# Électrosynthèse industrielle d'un composé insoluble : l'acide galactarique (acide mucique)

**Jean-François Fauvarque, Muriel Mestre, Stéphane Trévin, Hatem Marzouk, Jean-Marc Jud**

## 1. Intérêt de la synthèse électrochimique

Parmi les diacides en C6 dérivés des sucres, l'acide mucique occupe une place particulière : il est insoluble dans l'eau froide (en pH acide) et ne possède pas de pouvoir rotatoire. Ces particularités sont liées, à l'évidence, à la structure symétrique de la molécule. Comme tous les acides dérivés des sucres, il est un bon complexant des ions métalliques, en particulier du calcium et du fer. Il est naturellement biodégradable. Il peut donc constituer une molécule de base pour la réalisation de tensioactifs de haute pureté (produits cosmétiques), ou comme additif aux formulations lessivielles. Pour ces applications, il a besoin d'être préparé de façon efficace et économique. L'acide galacturonique constitue la principale matière première. Cet aldéhyde-acide est présent comme la principale unité monomère des « pectines », macromolécules végétales, constituant majoritaire des pulpes de racines (betteraves), des pépins (pommes) ou des écorces de fruits (oranges). L'hydrolyse enzymatique de ces sous-produits de l'industrie agro-alimentaire permet d'en obtenir des solutions diluées accompagnées d'autres espèces solubles, organiques ou inorganiques. Les solutions impures peuvent être concentrées facilement jusqu'à des teneurs voisines de 200 g/L. La cristallisation de l'acide galacturonique pur est possible mais lente, car la forme cristalline est anomère de la forme soluble et l'interconversion est lente. L'acide mucique peut être obtenu par oxydation de l'acide galacturonique cristallisé pur par l'acide nitrique fumant, lui même se réduisant en oxydes d'azote nécessitants un système de recyclage. En raison des contraintes associées au procédé chimique, des procédés d'oxydation électrochimique ont été envisagés et essayés au Conservatoire National des Arts et Métiers. L'un d'eux s'est avéré efficace et transposable à l'échelle industrielle (*figure 1*) : l'oxydation électrochimique des solutions industrielles d'acide galacturonique (même impures) par le brome, généré in situ à partir de solutions d'acide bromhydrique, fournit directement l'acide mucique cristallisé qu'il est facile d'obtenir pur par simple filtration, essorage et lavage [1-4].

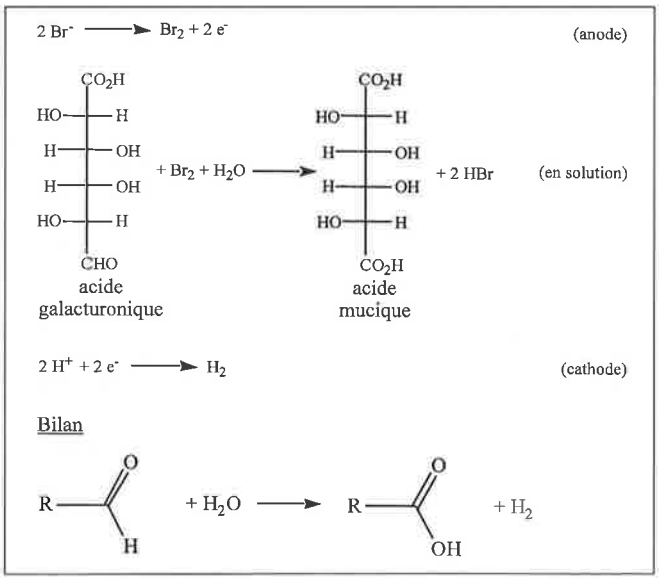


*Figure 1 - Électrosynthèse de l'acide mucique.*

Cette oxydation est très sélective, les groupes hydroxyles latéraux sont très peu oxydés et les rendements chimiques dépassent 95 % en acide mucique isolé pur, seul produit insoluble.

## 2. Description du procédé

L'électrosynthèse est effectuée en solution aqueuse conductrice, mais hétérogène car l'acide mucique est insoluble en milieu acide, ce qui interdit l'utilisation d'un réacteur filtre-presse. Il est par contre très avantageux d'utiliser un réacteur de Grignard modifié. Le brome, formé à l'anode, peut se réduire à la cathode. Il est donc préférable d'utiliser une cellule à compartiments séparés. Il est envisageable d'utiliser une membrane échangeuse d'ions, garantissant une séparation optimale des processus réactionnels, mais nous avons choisi de travailler avec un séparateur microporeux moins onéreux, qui ralentit suffisamment la cinétique de diffusion du brome dans le compartiment cathodique. La migration des anions et la conduction majoritairement protonique ne favorisent pas l'accumulation d'acides carboxyliques dans le compartiment cathodique où nous n'avons jamais constaté la présence d'acide mucique. Cependant, nous avons pu constater au bout d'une semaine de fonctionnement en continu que le séparateur se bouchait progressivement par précipitation d'acide mucique. Un simple nettoyage basique rend au séparateur ses propriétés d'origine. Le compartiment extérieur, plus volumineux et plus facile à agiter a été choisi comme compartiment anodique. Les électrodes ont été réalisées avec un déployé de titane platiné qui résiste bien à la corrosion dans ce milieu, tant à l'anode (milieu HBr- $Br_2$), qu'à la cathode (corrosion possible par hydruration). Les électrodes sont plaquées de part et d'autre du séparateur, ce qui minimise la chute ohmique, et donc la quantité de chaleur à évacuer. Le procédé a été optimisé en réacteur de 2 litres (1 litre de solution anodique). La productivité est largement conditionnée par la cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide galacturonique par le brome. Toutes choses égales par ailleurs, cette vitesse augmente avec la tempéra-

ture jusqu'à 58°C, car, au-delà, la tension de vapeur du brome devient supérieure à une atmosphère, sa concentration baisse dans l'anolyte et la vitesse de la réaction n'augmente plus (le réacteur utilisé n'étant pas prévu pour fonctionner sous pression). Une partie de la vapeur de brome passe dans le ciel du compartiment cathodique et se trouve entraînée par l'hydrogène qui s'échappe. Un dispositif de recombinaison en HBr et de récupération a été utilisé pour éviter la perte de brome dans le réacteur. La cinétique est approximativement du premier ordre en acide galacturonique, d'ordre deux en brome et d'ordre moins un en ion bromure. Il est vraisemblable que le mécanisme fasse intervenir l'ion $Br^+$. Pour des raisons de commodité, la concentration en acide galacturonique a été limitée à 220 g/L (approximativement une mole par litre). Au début de l'électrolyse, les ions bromures sont oxydés en brome qui détruit rapidement les impuretés oxydables éventuellement présentes. La formation de l'acide mucique devient significative lorsque la concentration en brome est suffisante et celle en bromure relativement faible. Pour des raisons pratiques, la concentration initiale en acide bromhydrique a été limitée à 0,5 mole par litre. En régime intensiostatique, la cinétique est constante, c'est le rapport des concentrations brome/bromure qui s'adapte en fonction de la concentration en acide galacturonique pour maintenir la vitesse constante. Il est, en pratique, inutile d'utiliser plus de 2,25 faradays par mole d'acide galacturonique pour obtenir une oxydation complète. L'excès de brome présent en fin de réaction peut être détruit sans inconvénient par addition d'acide formique. Une autre possibilité consiste à travailler en réactions enchaînées. Le courant est coupé quand la quantité d'acide mucique formé est jugée suffisante, une nouvelle charge d'acide galacturonique est ajoutée au milieu, qui consomme la majeure partie du brome présent en une heure de temps. Le résidu de brome est détruit par une petite addition d'acide formique. Puis l'ensemble est filtré et le filtrat est recyclé dans le compartiment anodique. Le gâteau d'acide mucique est lavé une première fois par les eaux de filtration du deuxième lavage, et les eaux de filtration du premier lavage ajoutées dans le compartiment anodique. Le gâteau est lavé une deuxième fois par les eaux du troisième lavage et une troisième fois avec de l'eau pure. Il est ainsi possible d'éviter complètement la perte de brome sous forme de brome gazeux et de minimiser fortement la consommation d'eau et la perte en acide bromhydrique dans les eaux de lavage. Il a été possible d'atteindre, en réacteur de 2 litres, une productivité de 50 $g.h^{-1}.L^{-1}$, correspondant à l'utilisation d'environ 14 ampères par litre.

## 3. Extrapolation à l'échelle pilote

Une première extrapolation a été effectuée au CNAM dans un réacteur Pignat de type Grignard en verre, de 15 litres utiles, équipé d'une double enveloppe. Dans tous les cas, les concentrations initiales en acide galacturonique et en acide bromhydrique étaient respectivement de 200 g/L et 0,5 mol/L. La réaction a été conduite à 55-58 °C avec des électrodes en déployé de titane platiné (Degussa) et un séparateur en polyéthylène microporeux industriel « Daramic » (Grace). Les synthèses ont été menées à intensité constante, sous agitation du compartiment anodique, avec contrôle de la tension anodique et ajustement éventuel de l'intensité :

| | | |
|---|---|---|
| – volume du catholyte | 2,4 | $dm^3$ |
| – volume de l'anolyte | 12,6 | $dm^3$ |
| – surface du séparateur | 9,42 | $dm^2$ |
| – surface développée d'anode | 14,5 | $dm^2$ |
| – surface développée de cathode | 13,2 | $dm^2$ |
| – intensité | 50-70 | A |
| – tension aux bornes | <6,5 | V |
| – productivité | 5 à 7,5 | $g/dm^3.h$ |

## 4. Electrosynthèse de l'acide mucique à l'échelle industrielle de 1200 litres

Une installation industrielle a été mise en place chez Agro Industrie Recherches et Développements (ARD) dans un réacteur émaillé De Dietrich de 1 200 litres schématisé sur la *figure 2*. La *figure 3* représente une photographie du

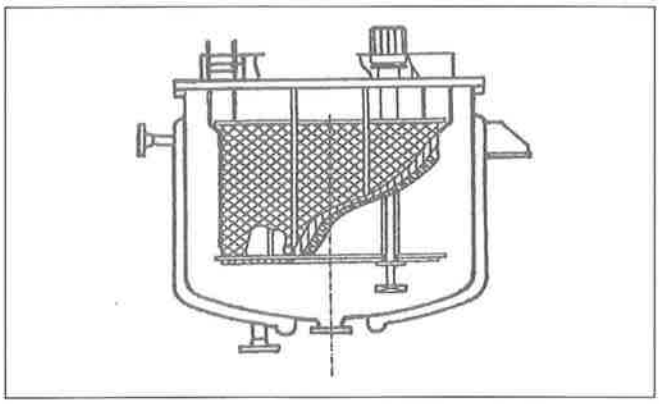

***Figure 2*** *- Schéma du réacteur de Grignard modifié.*

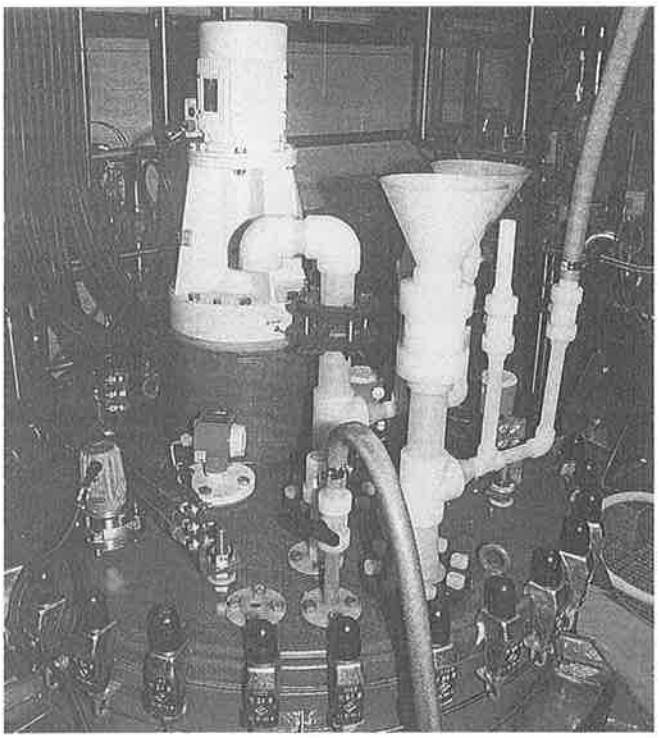

***Figure 3*** *- Photographie du réacteur de Grignard modifié en installation chez ARD.*

réacteur en fonctionnement. Les campagnes d'électrosynthèses ont été réalisées à partir d'un sirop d'acide galacturonique à 35 % de matière sèche et 90 % de pureté (135 kg d'acide galacturonique monohydraté). Ce sirop est ajouté à 670 litres d'acide bromhydrique de concentration 0,5 M et le mélange est versé dans le compartiment anodique. Dans le compartiment cathodique, 425 litres de solution aqueuse HBr (0,5 M) sont transférés.

L'intensité a été fixée à 1 000 A pendant 8 heures, puis, compte tenu du faible échauffement des bornes, à 1 300 A pour la suite de l'électrolyse (37 heures d'électrolyse au total, soit 2,7 F/mol d'acide galacturonique). La *figure 4* présente l'évolution des taux de consommation théorique et expérimental de l'acide galacturonique en fonction du temps. La tension aux bornes passe progressivement de 1,8 à 2,6 V en 12 heures, puis se stabilise à cette valeur, ce qui montre qu'il n'y a pas de colmatage du séparateur (densité de courant 5,1 et 6,6 A/dm$^2$). Après vidange du réacteur, essorage et lavage du gâteau, l'acide mucique est isolé avec

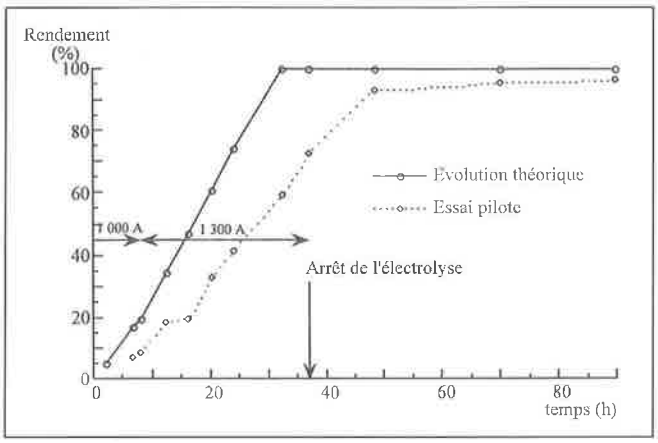


***Figure 4*** *- Évolution des taux de consommation théorique et pratique de l'acide galacturonique en fonction du temps.*

un rendement de 94 % (127 kg) et une pureté supérieure à 97 %. Les eaux de lavage contiennent encore 4 kg d'acide galacturonique. Au cours de cet essai, la productivité moyenne était de 4 g/dm$^3$.h.

Cette installation de 1200 litres a permis de vérifier toutes les prévisions réalisées à partir du réacteur de deux litres. A l'heure actuelle, la préparation de lots successifs de 130 kg d'acide mucique est en fonctionnement. Ces lots sont de qualité constante et conformes aux espoirs fondés par les tests effectués sur le pilote du CNAM. Toutefois, les essais en plus grande taille ont été volontairement limités en intensité, ce qui s'est traduit par des productivités plus faibles. Il est normal que l'extrapolation conduise à des productivités plus faibles puisque les volumes augmentent plus vite que les surfaces de séparateur, mais il est probable que des densités de courant plus importantes pourraient être supportées par le séparateur du réacteur de 1200 litres. La société ARD projette de réaliser des électrosynthèses plus conséquentes de l'acide mucique.

## Références

[1] J. F. Fauvarque, C. Guerin, S. Petit, R. De Baynast, Procédé et cellule électrochimique pour la préparation de l'acide galactarique, Brevet Français Fr. 92 n° 15840, décembre **1992**.

[2] C. Guerin, Électrosynthèse de l'acide mucique, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **1994**.

[3] J. F. Fauvarque, J. M. Jud, C. Guerin, Électrosynthesis of galactaric acid - Process optimization, scale-up problems and solutions, Communication présentée à la « Third European Industrial Conference on Electrochemical Processing - A clean alternative », Toulouse 24-27 avril **1995**. Texte intégral dans les actes du colloque.

[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 Électrochimie, Actes du Colloque des 10 & 11 décembre **1996**, p 5-21, édité par le Centre Français de l'Electricité, Espace Elect - CNIT - BP 4, 92053 Paris La Défense.

# Le procédé à anode soluble pour l'électrosynthèse organique industrielle

**Stéphane Trévin, Hatem Marzouk, Jean-Marc Jud**

## 1. Introduction

L'âme du procédé de synthèse chimique électroassistée est l'électrolyseur lui-même. La conception et les coûts d'investissements et d'exploitation du réacteur électrochimique sont les principales préoccupations des organiciens sensibilisés à cette technique.

Dans la période économique actuelle, où la chimie rencontre des difficultés évidentes, l'électrosynthèse organique n'est pas épargnée. De plus, le déficit de formation et d'information des chimistes en charge du développement des procédés industriels provoquent une sous-estimation du procédé électrosynthétique. La conception et l'utilisation des réacteurs d'électrosynthèse étant de surcroît différentes