrrole reste « dopé », donc bon conducteur. Le polypyrrole reste chargé et actif entre deux contacts avec le collecteur pendant lesquels il se recharge. En outre, la glucose oxydase s'adsorbe très fortement sur le polypyrrole dopé. Quand la molécule d'hydroquinone est oxydée, elle trouve à proximité une molécule d'enzyme prête à l'utiliser. Une anode de polypyrrole en suspension permet d'atteindre des vitesses moyennes de transformation 1,5 à 2 fois plus grandes que sur titane platiné. La réaction peut également être conduite sur

des solutions concentrées en glucose (180 g.L⁻¹) avec un taux de transformation supérieur à 80 % après 6 heures d'expérience, soit une vitesse moyenne de production d'acide gluconique de 26 g.L⁻¹.h⁻¹. Par contre, la poudre de carbone en suspension n'apporte vraiment d'amélioration que pour le couple glucose 0,3 M et hydroquinone $5 \cdot 10^{-2}$ M (figure 6).

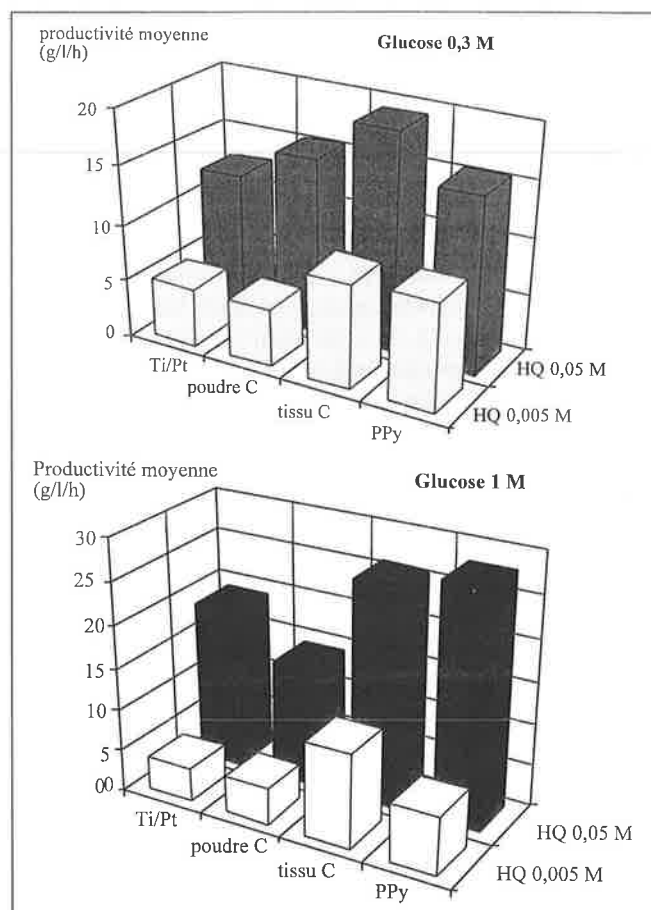


Figure 6 - Comparaison entre les matériaux d'anode employé pour l'oxydation électroenzymatique du glucose ($v_a + v_c = 200$ cm³ d'acétate de sodium 0,5 M ; 4 mg GOD ; $5 \cdot 10^{-2}$ ou $5 \cdot 10^{-3}$ M d'hydroquinone ; $pH_{\text{travail}} = 5,5$; $\Theta_{\text{travail}} = 35$ °C ; collecteur en titane platiné ; potentiel imposé = 100 mV/ESS).

Nous avons également étudié l'influence de la masse de GOD utilisée pour la réaction enzymatique. L'emploi de 4 mg de GOD conduit aux meilleurs résultats sur anode en titane platiné. Pour les anodes constituées de carbone (tissu ou poudre), 2 mg fournissent de meilleurs taux de transformation au bout d'un temps donné.

Nous avons essayé de fixer la GOD sur différents supports : silice, carbone en tissu ou en suspension, polypyrrole dopé p. La fixation d'enzyme présente différents intérêts, notamment au niveau économique, car elle permet sa réutilisation. Le PPy s'est révélé être un bon support pour la fixation de la GOD, que ce soit par emprisonnement ou par adsorption. De plus, ceci nous a permis d'utiliser plusieurs fois cette GOD fixée tout en obtenant des taux de transformation élevés, et ceci pendant une dizaine de jours. Nous avons ainsi pu produire 10,6 grammes d'acide gluconique par milligramme d'enzyme fixée, en 8 opérations successives et pour 200 cm³ de solution. L'avantage du procédé est

qu'une anode dispersée est facilement séparée du milieu de synthèse par filtration. Entre deux opérations, la poudre de polypyrrole contenant la GOD est conservée au réfrigérateur; cependant, aucune précaution particulière n'a été prise pour optimiser la conservation de la GOD. La chute des taux de transformations au bout de 10 opérations est bien due à sa désactivation, il suffit de rajouter de la GOD au milieu pour revenir aux meilleurs résultats.

Le mode opératoire d'immobilisation de la GOD par emprisonnement sur le polypyrrole est le suivant : 15 mg de GOD, dissous dans 5 cm³ d'acétate de soude 0,5 M de pH 5,5, sont ajoutés à 1 g de PPY, puis le pyrrole (0,5 g) est introduit, enfin 200 cm³ de tampon acétate sont additionnés; le mélange est porté à $E = 850$ mV/ESS (2 h 30) pour polymériser le pyrrole, puis il est filtré et rincé avec CH₃COONa pH 5,5. La figure 7 rend compte du taux de transformation du glucose 0,3M au bout de 6h30 d'électrolyse à potentiel contrôlé (100 mV/ESS) pour une série d'expériences conduites avec le même polypyrrole-GOD réutilisé à différents jours d'intervalle.

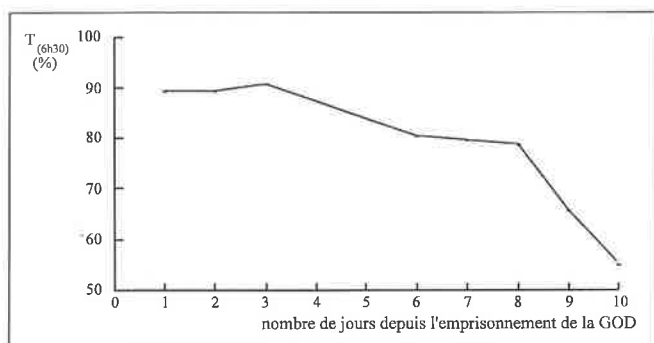


Figure 7 - Taux de transformation du glucose 0,3 M sur anode en suspension de polypyrrole emprisonnant 15 mg de GOD (collecteur en titane platiné, $E_a = 0,1$ V/ESS) en présence d'hydroquinone $5 \cdot 10^{-3}$ M en milieu acétate de sodium 0,5 M (volume d'électrolyte 200 cm³; $pH_{init} = 6,8$; $pH_{travail} = 5,5$; $\Theta_{travail} = 35$ °C).

Le protocole d'immobilisation de la GOD par adsorption sur le polypyrrole s'effectue par simple contact entre 1 g de PPy et 3,8 mg de GOD dissoute dans 5 cm³ d'acétate de sodium 0,5 M pendant 15 minutes, puis filtration et rinçage à l'aide du tampon acétate. La figure 8 donne un aperçu de l'efficacité dans le temps de l'électrode ainsi obtenue.

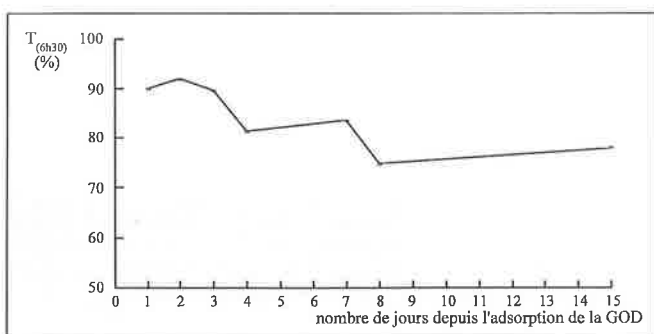


Figure 8 - Taux de transformation du glucose 0,3 M sur anode en suspension de polypyrrole avec 3,8 mg de GOD adsorbé (collecteur en titane platiné, $E_a = 0,1$ V/ESS) en présence d'hydroquinone $5 \cdot 10^{-3}$ M en milieu acétate de sodium 0,5 M (volume d'électrolyte 200 cm³; $pH_{init} = 6,8$; $pH_{travail} = 5,5$; $\Theta_{travail} = 35$ °C).

Cet exemple montre l'efficacité du réacteur avec lequel il est possible d'obtenir des courants de 2 à 3 ampères pour 200 cm³ de solution, sans difficultés particulières, en utilisant une quantité relativement faible d'électrode catalytique (1g pour 200 cm³).

6.4. Oxydation d'alcools sur NiOOH en suspension

Les suspensions peuvent être constituées de médiateurs redox insolubles ou peu solubles. Beaucoup de substances utilisées comme revêtements d'électrodes peuvent être utilisées en suspension : RuO₂, PbO₂, MnO₂ en milieux acides ou neutres, hydroxydes de nickel en milieu basique, etc. Cette technique est particulièrement avantageuse pour les oxydations électrochimiques, car les passivations par formation de goudrons à la surface des électrodes peuvent être pratiquement éliminées. Parmi les applications possibles, on retiendra plus spécialement l'oxydation du méthyle aromatique en carbaldéhyde [19] sur MnO₂, et celles des fonctions alcools en fonction aldéhyde, cétone ou acide sur NiOOH [20], exemple remarquable de l'efficacité du réacteur électrochimique de type Grignard.

L'intérêt des hydroxydes de nickel comme médiateur électrochimique est connu depuis longtemps [21-22] et de nombreux auteurs se sont intéressés à l'oxydation des alcools sur l'électrode de nickel. Toutefois, ces travaux ne concernent que l'hydroxyde immobilisé sur un collecteur de courant, tandis que les travaux les plus récents sur les matériaux électro-actifs en suspension concernent principalement les suspensions de zinc dans la potasse (piles alcalines), mais on trouve également quelques travaux sur des réactions d'électrosynthèse organique avec des lits fluidisés de particules de graphite.

En général, nos expériences ont été réalisées en réacteur de Grignard d'un volume utile de 250 cm³. L'anode et la cathode sont de surface apparentes respectives 150 et 86 cm², séparées par une membrane échangeuse de cations. Chaque électrode est constituée de nickel déployé, sous forme cylindrique, soudé à une tige de nickel permettant l'arrivée du courant. L'électrode de référence est une électrode Hg/HgO de potentiel + 926 mV par rapport à ENH. L'électrolyte est une solution de soude 1M. Une quantité de chlorure de nickel hexahydraté, comprise entre 0,1 et 2 grammes, est introduite dans le réacteur. Nous procédons alors à l'activation de l'électrode, par inversion de polarité sous une densité de courant de 10 mA/cm² pendant de courtes durées, en terminant par une oxydation dans le compartiment anodique, de façon à ce que la surface du nickel déployé et la suspension deviennent noires, révélant ainsi l'existence de la forme oxy-hydroxyde de nickel. L'alcool est ensuite additionné au milieu et l'électrolyse mise en œuvre. A la fin de l'électrolyse, les solutions récupérées sont acidifiées, puis les produits organiques sont extraits au chloroforme et analysés.

L'intérêt de la suspension d'hydroxyde de nickel a été examiné dans le cas de l'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque (tableau IV).

En absence de médiateur en suspension, l'électrolyse, en régime potentiostatique à 550 mV versus Hg/HgO,

Tableau IV - Rendements chimiques (Rc) et faradiques (Rf) d'oxydation électrochimique de l'alcool benzylique en régime potentiostatique à différents potentiels. L'anolyte est constitué de 240 cm³ de soude 1M auxquels sont ajoutés 10 cm³ d'alcool benzylique et 0,5 g de NiOOH en suspension.

E _{ox} (mV/ Hg/HgO)	Q (F/mol)	Rc (%)	Rf (%)
450	4	27,2	—
470	4	29,5	—
500	2	45,3	90,6
550	2	49,4	98,8
550	4	94,6	94,6
600	2	46,8	93,8
600	4	93	93

commence à 6 volts aux bornes et se termine à 6,4 volts. Elle fournit de l'acide benzoïque avec un rendement de 80 % après 4 faradays/mole. En présence de 0,5 g d'hydroxyde de nickel, la différence de potentiel aux bornes se maintient à 4 volts. L'intensité maximale est de l'ordre de 2 ampères. Le rendement faradique passe par un maximum aux environs de 95 %.

Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit (tableaux V, VI, VII) :

– En régime intensiostatique, la réaction d'oxydation des alcools débute vers 500 mV Vs Hg/HgO. Les meilleurs rendements sont obtenus en opérant vers 550 mV.

– L'hydroxyde de nickel en suspension peut être utilisé en très faible quantité par rapport à la quantité d'alcool à oxyder.

Tableau V - Rendements chimiques en régime intensiostatique à différentes densités de courant (20 mA/cm² = 3 ampères) en présence de 1 g de NiOOH en suspension pour l'oxydation de 10 cm³ d'alcool benzylique dans 240 cm³ de soude 1 M. En fin d'électrolyse, le potentiel de l'anode ne dépasse pas 580 mV sous 1,5 A et 600 mV Vs Hg/HgO sous 3 A.

i (mA/cm ²)	Rc après 2 F/mole (%)	Rc après 4 F/mole (%)
5	45,8	87,5
10	47,7	94,9
16,1	49,5	96,8
20	50	98,3

Tableau VI - Rendements chimiques en régime intensiostatique (3 A) en fonction de la quantité de NiOOH en suspension pour l'oxydation de 10 cm³ d'alcool benzylique dans 240 cm³ de soude 1 M.

Masse NiOOH (g)	Rc après 4 F/mole (%)
0,5	89,8
1	98,6
1,5	100
2	100

Tableau VII - Rendements chimiques en régime intensiostatique (3 A) en fonction de la température pour l'oxydation de 5 g d'alcool benzylique en présence de 0,4 g de NiOOH en suspension.

Température (°C)	Rc après 2 F/mole (%)	Rc après 4 F/mole (%)
25	48,9	94,3
30	49,6	96
45	50,0	100

– La suspension abaisse la tension aux bornes et permet de la maintenir constante pendant presque toute la réaction.

– En utilisant NiOOH en suspension, il est possible de réaliser l'oxydation de l'alcool avec de bons rendements, même si sa concentration est très faible dans le milieu, contrairement à ce qui se passe avec une anode classique en nickel.

– En régime intensiostatique, il vaut mieux utiliser d'assez fortes densités de courant.

– Un chauffage modéré est bénéfique pour la réaction.

Ces conclusions, observées dans le cas de l'oxydation de l'alcool benzylique, ont été validées sur plusieurs autres exemples : oxydation de l'alcool anisique en acide anisique, oxydation de l'alcool méthyl-2 benzylique, oxydation du diacétone D-galactopyranose. Cette dernière réaction a permis de mettre au point une oxydation efficace du diacétone sorbose en acide diacétone gulonique, précurseur de la vitamine C [23].

Oxydation ménagée à l'état d'aldéhyde

Les bons résultats obtenus pour le passage de l'alcool à l'acide laissent à penser qu'il était possible de s'arrêter au stade aldéhyde, à condition d'extraire ce dernier du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Les expériences ont été réalisées en régime potentiostatique à 550 mV Vs Hg/HgO et à température ambiante. L'électrolyte est constitué par 150 cm³ d'une solution de Na₂CO₃ 0,5 M et de NaOH 0,01 M, et de 100 cm³ de tertibutanol (non miscible). La quantité de NiOOH en suspension est de 15 % en mole par rapport à l'alcool à oxyder (0,1 mole). Les électrolyses sont arrêtées après passage de 2,5 F/mole.

Les rendements sont exprimés par rapport à l'alcool transformé (tableau VIII). Dans ce milieu, l'alcool est partagé entre le milieu aqueux et le milieu organique. Une plus faible solubilité dans le milieu aqueux entraîne une diminution de la vitesse de réaction (valeur du courant), mais une meilleure sélectivité en faveur de l'aldéhyde.

Tableau VIII

	Intensité maximum du courant (A)	Taux de conversion de l'alcool (%)	Rendement chimique en aldéhyde (%)	Rendement chimique en acide (%)
Alcool benzylique	0,75	82	74	26
Alcool méthyl-2-benzylique	0,63	70	91	9
Alcool anisique	0,57	73	96	4

Oxydation du phényl-2 propanol-1

Cette réaction constitue un modèle pour l'obtention d'acides aryl propioniques (anti-inflammatoires). Cette molécule est particulièrement fragile, car elle possède un hydrogène benzylique tertiaire. Son oxydation chimique fournit de l'acide hydratropique (attendu) et de l'acétophénone (produit de dégradation).

Les expériences sont réalisées à 30 °C dans 240 cm³ de NaOH 1M en régime potentiostatique (550 mV Vs Hg/HgO) sur 5 g d'alcool et jusqu'à 4 F/mole. En absence d'hydroxyde de nickel en suspension, la réaction est lente, 0,35 A, la sélectivité est mauvaise, il se forme 1,5 fois plus d'acétophénone que d'acide, et les rendements sont faibles, 7 % d'acide. L'addition de NiOOH en suspension augmente la vitesse de réaction : le courant maximum se stabilise à 1,55 A pour 1g d'hydroxyde en suspension ; le rendement chimique en acide monte à 40 % et celui en acétophénone reste limité à 28 % pour une quantité d'hydroxyde en suspension supérieure à 1g. Des rendements un peu meilleurs ont été obtenus avec une suspension de 1,3 g d'oxyhydroxyde de cobalt qui permet une oxydation à un potentiel un peu plus bas (500 mV) avec un rendement en acide de 54 % et seulement 10 % d'acétophénone.

Conclusions sur l'utilisation de l'hydroxyde de nickel en suspension

Les résultats obtenus montrent qu'il est préférable d'utiliser l'hydroxyde de nickel en suspension plutôt que de le maintenir fixé à la surface d'une électrode de nickel. On obtient ainsi une électrode volumique efficace pour des teneurs d'hydroxyde en suspension assez faibles, quelques grammes par litre, permettant des courants élevés, supérieurs à 10 ampères par litre, et donc des productivités élevées. Les études en cours au Laboratoire d'électrochimie du CNAM montre que cet intérêt est généralisable à un grand nombre de matériaux insolubles, ou peu solubles, mais électro-actifs et utilisables en suspension pour réaliser des réactions d'électrosynthèse adaptées à leur spécificité.

7. Conclusions sur l'utilisation du réacteur électrochimique de Grignard

Le réacteur de Grignard est un réacteur familier, versatile et classique dans les unités de chimie fine. Il peut être facilement transformé en réacteur électrochimique. En utilisant des électrodes cylindriques concentriques, perméables à l'électrolyte, plaquées contre un séparateur, qui évite les courts-circuits, il est facile de limiter la tension aux bornes. Le maintien de la température du milieu réactionnel est donc possible à peu de frais. Il n'est pas difficile de concevoir un réacteur agité à compartiments séparés si cette configuration est souhaitable.

L'intérêt majeur du réacteur réside cependant dans la commodité de mettre en œuvre des systèmes polyphasiques. Tour à tour, l'efficacité du réacteur a été démontrée en utilisant des milieux organiques peu conducteurs, des suspensions de réactifs peu solubles, des suspensions de catalyseurs et de médiateurs électrochimiques insolubles. Les

suspensions se comportent comme des électrodes volumiques. Il peut être utilisé avec des mélanges de liquides non miscibles, en présence ou non de médiateurs électrochimiques solides. Un pilote industriel de 1000 litres sert à la préparation d'un composé solide peu soluble.

Références

- [1] J.F. Fauvarque, J. Jacquelin, A. Jutand, Y. de Zelicourt, Réacteur électrochimique pour l'électrosynthèse en solvants organiques, Brevet Français n° 86.05714 (21 avril 1986).
- [2] J.F. Fauvarque, Nouveaux réacteurs pour l'électrosynthèse organique, *Informations Chimie*, **278**, décembre 1986, p. 181-182.
- [3] J. F. Fauvarque, Les procédés d'électrosynthèse propres et économiques, *Entropie*, **164/165**, 1991, p. 45-52.
- [4] J. N. Bertho, P. Aubry, C. Guerin, J. F. Fauvarque, H. Marzouk, Électrosynthèse de l'acide mucique sur pilote industriel d'un mètre cube, Ateliers CHEM'ELEC 96, tome A3 - Dépollution et Electrochimie, Actes du Colloque des 10 & 11 décembre 1996, p. 5-21. Édité par le Centre Français de l'Électricité, Espace Elect - CNIT, BP 4, 92053 Paris La Défense.
- [5] J. F. Fauvarque, A. Jutand, M. François, Electrosynthesis of aryl-2 propionic acids from ArCH(CH₃)Cl and carbon dioxide, catalyzed by nickel complexes - synthesis of anti-inflammatory agents, *Nouv. J. Chim.*, **10** (2), 1986, p. 119-122.
- [6] J. F. Fauvarque, A. Jutand, M. François, Nickel catalysed electrosynthesis of anti-inflammatory agents. Part I - Synthesis of aryl-2 propionic acids, under galvanostatic conditions, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 1988, p. 109-115 ; J. F. Fauvarque, A. Jutand, M. François, M. A. Petit, Nickel catalysed electrosynthesis of anti-inflammatory agents. Part II - Monitoring of the electrolyses by HPLC analysis, Role of the catalyst, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 1988, p. 116-119.
- [7] G. D. Brindell, L. D. Lillwitz, J. P. Wuskell, A. P. Dunlop, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res.*, **15**, 1976, p. 83.
- [8] L. Horner, H. Hoel, *Liebigs Ann. Chem.*, 1977, p. 2036.
- [9] Calas P., Moreau P., Commeyras A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1982, p. 433.
- [10] Calas P., Commeyras A., brevet français n° 80 15128, 1980 ; Calas P., Moreau P., Commeyras A., brevet français n° 81 244364, 1981.
- [11] Calas P., Amatore C., Gomez L., Commeyras A., *J. Fluorine Chem.*, 1990, **49**, p. 247-261.
- [12] H. Ait Lyazidi, M. Boukhedena, M. Mestre, J.F. Fauvarque, Oxydation catalytique du lactate en pyruvate sur électrode de platine modifiée par des ad-atomes de plomb, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 1995, p. 1039-1045.
- [13] H. Ait Lyazidi, Electrosyntheses organiques à partir d'acides carboxyliques hydroxylés, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1993.
- [14] C. Bourdillon, R. Lortie, J.M. Laval, Gluconic acid production by an immobilized glucose oxidase reactor with electrochemical regeneration of an artificial electron acceptor, *Biotechnol. Bioeng.*, **31**, 1988, p. 553, 588.
- [15] C. Bourdillon, C. Hervagault, D. Thomas, Increase in operational stability of glucose oxidase by the use of an artificial cosubstrate, *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1985, 1619 - 1622.
- [16] F. B. Landji, Oxydation sélective du glucose dans un réacteur électroenzymatique, Thèse de l'Université Technologique de Compiègne, 1996.
- [17] J. F. Fauvarque, C. Moysan, Préparation électrochimique d'acide gluconique utilisant la glucose oxydase fixée sur une suspension de polypyrrole conducteur, Affiche présentée au Congrès de la Société Française de Chimie, LYON, 26-30 septembre 1994.
- [18] C. Moysan, Préparation électro-enzymatique de l'acide gluconique, essais de fixation de la glucose oxydase, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1994.
- [19] J. F. Fauvarque, H. Kamel, G. Lalleve, Électrodes volumiques en suspension, MnO₂/milieu acide. Oxydation électrochimique du groupe méthyle aromatique en groupe aldéhyde, Affiche présentée aux « Journées d'Électrochimie 93 », Grenoble, 7-10 juin 1993.
- [20] J. F. Fauvarque, A. Bouatmani, M. Boukhedena, Oxydation d'alcools en milieu alcalin par l'oxy hydroxyde de nickel en suspension, régénéré in situ par oxydation anodique, Affiche présentée aux « Journées d'Électrochimie 93 », Grenoble, 7-10 juin 1993.
- [21] G. J. Fröhlich *et al*, Brevet US n° 3 453 191, 1969.
- [22] N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, **68**, 1968, p. 449.
- [23] H. Ait Lyazidi, M.Z. Benabdallah, J. Berlan, C. Kot, P. L. Fabre, M. Mestre, J.F. Fauvarque, Electrooxydation of diacetone-L-sorbose (DAS) into diacetone-2-keto-L-gulonic acid (DAG) at nickel electrodes, *Can. J. Chem. Eng.*, **74**, 1996, p. 405.