

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/dm²). Après vidange du réacteur, essorage et lavage du gâteau, l'acide mucique est isolé avec

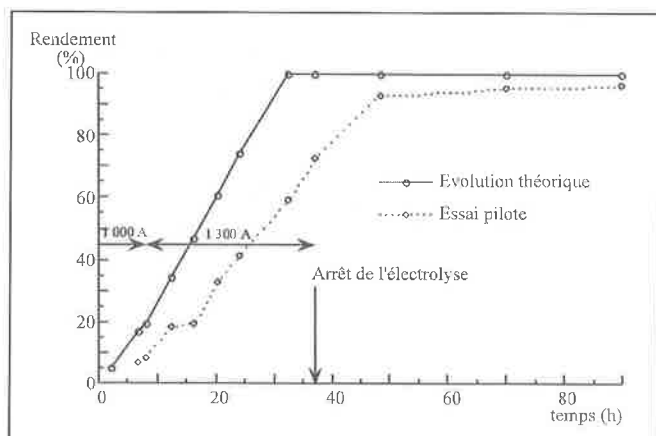


Figure 4 - Évolution des taux de consommation théorique et pratique de l'acide galacturonique en fonction du temps.

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/dm³.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 galacturonique, 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'Électricité, 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

des appareillages habituels, cette voie est plus rapidement abandonnée en cas de difficulté. Enfin, les constructeurs de cellules d'électrolyse, de leur côté, ne considèrent pas l'électrosynthèse organique comme un marché en soi, et ne proposent que des technologies dérivées du système électrochimique chlore-soude. Ainsi les industriels ne possèdent pas d'informations précises sur les durées de vie des matériaux et sur le nombre d'interventions manuelles nécessaires au bon fonctionnement du procédé.

Dans ce climat encore « frileux » des réalisations d'électrosynthèse organique à fort tonnage, il faut souligner l'utilisation d'un procédé original de synthèse électroassistée dont deux exploitations de tailles industrielles ou semi-industrielles sont développées en France. Ce procédé est celui de l'électrolyse à anode soluble.

2. Historique et description du réacteur

La Société Nationale des Poudres et des Explosifs (SNPE) a développé des réactions d'électrosynthèse organique au stade industriel en collaboration avec le LECSO (CNRS de Vitry-Thiais). L'électrolyseur est en forme de V et a permis des campagnes d'essais de production à l'échelle industrielle.

Ce réacteur est en fonctionnement depuis 1986 et a donné des résultats satisfaisants dès le départ et des améliorations ont été effectuées au fur et à mesure des campagnes d'essais.

Dans le même état d'esprit, EDF a développé au site des Renardières, dans le département de l'Application de l'Électricité dans l'Industrie (ADEI), un pilote à anode soluble (PAS) possédant des caractéristiques propres à des applications de développements industrielles. En effet, les dimensions de l'électrolyseur sont telles que la transposition à des installations industrielles est aisée. La *figure 1* représente une photographie du pilote à anode soluble d'EDF.

Les caractéristiques de cet électrolyseur sont principalement un court espace interélectrode et en conséquence une différence de potentiel faible avec des densités de courants de l'ordre de 500 à 1000 A. m⁻².

3. Les réactions accessibles par le procédé à anode soluble

Le principe de la technologie à anode soluble est fondé sur l'utilisation d'une anode en métal aisément oxydable (magnésium, aluminium, zinc...) dont le potentiel d'oxydation est inférieur à celui des intermédiaires issus de la réaction cathodique.

Deux avantages découlent de cette technologie :

– l'emploi des séparateurs de type membrane n'est pas nécessaire, ce qui facilite l'utilisation des solvants organiques ;

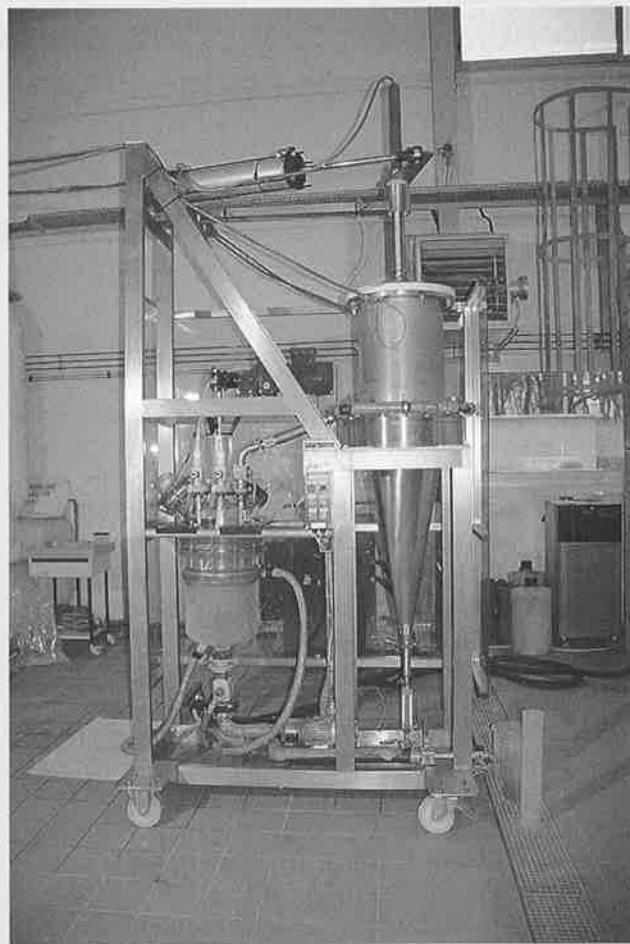


Figure 1 - Pilote à anode soluble EDF ; site des Renardières (77 Moret-sur-Loing).

– la tension de cellule est inférieure aux cellules à séparateur classique (filtre-pressé).

La liste, non exhaustive, à la suite, illustre les différentes réactions d'électrosyntheses organiques accessibles par le principe de l'anode soluble :

- des électrocarboxylations
- des électroformylations
- des électrosyntheses d'alcools et composés apparentés
- des électroréductions de fonctions trivalentes
- des catalyses de réactions de substitutions aromatiques
- des catalyses d'électrocarboxylations d'halogénures aromatiques
- des couplages électroréductifs d'halogénures organiques avec des électrophiles
- des préparations de carbosilanes.

Le pilote industriel développé à EDF est en fonctionnement à épuisement et permet des synthèses à façon de lots de produits par la voie électrosynthétique. Ces prestations de services auprès de collaborateurs industriels aident à la valorisation des procédés de synthèses électrochimiques.