

Application du réacteur à électrode poreuse percolée pulsée à l'électrosynthèse organique : oxydation indirecte d'alcools secondaires

Christian Belmant^{1*}, Patrick Cognet¹, Jacques Berlan¹,
Germain Lacoste², Paul-Louis Fabre³, Jean-Marc Jud⁴

¹ Laboratoire de synthèse organique en milieux polyphasiques, École nationale supérieure d'ingénieurs de génie chimique ;

² Laboratoire de génie électrochimique et d'énergétique des réacteurs,

École nationale supérieure d'ingénieurs de génie chimique, 18, chemin de la Loge, 31078 Toulouse cedex ;

³ Laboratoire de chimie inorganique, université Paul-Sabatier, IUT chimie, avenue G-Pompidou, 81100 Castres ;

⁴ EDF/DER, Les Renardières, BP 1, 77250 Moret-sur-Loing, France

(Reçu le 8 octobre 1996 ; accepté le 20 décembre 1996)

Summary — Electroorganic synthesis in an E3P reactor : oxidation of secondary alcohols. The aim of the present work is to investigate the use of a new type of reactor for electroorganic synthesis. The concept of this reactor is based on the principle of the porous pulsed electrode (E3P) which was primarily developed for commercial use for metal recovery in waste waters. This reactor is fitted with a three-dimensional electrode of axial configuration consisting of ordered stacks of discs of expanded metal. It can be supplied by either a homogeneous electrolyte or an emulsion generated by an external ultrasonic system. The pulsation of the electrolyte represents a very effective means of improving mass transfer rates at the electrode. Under two-phase conditions, the role of the pulsation is also to ensure the hydraulic transport of the emulsion and to increase the three phase contacts between the aqueous phase, the organic phase, and the electrode. The efficiency of the reactor was tested using both homogeneous and two phase liquid-liquid electrolytes in the indirect electrooxidation of cyclohexanol and other secondary alcohols by the inorganic I^+/I^- mediatory system. This study reports the effects of the pulsation on the chemical and faradaic yields, as well as on the selectivity of these reactions. Optimal operating conditions are determined by factorial design. The overall results clearly demonstrate the versatility of this reactor in the field of electroorganic synthesis.

E3P reactor / electroorganic synthesis / oxidation / alcohol / inorganic mediator / iodide / cyclohexanol

Résumé — Le but de cette étude est de tester les performances d'un nouveau type de réacteur adapté à l'électrosynthèse organique. Ce réacteur repose sur le principe de l'électrode poreuse percolée pulsée (E3P) qui a été développé à l'échelle industrielle pour la récupération des métaux dans des effluents aqueux. Il est équipé d'une électrode volumique de configuration axiale et constituée d'empilements de disques de métal déployé. Il peut être alimenté par un électrolyte homogène ou par une émulsion générée par un système ultrasonique externe. La pulsation de l'électrolyte représente un moyen très efficace d'augmenter la vitesse de transfert de matière à l'électrode. Dans les conditions de milieu biphasique liquide/liquide, la pulsation assure également le transport hydraulique de l'émulsion et permet d'accroître les contacts triphasiques entre la phase aqueuse, la phase organique et l'électrode. L'efficacité du réacteur a été testée en utilisant des électrolytes homogènes ou biphasiques pour l'oxydation indirecte du cyclohexanol et d'autres alcools secondaires par le couple médiateur inorganique I^+/I^- . Les effets de la pulsation sur les rendements chimique et faradique sont mis en évidence, ainsi que sur la sélectivité de ces réactions. Les conditions opératoires optimales ont été déterminées en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Les résultats obtenus montrent clairement les potentialités de ce réacteur dans le domaine de l'électrosynthèse organique.

réacteur E3P / électrosynthèse organique / oxydation / alcool / médiateur inorganique / iodure / cyclohexanol

Introduction

L'électrosynthèse organique trouve aujourd'hui des créneaux intéressants de développement dans le domaine de la chimie fine. Cependant, son développement est freiné par le coût des électrolyseurs et se heurte au manque de réacteurs réellement performants. Bien

que de nombreux types d'électrolyseurs aient été proposés au stade du laboratoire [1], les seuls à avoir connu un développement industriel sont les réacteurs de type filtre-presses qui sont peu adaptés aux milieux organiques hétérogènes ou peu conducteurs et se prêtent mal à l'utilisation d'électrodes à grande surface spécifique. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de réacteurs vraiment

* Correspondance et tirés à part

polyvalents sur le marché, et le développement de nouveaux réacteurs adaptés à l'électrosynthèse organique correspond à une demande du milieu industriel.

Les travaux rapportés dans cet article ont pour but de montrer l'intérêt et les potentialités en électrosynthèse organique d'un nouveau type de réacteur. Ce réacteur est basé sur le principe des réacteurs à électrode poreuse percolée pulsée (E3P) [2], actuellement commercialisés pour la récupération des métaux et le traitement d'effluents. 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 d'abord en terme de productivité que ce réacteur offre un intérêt en électrosynthèse organique. La pulsation représente également un système d'agitation particulier sur lequel on peut agir facilement par l'intermédiaire de deux paramètres : l'amplitude et la fréquence.

En électrosynthèse organique, l'agitation *a*, en général, beaucoup d'influence, notamment sur la sélectivité des réactions. Un premier travail a été consacré à la mise au point de ce réacteur pour l'électrolyse en milieu biphasique liquide/liquide [3] à partir d'émulsions préparées sous ultrasons, autre technologie développée dans notre laboratoire. L'efficacité de ce dispositif a été démontrée en prenant pour modèle des réactions d'oxydation-extraction bien connues (oxydation d'iodures en iode en milieu eau/toluène et oxydation du ferrocène en ion ferricinium en milieu eau/dichlorométhane). Ce dispositif permet de mettre à profit la pulsation pour accroître les contacts triphasiques entre phase aqueuse, phase organique et électrode. Les ultrasons, en générant une microémulsion stable mais réversible, permettent d'éviter (ou au moins de limiter dans certains cas) l'emploi d'agents surfactants (tensioactifs ou agents de transfert de phase) qui présentent souvent un inconvénient lors de la séparation des produits et peuvent réagir ou s'adsorber à l'électrode. Ce dispositif présente par conséquent un intérêt pour les procédés d'électrosynthèse organique faisant appel à un électrolyte biphasique. De plus, le travail en milieu biphasique permet, dans certains cas, d'éviter l'emploi de membranes et de coupler dans un même stade, réaction électrochimique et extraction des produits formés.

Un premier exemple d'application d'un réacteur de type E3P à l'électrosynthèse organique a été présenté dans un précédent article. Il s'agit de l'oxydation de l'alcool benzylique sur mousse de nickel [4]. Pour la présente étude, nous avons sélectionné la réaction d'oxydation d'alcools secondaires en cétones selon un procédé d'électrosynthèse indirecte.

Cette réaction a été étudiée à la fois en milieu homogène et biphasique liquide/liquide et nous avons examiné principalement l'influence de la nature du milieu et de la pulsation sur les performances de l'électrolyse.

Principe et propriétés de l'E3P

Il a été clairement établi que, dans un réacteur électrochimique à électrode poreuse, la superposition d'une

pulsation sinusoïdale à un écoulement liquide permanent 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 [5]. En effet, si v_0 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) désigne la vitesse en régime permanent, *a* l'amplitude (m) et ω la pulsation ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$: avec $\omega = 2\pi f$), la vitesse instantanée du liquide 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 $v(t) = 0$, soit encore lorsque $a\omega = v_0$. Pour quantifier l'hydrodynamique en écoulement pulsé, on utilise généralement le nombre de Strouhal défini par : $S_r = a\omega/v_0$. 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 ($S_r > 1$) 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.

Pour l'étude de l'application de l'E3P à l'électrosynthèse organique, nous avons choisi d'utiliser une électrode volumique de configuration axiale constituée d'un empilement de grilles circulaires de métal déployé. Ce matériau permet d'obtenir des électrodes volumiques reproductibles de bonne tenue mécanique dont le degré de vide est de l'ordre de 0,9. La structure du métal déployé fait également office de promoteur de turbulence. Chaque grille possède une résistance faible et la différence de potentiel entre les deux extrémités de l'électrode volumique reste raisonnable. De plus, la surface métallique de chaque grille est équipotentielle. Par ailleurs, plusieurs études [6-10] démontrent l'intérêt de l'utilisation du métal déployé en électrosynthèse organique et en particulier dans les procédés mettant en œuvre un électrolyte biphasique (suspension/émulsion) [7]. En effet, la structure du métal déployé est suffisamment ouverte pour permettre le passage d'une émulsion sans coalescence et favorise les contacts gouttelettes/électrode qui contribuent à l'augmentation des vitesses de transfert de matière à l'électrode. Dans le cas d'un empilement de grilles de métal déployé de hauteur *L* (fig 1), le mouvement de va-et-vient de la solution dû à l'inversion périodique du sens de l'écoulement se traduit par un nombre important de passages à travers l'empilement.

Lorsque le réacteur est alimenté par un électrolyte biphasique liquide/liquide, la pulsation de la phase liquide permet, pour un régime avec inversion du sens de la vitesse d'écoulement, de multiplier les contacts triphasiques électrode/phase organique non conductrice (ou très faiblement)/phase aqueuse conductrice et d'améliorer ainsi le transfert de matière aux interfaces.

Réaction modèle : oxydation indirecte d'alcools secondaires par un médiateur inorganique

L'oxydation directe des alcools est parfois impossible par voie électrochimique car elle intervient bien souvent

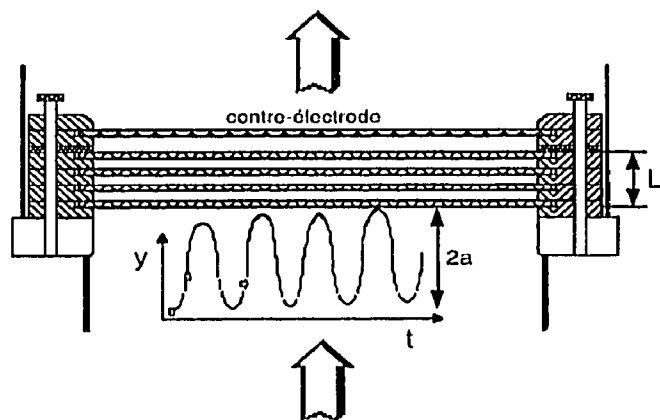


Fig 1. Représentation schématique de l'électrode poreuse percolée pulsée : L hauteur de l'empilement d'électrodes de travail; a amplitude de pulsation.

à des potentiels supérieurs à $+2,0$ V/ECS (électrode au calomel saturé) [11, 12] se situant hors du domaine d'électroactivité du solvant étudié. Une manière de résoudre ce problème consiste à effectuer l'oxydation par voie indirecte à l'aide d'un couple médiateur, le médiateur étant utilisé comme vecteur d'électrons pour réaliser une réaction rédox en solution.

La réaction modèle que nous avons choisi d'étudier est l'oxydation indirecte d'alcools secondaires en cétone en présence d'iodures (médiateur inorganique). Ce médiateur permet de réaliser l'oxydation des alcools en milieu aqueux ou hydro-organique à partir d'un potentiel d'environ $0,6$ V/ECS, ce qui correspond à un gain d'énergie important. L'oxydation de l'ion iodure fournit, in situ, EII (une espèce iodée intermédiaire) de degré $+I$, active sur l'alcool. La nature de cette espèce est encore aujourd'hui discutée. L'iode qui correspond au degré d'oxydation intermédiaire (degré 0) se forme transitoirement dans le milieu. Dans le cas d'un alcool secondaire, le schéma réactionnel est le suivant :

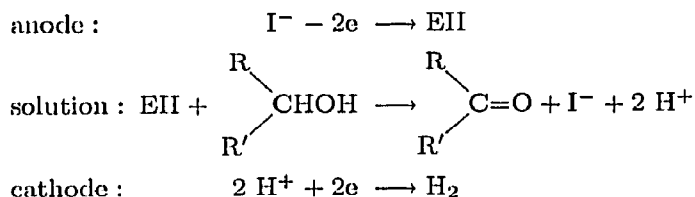


Schéma 1. Réactions mises en jeu aux électrodes et en solution lors de l'oxydation d'un alcool secondaire en cétone en milieu iodure.

Cette réaction présente l'avantage d'utiliser moins d'un équivalent en iodure et peut être effectuée dans une cellule non compartimentée car l'étape électrochimique de formation de l'EII est irréversible et cette espèce a une durée de vie très courte [13-15]. L'électrolyse indirecte peut être réalisée à intensité constante (régénération du médiateur), sur anode de carbone ou de platine, en milieu hydro-organique de pH neutre voire légèrement basique [14]. Pour des pH plus acides on risque d'accumuler de l'iode dans le milieu et de produire beaucoup moins d'espèces actives.

Les premiers travaux faisant référence à l'électrooxydation indirecte des alcools en milieu iodure ont été réalisés par Shono et al [16]. D'après ces auteurs, l'espèce iodée intermédiaire active sur l'alcool serait l'ion iodonium I^+ . L'EII est une espèce instable qui n'est pas produite uniformément dans le milieu, car générée seulement à la surface de l'électrode. L'espèce active diffuse ensuite de l'électrode vers la solution où elle subit des réactions chimiques avec le substrat. Il est donc nécessaire d'optimiser la production de l'EII à l'électrode et de favoriser son transfert vers la solution. Pour cela, il faut accroître la vitesse de transfert de matière à l'électrode (l'étape électrochimique est limitée par la diffusion de l'ion iodure) et offrir une grande surface d'électrode par unité de volume. En milieu biphasique, la réaction entre l'EII et l'alcool a lieu à l'interface liquide/liquide. Il faut, dans ce cas, offrir une grande surface d'échange et favoriser les contacts triphasiques. L'utilisation conjointe de la pulsation, d'une électrode volumique et d'une dispersion ultrasonore devrait permettre d'améliorer toutes ces conditions, d'où l'intérêt de notre étude.

Partie expérimentale

Réacteur, système dispersif et circuit hydraulique

Le réacteur d'électrosynthèse et l'ensemble des équipements annexes ont déjà fait l'objet d'une description détaillée dans un article précédent [17]. Le réacteur est monté sur un système mécanique de pulsation et peut être alimenté soit par un électrolyte homogène, soit par une émulsion générée par un dispositif de dispersion ultrasonore de fréquence 20 kHz (sonde à flux continu équipée d'un transducteur piézoélectrique). Dans les deux cas, l'alimentation s'effectue à partir d'un bac de prémélange (ou récipient de stockage) par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Le réacteur fonctionne en circuit fermé (mode discontinu) et traite un volume réactionnel d'environ $1,2$ L. Lorsque la solution est homogène ou lorsque l'émulsion comporte une phase dispersée moins dense que la phase aqueuse continue, l'introduction s'effectue à la base du réacteur, et le recyclage par surverse. La figure 2 montre le schéma de l'ensemble de l'installation.

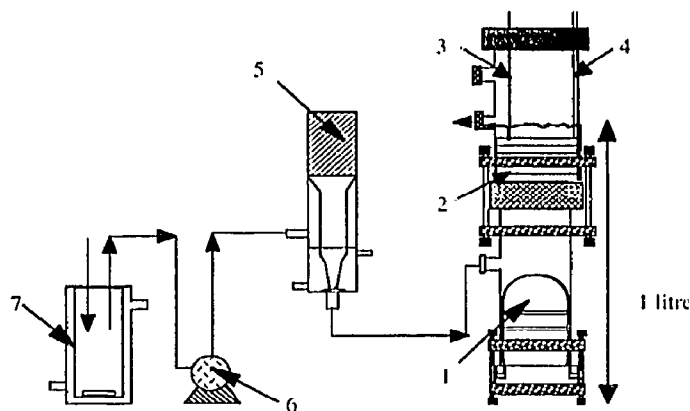


Fig 2. Représentation schématique de l'ensemble de l'installation : (1) piston en téflon; (2) électrodes; (3) capillaire de Luggin (électrode de référence au calomel saturé); (4) amenées de courant; (5) cellule continue à ultrasons; (6) pompe péristaltique; (7) récipient de stockage.

Cellule d'électrolyse et électrodes

Le réacteur est équipé d'une cellule non compartimentée de configuration axiale pour un diamètre de passage de 8 cm. Le montage électrique de la cellule est monopolaire et chaque électrode possède sa propre amenée de courant. L'électrode de travail est composée d'un empilement de grilles circulaires de métal déployé avec une distance interélectrodes de 4 mm. Ces empilements sont réalisés à l'aide d'un dispositif porte-électrodes constitué de cales en téflon permettant de régler l'espacement entre les électrodes. La contre-électrode est placée à 1 cm au dessus de l'empilement comme représenté sur la figure 1.

Pour le procédé d'oxydation indirecte des alcools, nous utilisons des électrodes en titane platiné (diamètre : 8 cm ; couche de platine : 2,5 μm) provenant de la société Degussa, France. Un maillage fin (micromaille de type F : grande diagonale de longueur 6 mm) est utilisé pour l'électrode de travail. Pour notre étude, nous travaillons avec des empilements de trois et quatre grilles et les surfaces mises en jeu sont respectivement de 3,15 et 4,2 dm^2 . La contre-électrode est une grille à maille large de type N (grande diagonale de longueur 10 mm).

Conditions générales d'électrolyse

Toutes les expériences sont conduites à température ambiante (autour de 20 °C). Le bac de stockage est muni d'une double enveloppe qui permet d'assurer une régulation en température par circulation d'eau en cas d'échauffement de la solution par effet Joule.

Les courbes I-E sont tracées à l'aide d'un dispositif potentiostatique à trois électrodes (Tacussel PJT 35 V-2 A), la vitesse de balayage en potentiel étant de 0,15 $\text{V}\cdot\text{min}^{-1}$. Les électrolyses en réacteur pulsé sont conduites à intensité constante (mode intensiostatique à trois électrodes ou montage à deux électrodes avec une alimentation stabilisée Heinzinger 32 V-6 A). La mesure, ou l'imposition du potentiel dans l'électrode volumique, se fait par l'intermédiaire d'une électrode de référence au calomel saturé à double jonction,

reliée à un cathéter passant dans un petit tube creux recouvert d'une gaine protectrice. L'ensemble constitue une sonde (capillaire de Luggins) qui peut être déplacée le long de l'empilement grâce à une rainure commune à l'ensemble des cales.

La plage de variation des paramètres pulsatoires est la suivante :

$$0 \leq a_{\text{liq}} \leq 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ m} ; \quad 0 \leq f \leq 1,33 \text{ Hz}$$

Quant à la vitesse moyenne d'écoulement v_0 elle est généralement comprise entre 0 et 6 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (0,1 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). La vitesse maximale atteinte en écoulement pulsé (terme $a\omega$) dans notre domaine de fonctionnement est de l'ordre de 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. En milieu biphasique, des vitesses élevées sont nécessaires pour assurer le transport hydraulique de l'émulsion. L'électrolyse d'une émulsion sans pulsation et à faible débit entraîne assez rapidement la coalescence des gouttes dans l'électrode.

Nature et composition des électrolytes

La nature et la composition des électrolytes sont indiquées dans le tableau I. En milieu homogène, l'étude a porté sur un alcool moyennement soluble dans l'eau (cyclohexanol, 99 %, Aldrich). Le *t*-butanol (alcool tertiaire) est utilisé comme co-solvant car il n'est pas oxydable. De plus, il est miscible à l'eau en toute proportion. En milieu biphasique, l'étude a porté sur des alcools insolubles dans l'eau (2-octanol et 1-phényl-1-propanol, 98 %, Aldrich).

Analyse des produits

La solution en fin d'électrolyse et les échantillons prélevés sont traités au préalable avec une solution saturée de thio-sulfate de sodium afin d'éliminer l'iode qui s'est accumulé dans le milieu. Après extraction des produits à l'éther, l'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire polaire de 50 m (Chrompack) CP-Wax-58 CB (équivalents : OV 351 ou BP 21).

Tableau I. Rendement en cétone et sélectivité obtenus lors d'électrolyses dans différents milieux et pour différents temps d'électrolyse^a.

Essai	Composition du milieu	a (cm)	f (Hz)	Q^d (F/mol)	Taux conversion ^e X_C (%)	Rendement en cétone ^f R_C (%)	Sélectivité ^g S_C (%)
1 ^b	Eau, <i>t</i> -butanol (5 % vol), cyclohexanol (milieu homogène)	1,23	1,33	4,8	89	66	74
2 ^c	Eau, <i>t</i> -butanol (5 % vol), cyclohexanol	1,23	1,33	3,3	69,5	56	81
3 ^d	Eau, <i>t</i> -butanol (10 % vol)/ 1-phényl-1-propanol (émulsion)	1,23	1,33	2,5	34	33	97
4 ^b	Eau/cyclohexane (5 % vol), 2-octanol (émulsion)	0,82	1,33	2,0	—	6	—
5 ^b	Eau/2-octanol (émulsion)	0,82	1,33	2,0	—	9	—
6 ^b	Eau, <i>t</i> -butanol (20 % vol)/ 2-octanol (émulsion)	0,82	1,33	2,0	—	30	—

Conditions communes : [alcool] = 0,1 M ; [KI] = 0,05 M ; électrolyte support : KCl 0,2 M ; $i = 0,64 \text{ A}/\text{dm}^2$; $v_0 = 2 \text{ cm}/\text{min}$; $V_{\text{solution}} = 1,2 \text{ L}$; $S_{\text{el}} = 3,15 \text{ dm}^2$ (trois grilles) ou $4,20 \text{ dm}^2$ (quatre grilles). ^a En mode intensiostatique, le temps d'électrolyse est donné par : $t \text{ (s)} = 96\,500 \cdot Q \text{ (F/mol)} \cdot [\text{alcool}]_{\text{initiale}} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}) \cdot V_{\text{solution}} \text{ (L)} / (0,64 \cdot S_{\text{el}} \text{ (dm}^2))$; ^b empilement de trois grilles ; ^c empilement de quatre grilles ; ^d quantité d'électricité passée par mole d'alcool initialement présent ; ^e définition du taux de conversion : $X_C = (\text{nombre de moles d'alcool à l'instant initial} - \text{nombre de moles d'alcool à l'instant } t) / (\text{nombre de moles d'alcool à l'instant initial})$; ^f définition du rendement en cétone : $R_C = (\text{nombre de moles de cétone à l'instant } t) / (\text{nombre de moles d'alcool à l'instant initial})$; ^g définition de la sélectivité en cétone : $S_C = R_C / X_C$.

Résultats et discussion

Milieu homogène

• Déroulement de la réaction

En début d'électrolyse, la solution prend rapidement une coloration jaune-orangé (formation d'une faible proportion d'iode dans le milieu). Simultanément, on observe l'apparition du dégagement d'hydrogène à la cathode qui entraîne localement une élévation du pH de l'électrolyte. L'iode continue ensuite à se former très lentement (la coloration rougeâtre du milieu s'accroît) et le dégagement d'hydrogène diminue un peu (réduction de l'iode à la contre-électrode). Progressivement le pH de l'électrolyte décroît car la réaction chimique entre l'alcool et l'EII libère des protons dans le milieu réactionnel, ce qui permet de compenser la consommation des protons à la cathode. À long terme, le pH tend vers une valeur d'équilibre. Le pH de la solution en fin d'électrolyse est généralement très proche du pH initial (pH final ≈ 6 pour un pH initial de 5). La tension U , mesurée aux bornes de la cellule, peut être considérée comme constante pendant toute la durée de l'électrolyse, ce qui est intéressant si on désire opérer à potentiel constant.

La figure 3 montre l'apparition de la cyclohexanone au cours de l'électrolyse. L'évolution du rendement en

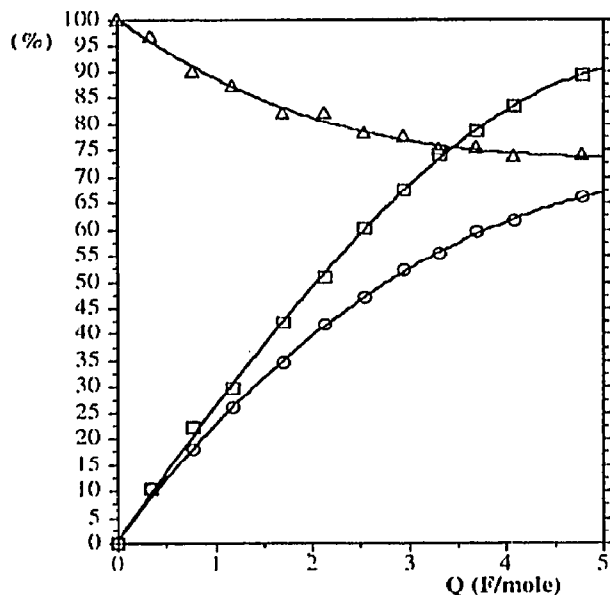


Fig 3. Électrolyse indirecte du cyclohexanol en réacteur pulsé (empilement de trois grilles) dans les conditions optimales relevées par les plans d'expérience : [alcool] = 0,1 M; [KI] = 0,05 M; électrolyte support : KCl 0,2 M; tension de cellule : $U = 4,2$ V; pH initial = 6; pH final = 6,5; $i = 0,64$ A·dm $^{-2}$; $v_0 = 2$ cm·min $^{-1}$; [iode] = $4,6 \cdot 10^{-3}$ M en fin d'électrolyse; température ambiante.

□ Taux de conversion : $X_C = (\text{nombre de moles d'alcool à l'instant initial} - \text{nombre de moles d'alcool à l'instant } t) / (\text{nombre de moles d'alcool à l'instant initial})$;
 ○ Rendement en cétone : $R_C = (\text{nombre de moles de cétone à l'instant } t) / (\text{nombre de moles d'alcool à l'instant initial})$;
 △ Sélectivité en cétone : $S_C = R_C / X_C$.

cyclohexanone (R_C) ainsi que du taux de conversion (X_C) a été obtenue par analyse de prélèvements effectués dans le récipient de stockage. Le rendement en cyclohexanone et le taux de conversion augmentent en fonction de la quantité d'électricité consommée (ou du temps à intensité constante) tandis que la sélectivité (S_C) diminue. La sélectivité diminue car la cyclohexanone réagit en partie avec l'EII pour former la 2-hydroxycyclohexanone. La formation de ce sous-produit intervient vraisemblablement à partir de la forme énol de la cyclohexanone.

• Comparaison avec le régime d'écoulement non pulsé

Sur la figure 4 sont représentées les courbes d'évolution du rendement en cyclohexanone en fonction du temps relatives aux deux régimes d'écoulement. En écoulement non pulsé (de type piston [5]), la composition instantanée du mélange réactionnel n'est plus la même en tout point du réacteur. Toutefois, le rendement par passe étant très faible, les gradients de concentration entre différents points du réacteur sont peu importants.

Lorsque l'électrolyse est effectuée sans pulsation, il se forme progressivement des cristaux d'iode à la surface des électrodes, ce qui nuit au bon fonctionnement du réacteur. Le rendement en cyclohexanone augmente avec la durée de l'électrolyse mais l'évolution est très lente. Pour un empilement de trois grilles et une consommation de 2 F·mol $^{-1}$ d'alcool, le rendement en cétone est environ quatre fois plus faible qu'en régime pulsé. Même avec une densité de courant plus faible, nous observons toujours la présence d'une quantité importante d'iode à l'état solide sur les électrodes. En régime pulsé, lorsque l'on travaille à faible amplitude et faible fréquence, on décèle également la présence

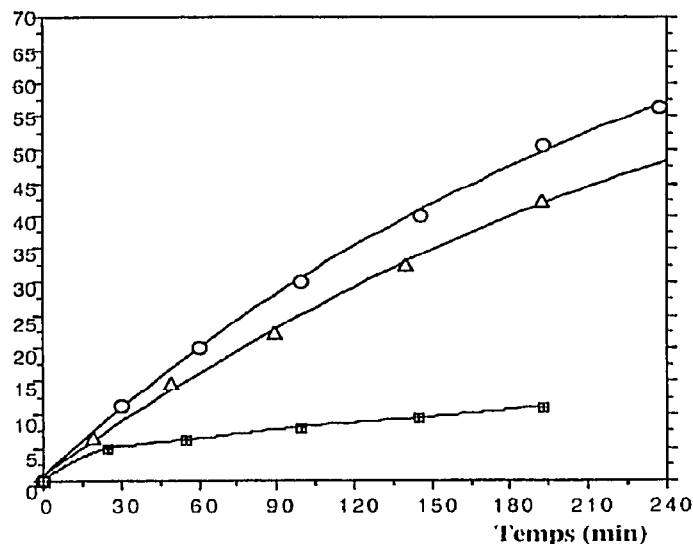


Fig 4. Évolution du rendement en cétone en fonction du temps. Conditions communes : [alcool] = 0,1 M; [KI] = 0,05 M; électrolyte support : KCl 0,2 M; $i = 0,64$ A·dm $^{-2}$; $v_0 = 2$ cm·min $^{-1}$; température ambiante. En écoulement pulsé : $\alpha = 1,23$ cm; $f = 1,33$ Hz. ○ 4 grilles (écoulement pulsé); △ 3 grilles (écoulement pulsé); □ 3 grilles (sans pulsation).

d'une petite quantité d'iode à l'état solide. La pulsation évite apparemment, grâce à la turbulence, l'accumulation d'iode à la surface de l'électrode empêchant ainsi sa cristallisation.

Dans la mesure où ce phénomène est directement lié à l'absence d'agitation, nous avons cherché à le minimiser en augmentant la vitesse de circulation de l'électrolyte ($6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$) de manière à accroître la turbulence au niveau des électrodes. Ces conditions permettent effectivement de limiter la formation des cristaux d'iode, mais après environ 1 h d'électrolyse, il se produit un blocage de la réaction avec l'apparition d'un précipité d'iodate de potassium sur l'électrode (augmentation du pH). Ce phénomène peut s'expliquer par une cinétique réactionnelle trop lente due à un temps de contact insuffisant des réactifs dans l'électrode.

• Optimisation de la réaction et analyse des effets

Dans le but de quantifier les effets des principaux paramètres et de connaître leurs interactions éventuelles, notamment en ce qui concerne les paramètres pulsatoires, nous avons mis en œuvre la méthodologie des plans d'expériences. Les plans d'expériences ont été construits à l'aide du logiciel Nemrod (LPRAI-Aix-Marseille) en considérant comme réponses le taux de conversion (X_C) en fin d'électrolyse et le rendement en cétone (R_C) au stade de $2 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$. La deuxième réponse correspond aux conditions optimales recherchées, car la sélectivité (S_C) de la réaction décroît en fonction de la quantité d'électricité consommée. Par conséquent, pour une consommation donnée, il est souhaitable d'obtenir le rendement en cétone le plus élevé possible. La figure 5 donne une représentation graphique des effets selon Pareto correspondant à un plan factoriel complet 2^3 prenant en compte l'influence de l'amplitude a ($0,41 \text{ cm} \leq a \leq 1,23 \text{ cm}$), de la fréquence f ($0,53 \text{ Hz} \leq f \leq 1,33 \text{ Hz}$) et de la densité de courant i ($0,635 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2} \leq i \leq 0,982 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$), ainsi que les interactions possibles entre les paramètres $i-a$, $i-f$, $a-f$ et $i-a-f$. Rappelons que dans cette représentation, la valeur de chaque effet est élevée au carré et divisée par

la somme des carrés des effets et le résultat est multiplié par 100.

On constate que le taux de conversion dépend essentiellement de la densité de courant et de la fréquence de pulsation et que l'interaction entre ces deux paramètres est importante. L'amplitude, en revanche, a beaucoup moins d'influence. L'effet des paramètres pulsatoires sur le taux de conversion peut être relié au nombre maximal de passages à travers l'électrode volumique, car ce nombre dépend principalement de la fréquence.

Par rapport aux effets observés sur le taux de conversion, on s'aperçoit (fig 5) que l'effet de l'amplitude sur le rendement en cétone, est beaucoup plus important que sur le taux de conversion. L'amplitude joue par conséquent un rôle non négligeable en ce qui concerne la sélectivité de la réaction. Cet effet peut s'expliquer par le fait que l'amplitude permet d'augmenter le volume « apparent » de l'électrode et, par conséquent, la probabilité de contact dans l'électrode. On remarque par ailleurs, que, s'il existe une interaction entre la densité de courant et l'amplitude ($i-a$), la fréquence est un facteur indépendant des autres (ou très peu dépendant si l'on prend en compte les effets au risque de 5 %). On peut donc chercher à optimiser le rendement en travaillant toujours avec une fréquence donnée la plus élevée possible. Le rendement maximal au stade de $2 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'alcool est obtenu pour une densité de courant de $0,635 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (borne inférieure), une amplitude et une fréquence de pulsation maximales.

La figure 3 représente l'évolution du taux de conversion, du rendement en cétone et de la sélectivité en fonction de la quantité d'électricité consommée et dans les conditions optimales fournies par le plan d'expériences. Dans ces conditions, nous avons pu obtenir un taux de conversion de 89 % avec une sélectivité de 74 % (essai 1 du tableau I). Les conditions optimales obtenues correspondent aux valeurs maximales des paramètres pulsatoires et pratiquement aux limites technologiques du pulseur.

Nous avons également reconduit l'électrolyse indirecte du cyclohexanol dans les conditions optimales du plan d'expériences après avoir augmenté la surface de

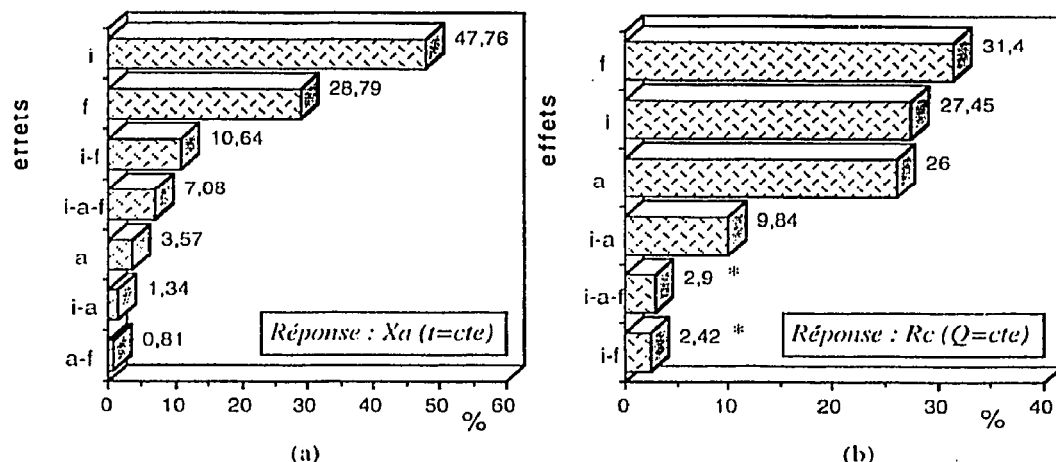


Fig 5. Analyse graphique des effets selon Pareto. Plan factoriel complet 2^3 prenant en compte l'influence de la densité de courant i , de l'amplitude a et de la fréquence f sur le taux de conversion X_C (a) et sur le rendement R_C (b). Les effets sont significatifs au risque de 1 % sauf pour (*) : risque de 5 %.

l'électrode de $1,05 \text{ dm}^2$ en ajoutant une quatrième grille de titane platiné (fig 4, essai 2 du tableau I). Le fait d'ajouter une quatrième grille induit une augmentation de la chute globale du potentiel dans l'électrode d'environ 100 mV. Malgré cette augmentation de la chute du potentiel, nous enregistrons après 4 h d'électrolyse, un gain de 10 % pour le rendement en cétone (fig 4) et un gain de 9,5 % pour le taux de conversion. Par ailleurs, pour un taux de conversion donné, la sélectivité et la quantité d'électricité consommée pour transformer une mole d'alcool sont exactement les mêmes que celles obtenues avec un empilement de trois grilles. Une plus grande surface d'électrode permet, par conséquent, d'accroître la productivité du réacteur. Le gain en productivité augmente avec la durée de l'électrolyse. La consommation électrique du réacteur après 1 h d'électrolyse est de $5,7 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ de cétone. Une augmentation de la surface développée de l'électrode devrait en principe conduire à de meilleures performances. Le résultat obtenu ici va dans ce sens, ce qui est prometteur en vue d'une extension à plus grande échelle.

Milieu biphasique

Il était intéressant de voir qu'elles étaient les performances du réacteur en milieu biphasique. Nous nous sommes intéressés à l'électrolyse indirecte d'alcools très peu solubles dans l'eau à partir d'un électrolyte biphasique préalablement dispersé sous ultrasons. Nous avons choisi comme exemple d'application l'oxydation indirecte du 2-octanol en 2-octanone du 1-phényl-1-propanol en propiophénone (phényléthylcétone). Les cétones obtenues sont insolubles dans l'eau.

Étant donné que la cinétique de la réaction dépend de la nature de l'interface liquide/liquide, nous nous sommes proposés dans le cas du 2-octanol de faire varier la nature de cette interface en étudiant différents systèmes biphasiques (essais 4-6 du tableau I).

Malgré l'utilisation de la pulsation et des ultrasons, on constate que le processus d'oxydation indirecte en présence de cyclohexane ou en absence de *t*-butanol (essais 4 et 5) est extrêmement lent. Le rendement en cétone au stade de $2 \text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ est cinq fois plus élevé pour le système eau/*t*-butanol/2-octanol que pour le système eau/cyclohexane/2-octanol. L'autre système présente un comportement intermédiaire. Les rendements obtenus sont apparemment liés à la proportion d'alcool soluble en phase aqueuse. En suivant l'évolution des concentrations nous avons pu établir que la cinétique de formation était assimilable à une cinétique d'ordre zéro par rapport au cyclohexanol, le processus d'oxydation indirecte étant probablement limité par une étape de transfert liquide/liquide.

L'essai 3 a été réalisé dans le cas où l'électrode volumique est constituée d'un empilement de quatre grilles dans les conditions optimales du plan d'expériences. Les résultats obtenus au stade de $2,5 \text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont satisfaisants si on tient compte du fait que l'électrolyse est réalisée sans agent surfactant et avec seulement 10 % de *t*-butanol. La cinétique réactionnelle est beaucoup plus lente en milieu biphasique liquide/liquide, mais la réaction est assortie d'une bonne sélectivité.

Il ressort des études menées en milieu biphasique liquide/liquide, que l'électrolyse en réacteur pulsé d'une émulsion générée par un système externe de dispersion ultrasonore sans surfactant semble donner des résultats intéressants, dans le cas d'un électrolyte binaire eau salée/substance organique où le réactif (peu ou moyennement soluble dans l'eau) est directement mis au contact de la phase aqueuse. Dans le cas d'une émulsion eau salée/acétophénone, nous avons constaté que l'électrode de travail fonctionnait en régime cinétique et nous avons pu effectuer l'électrolyse avec des intensités de courant nettement supérieures aux intensités limites obtenues avec une solution aqueuse saturée d'acétophénone [18]. Dans l'optique d'un procédé électrochimique de conversion d'une substance organique peu ou moyennement soluble dans l'eau, nous pensons que l'électrolyse en réacteur pulsé de tels systèmes offre des perspectives intéressantes. Notons également que la mise en œuvre d'un tel procédé en réacteur pulsé présente un avantage sérieux par rapport aux réacteurs de type filtre-presses car la pulsation permet de s'affranchir des contraintes liées à la vitesse de circulation de l'émulsion dans le réacteur. Les essais réalisés en présence d'un solvant peu polaire (électrolyte ternaire : eau salée/toluène/acétophénone ou eau salée/2-octanol/cyclohexane par exemple) n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants. Les ultrasons permettent d'augmenter considérablement la surface d'échange mais ne peuvent pas, dans ce cas, se substituer totalement à un agent de transfert de phase. Il serait intéressant d'opérer avec une faible quantité d'agent de transfert de phase ou même de coupler les ultrasons et l'électrochimie dans une même cellule [19].

Conclusion

Nous avons testé l'efficacité du réacteur à électrode volumique percolée pulsée sur deux réactions électro-organiques modèles très différentes : l'oxydation indirecte d'alcools secondaires et la réduction de l'acétophénone qui a fait l'objet d'un article précédent [18]. Dans les deux cas, nous avons pu mettre en évidence l'apport bénéfique de la pulsation de la phase liquide sur les performances de l'électrolyse. L'analyse des effets des paramètres pulsatoires, a montré un certain nombre de points intéressants : la pulsation exerce un effet non seulement sur le transfert de matière, mais également sur la chimiosélectivité des réactions ; le rôle joué par chacun des paramètres pulsatoires (amplitude et fréquence) est identique au niveau du transfert de matière mais différent au niveau de la sélectivité.

Les travaux rapportés dans cet article montrent le bien-fondé de l'application du réacteur à électrode volumique percolée pulsée à l'électrosynthèse organique. À long terme, l'objectif est de développer les applications du réacteur dans la valorisation des produits naturels et de la biomasse et dans la préparation de synthons pour la chimie fine.

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec le soutien et la participation financière d'EDF, département applications de l'électricité.

Références

- 1 Savall A, *L'actualité chimique* (janvier-février 1992), 35
- 2 Lacoste G, Brevet européen, INP de Toulouse (1991) 0 302 891
- 3 Gaschet C, Thèse de l'INP de Toulouse (1991)
- 4 Cognet P, Berlan J, Lacoste G, Fabre PL, Jud JM, *J Appl Electrochem* (1996) 26, 631
- 5 Ratel A, Thèse de l'INP de Toulouse (1987)
- 6 Coeuret F, Storek A, *Éléments de Génie Électrochimique*, Lavoisier, Paris, 1984
- 7 Quéméré MM, Thèse de l'université de Rennes-1, ENSCR (1984)
- 8 Jaccaud M, Brevet français, Produits chimiques Ugine Kulhman (1982) 2 490 683
- 9 Leroux F, Thèse de l'université de Poitiers (juin 1982)
- 10 Coeuret F, Leroux F, *Electrochim Acta* (1983) 28, 1857
- 11 Weinberg NL, Weinberg HR, *Chem Rev* (1968) 68, 449
- 12 Steckhan E, *Angew Chem Int Ed Engl* (1986) 25, 683
- 13 Ogumi Z, Ohashi S, Takehara Z, *Electrochim Acta* (1985) 30, 121
- 14 Kolthoff IM, Jordan J, *J Am Chem Soc* (1953) 75, 1571
- 15 Dryhurst G, Elving PJ, *Anal Chem* (1967) 39, 606
- 16 Shono T, Matsumara Y, Hayashi J, Mizoguchi M, *Tetrahedron Lett* (1979) 2, 165
- 17 Cognet P, Berlan J, Lacoste G, Fabre PL, Jud JM, *J Appl Electrochem* (1995) 25, 1105
- 18 Belmant C, Cognet P, Berlan J, Lacoste G, Fabre PL, Jud JM, *J Appl Electrochem* (1997) 27, sous presse
- 19 Ghanem-Lakhal A, Belmant C, Cognet P, Berlan J, Lacoste G, Fabre PL, Jud JM, *Entropie* (1996) 195, 3