



HAL
open science

Réacteur d'électrosynthèse microstructuré: conception, étude et développement appliqués à l'oxydation du 4-méthylanisole

Anis Attour

► **To cite this version:**

Anis Attour. Réacteur d'électrosynthèse microstructuré: conception, étude et développement appliqués à l'oxydation du 4-méthylanisole. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT: 2007INPL024N . tel-01752816

HAL Id: tel-01752816

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752816>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : Génie des Procédés

par

Anis ATTOUR

Réacteur d'électrosynthèse microstructuré :
Conception, étude et développement appliqués à l'oxydation
du 4-méthylanisole

Soutenance prévue le 27 Avril 2007 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

Christos COMNINELLIS

Professeur, EPFL - Suisse

André SAVALL

Professeur, UPS - Toulouse

Examineurs :

François LAPICQUE

Directeur de recherche, LSGC - Nancy

Michael MATLOSZ

Professeur, INPL - Nancy

Sabine RODE

Maître de Conférence, INPL - Nancy

Remerciements

La présente étude a été réalisée au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, au sein du groupe Génie des Procédés Microstructurés. Je remercie M. Michel SARDIN, directeur du laboratoire, et M. Laurent FALK, responsable du groupe, de m'avoir accueilli sous leur responsabilité.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Michael MATLOSZ, directeur de ma thèse, pour sa disponibilité malgré un emploi du temps surchargé et pour son aide tout au long de la thèse. Il m'a également permis, au cours de ces années, de réaliser ce travail dans un cadre international et passionnant par ma participation au projet IMPULSE (Task 2.3).

Je remercie également Mme Sabine RODE, co-directrice de ma thèse, d'avoir assuré l'encadrement de ma thèse. L'appui scientifique, l'encadrement, les conseils et le soutien qu'elle m'a apporté tout au long de la période de thèse ont joué un rôle déterminant dans le bon déroulement et la réalisation de ce travail.

Je remercie infiniment M. François LAPICQUE, directeur de recherche CNRS (LSGC), de m'avoir fait bénéficier de ses compétences, son expérience et ses précieux conseils durant cette période. Je le remercie aussi pour la lecture soigneuse de ce mémoire et de m'avoir accordé l'honneur d'évaluer ce travail et de participer au jury.

Ma gratitude va également à M. Athanassios ZIOGAS, ingénieur de recherche à l'Institut de Microtechniques de Mayence (Allemagne), au personnel de l'atelier, en particulier M. Pascal BEAURAIN, pour leur aide et leurs conseils techniques. Je remercie également M. Mathieu WEBER, Responsable du Service Electronique et Mesures Informatisées, pour la partie acquisition des données et instrumentation.

Je remercie sincèrement les professeurs M. Christos COMNINELLIS de l'EPFL (Suisse) et M. André SAVALL de l'UPS (Toulouse) d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je tiens à remercier Tomas BYSTRON, Caroline ADOLF et Vivian PECLOSE qui ont contribué à ce travail en réalisant leur stage ou leur projet de fin d'étude en partie sous ma responsabilité.

Je pense également à toute l'équipe du laboratoire du bâtiment Déglin, et surtout au groupe SysPol, avec qui j'ai partagé une ambiance agréable. Un immense merci à tous mes amis de quotidien Xavier, Inoussa, Nizar, Neila, Mamadou, Nadia, Caroline.....

Je n'oublierai jamais le grand soutien moral apporté par mon père, ma mère et mon frère. Je voudrai les remercier pour leur encouragement lors des moments difficiles de ma vie. Je dédie cette thèse à toute ma famille, notamment, à ma chère Rania qui a toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Je voudrais la remercier pour tout l'amour qu'elle m'a apporté.

Résumé

La synthèse électro-organique est un secteur dans lequel les dispositifs microstructurés peuvent montrer leur potentiel. En effet, l'utilisation industrielle de procédés électrochimiques nécessite des réacteurs possédant une grande surface active pour un faible volume occupé tout en minimisant la chute ohmique au sein du réacteur. Cette étude traite de la conception, la réalisation et la validation d'un réacteur microstructuré destiné à l'électrosynthèse organique. Il s'agit d'un microréacteur à anode segmentée. Le concept de base du réacteur est simple : fonctionnement continu à une seule passe et à haute conversion. Le prototype construit possède dix segments anodiques identiques pouvant être reliés de façon indépendante à un générateur de courant. L'étude proposée consiste à tester ce nouveau dispositif sur une réaction d'électrosynthèse organique d'intérêt industriel.

Le système électrochimique modèle est l'oxydation du 4-méthylanisole en 4-méthoxybenzaldéhyde-diméthylacétal, une oxydation à deux étapes consécutives mettant chacune en jeu le transfert de deux électrons. Une étude sur électrode à disque tournant a permis la détermination des constantes cinétiques et du coefficient de diffusion pour différents matériaux et électrolytes supports testés. Une étude dans un réacteur discontinu a permis le choix des conditions opératoires à mettre en œuvre dans le microréacteur.

La simulation du comportement théorique d'un réacteur électrochimique à électrode de travail non segmentée travaillant à haute conversion pour l'oxydation du 4-méthylanisole a permis de déterminer les conditions pour lesquelles le réacteur apporte un meilleur rendement.

Les essais expérimentaux effectués sur le réacteur microstructuré travaillant en continu et à haute conversion ont montré l'influence de la concentration de l'électrolyte support KF sur le rendement de la réaction. Le fluorure de potassium, KF, possède une certaine incidence sur le déroulement de la réaction et, abaisser la concentration de l'électrolyte support KF de 0,1M à 0,01M a permis d'accroître sensiblement la sélectivité, tout en maintenant la chute ohmique à un niveau raisonnable. De plus, la baisse de la quantité d'électrolyte support permet de simplifier l'étape de séparation en aval de la cellule. Pour un débit optimal de $0,2 \text{ ml min}^{-1}$, une concentration initiale en réactif de 0,1 M et en appliquant un courant égal à 85% du courant théorique nécessaire à convertir totalement le 4-méthylanisole en une seule passe dans la cellule, la sélectivité atteint 86% (pour une conversion de 95%), alors qu'elle n'est que de 68% dans le procédé BASF.

Les performances obtenues avec un microréacteur non segmenté et un autre segmenté utilisant un courant contrôlé selon différentes stratégies ont fait l'objet de comparaison. Pour la réaction choisie, et probablement en raison des excellentes performances du réacteur avec anode non segmentée et de la simplicité du modèle théorique vis-à-vis de la réalité, la distribution contrôlée de courant à l'anode ne permet pas l'amélioration sensible de la productivité.

Ce projet s'inscrit dans une thématique émergente du LSGC visant à la conception et la mise au point de réacteurs novateurs par leurs fonctionnalités.

Sommaire

Nomenclature	1
Introduction Générale	4
Chapitre 1 : Electrosynthèse organique et procédés microstructurés	8
1.1. Introduction	9
1.2. Généralités	9
1.2.1. Principe de fonctionnement de l'électrosynthèse organique.....	9
1.2.2. Séparateurs.....	11
1.2.3. Cellules monopolaires/bipolaires.....	12
1.2.4. Bref historique de l'électrosynthèse organique.....	12
1.2.5. L'innovation dans l'électrosynthèse organique.....	13
1.2.5.1. Couplage des réactions anodiques et cathodiques.....	13
1.2.5.2. Elimination du séparateur.....	14
1.2.5.3. Modulation périodique du courant électrique.....	15
1.3. Les cellules électrochimiques	15
1.3.1. Les cellules à électrodes planes et parallèles de type filtre–presse.....	15
1.3.1.1. Principe de fonctionnement.....	15
1.3.1.2. Les cellules à espacement capillaire.....	16
1.3.2. Les électrodes volumiques.....	17
1.3.2.1. Principe de fonctionnement.....	17
1.3.2.2. L'électrode volumique sectionnée.....	18
1.3.2.3. Exemple d'application de l'électrode volumique sectionnée.....	19
1.4. La microstructuration dans l'électrosynthèse organique	20
1.4.1. Considérations générales.....	20
1.4.2. Les bandes d'électrodes coplanaires interdigitées.....	21
1.4.3. Les cellules à électrodes planes et à espacement inter-électrodes submillimétrique.....	21
1.4.3.1. Les réacteurs à microcanaux.....	22
1.4.3.2. Le réacteur à électrode segmentée et à espace inter-électrodes mince.....	25
1.5. Un nouveau concept : le réacteur à simple passe et à haute conversion pour l'électrosynthèse organique	27
1.5.1. Schémas des procédés traditionnels à faible conversion.....	27
1.5.2. Schéma du processus intensifié à haute conversion.....	28
1.6. Conclusion	29
Chapitre 2 : Etude du système réactionnel modèle : l'oxydation directe du 4-méthoxy-toluène	31
2.1. Introduction	32
2.2. Etude bibliographique de la synthèse de l'anisaldéhyde	33
2.2.1. Utilité de l'anisaldéhyde.....	33
2.2.2. Synthèse chimique de l'anisaldéhyde.....	34
2.2.3. Synthèse électrochimique de l'anisaldéhyde.....	34
2.2.4. Production industrielle de l'anisaldéhyde.....	36
2.3. Mécanisme réactionnel et caractérisation de la réaction	37
2.3.1. Mécanisme réactionnel.....	38
2.3.2. Caractérisation de la réaction.....	39

2.4. Dispositif de mesure et conditions expérimentales	42
2.4.1. Choix des produits chimiques et matériaux	42
2.4.1.1. Les matériaux d'électrode	42
2.4.1.2. Choix du milieu électrolytique	44
2.4.2. Montage expérimental.....	45
2.4.3. Détermination de la chute ohmique.....	48
2.4.4. Optimisation de la concentration en électrolyte	49
2.4.5. Observation des matériaux au microscope électronique à balayage	49
2.4.6. Précautions expérimentales	50
2.4.7. Principe de fonctionnement d'une électrode à disque tournant	52
2.5. Mesures effectuées et exploitations	53
2.5.1. Procédure de détermination des voltampérogrammes.....	53
2.5.2. Résultats et premières interprétations	54
2.5.3. Sélection et développement du modèle	57
2.5.4. Simulation des courbes ($i - E$)	59
2.5.5. Application du modèle aux courbes voltammétriques expérimentales ($i - E$)	61
2.6. Etude de la réaction dans un réacteur discontinu en mode galvanostatique	64
2.6.1. Montage expérimental et conditions opératoires	64
2.6.2. Résultats expérimentaux	66
2.7. Conclusion	71
Chapitre 3 : Modélisation du système réactionnel dans un réacteur électrochimique à haute conversion	73
3.1. Introduction	74
3.2. Modèle du réacteur à électrode non segmentée	74
3.2.1. Hypothèses du modèle et schéma réactionnel.....	74
3.2.2. Développement du modèle.....	75
3.2.3. Mise sous forme adimensionnelle	77
3.2.4. Résolution du modèle.....	81
3.3. Simulation du fonctionnement de la cellule avec une électrode non segmentée 81	
3.3.1. Hypothèses du système réactionnel.....	81
3.3.2. Le domaine paramétrique.....	82
3.3.3. Distribution de la densité de courant adimensionnelle.....	83
3.3.4. Distribution de la surtension adimensionnelle	84
3.3.5. Distribution du facteur de densités de courant	86
3.3.6. Profils de concentration.....	88
3.3.7. Conversion du réactif, sélectivité et rendement du produit.....	90
3.4. Conclusion	92
Chapitre 4 : Conception et étude du microréacteur	94
4.1. Introduction	95
4.2. Dispositif expérimental et mise au point des méthodes	95
4.2.1. Le microréacteur	95
4.2.1.1. Conception du microréacteur	95
4.2.1.2. Construction et description du microréacteur	96
4.2.2. Dispositif expérimental et techniques de mesure	98
4.2.3. Grandeurs et paramètres	100
4.3. Caractérisation de la cellule électrochimique	102
4.3.1. Perte de charge	102
4.3.2. Echauffement du microréacteur	103
4.4. Incertitudes de mesures et reproductibilité des expériences	106
4.5. Choix de l'électrolyte support	106

4.6. Influence du débit sur les performances du réacteur	108
4.6.1. Cas d'une faible concentration de p-MT	108
4.6.2. Cas d'une concentration élevée de p-MT	110
4.7. Influence de la concentration en électrolyte support	116
4.7.1. Choix de la concentration de l'électrolyte support KF	116
4.7.2. Suivi de la réaction dans l'espace	121
4.8. Comparaison entre les mesures expérimentales et le modèle théorique	122
4.8.1. Cas d'une alimentation en mode court-circuité.....	122
4.8.2. Cas d'une distribution uniforme du courant.....	126
4.9. Evaluation des performances d'un réacteur à anode segmentée	128
4.9.1. Influence de la stratégie d'alimentation en courant	128
4.9.2. Etude de la stratégie d'alimentation: segment par segment	131
4.10. Conclusion.....	134
Conclusions générales et perspectives.....	136
Références bibliographiques	141
Annexes	151

Nomenclature

Grandeurs dimensionnelles

A	:	4-méthoxy-toluène (p-méthylanisole)
A_v	:	rappor surface de l'électrode de travail sur volume du réacteur (m^{-1})
b	:	paramètre de Tafel de la réaction globale (V^{-1})
b_j	:	paramètre de Tafel de l'oxydation du composé j (V^{-1})
B	:	4-méthoxy-benzylméthylether
C	:	4-méthoxy-benzaldéhyde-diméthylacétal
C_A	:	concentration du réactif ($mol\ m^{-3}$)
C_{A0}	:	concentration initiale du réactif ($mol\ m^{-3}$)
C_{Af}	:	concentration finale du réactif ($mol\ m^{-3}$)
C_i	:	concentration du produit i ($mol\ m^{-3}$)
C_{js}	:	concentration surfacique du produit j ($mol\ m^{-3}$)
C_{jb}	:	concentration du composé j dans la solution ($mol\ m^{-3}$)
C_{Af}	:	concentration finale en 4-méthylanisole ($mol\ m^{-3}$)
$C_{p,Meth}$:	chaleur massique du méthanol ($J\ g^{-1}°C$)
$C_{p-MBDMA}$:	concentration du 4-méthoxy-benzaldéhyde-diméthylacétal ($mol\ m^{-3}$)
C_{p-AH}	:	concentration du 4-méthoxy-benzaldéhyde ($mol\ m^{-3}$)
d	:	distance inter-électrodes (m)
D	:	4-méthoxy-triméthoxytoluène
\mathcal{D}	:	coefficient de diffusion du réactif ($m^2\ s^{-1}$)
E	:	potentiel de la cellule corrigé par la chute ohmique (V)
E_a	:	potentiel anodique (V)
E_c	:	potentiel cathodique (V)
E_0	:	potentiel d'équilibre de la cellule (V)
$E_{0,a}$:	potentiel d'équilibre de la réaction anodique (V)
$E_{0,c}$:	potentiel d'équilibre de la réaction cathodique (V)
$E_{1/2}$:	potentiel de demi-vague de la réaction (V)
I	:	courant appliqué (A)
i	:	densité de courant appliquée ($A\ m^{-2}$)
i_k	:	densité de courant limité par le phénomène cinétique ($A\ m^{-2}$)
i_0	:	densité de courant d'échange ($A\ m^{-2}$)
i_j	:	densité de courant de l'oxydation du produit j ($A\ m^{-2}$)
i_{lim}	:	densité de courant limité par la diffusion ($A\ m^{-2}$)
i_{jlim}	:	densité de courant limite du composé j ($A\ m^{-2}$)
k	:	constante cinétique de la réaction globale ($m\ s^{-1}$)
k_j	:	constante cinétique de l'oxydation du composé j ($m\ s^{-1}$)
k_j	:	constante cinétique de l'oxydation du composé j définies par rapport à un potentiel de référence de 1,35 V ($m\ s^{-1}$)
k_m	:	coefficient de transfert de matière ($m\ s^{-1}$)
L	:	longueur du réacteur (m)
l	:	largeur du réacteur (m)
m	:	pente de Tafel (V/dec)
m_R	:	masse du réacteur (kg)
n_e	:	nombre d'électrons nécessaires à la formation de l'acétal par mole de réactif = 4
n_{ej}	:	nombre d'électrons nécessaires à l'oxydation d'une mole du produit j
n_{eff}	:	nombre d'électrons effectifs consommés pour convertir le réactif
n_{int}	:	nombre d'électrons échangés

Q	:	charge théorique électrique (C)
Q_{max}	:	charge théorique nécessaire à la conversion totale du réactif (C)
$Q_{réacteur}$:	chaleur absorbée par le matériau du réacteur (Watt)
Q_T	:	chaleur dégagée par effet Joule (Watt)
Q_V	:	débit volumique du liquide ($m^3 s^{-1}$)
r	:	rayon du disque de l'électrode (m)
R_{cond}	:	résistance électrique des fils de courant et des contacts (Ω)
R_{ohm}	:	résistance de l'électrolyte (Ω)
S	:	sélectivité de la réaction
T	:	température de la cellule (K)
T_e	:	température à l'entrée du réacteur (K)
T_s	:	température à la sortie du réacteur (K)
t	:	temps de la prise de l'échantillon (s)
u	:	vitesse du liquide ($m s^{-1}$)
U	:	tension de la cellule (V)
U_{ohm}	:	chute ohmique dans l'électrolyte (V)
U_{cond}	:	chute ohmique dans les conducteurs (V)
U'	:	$U - \eta_c - E_{0,c} - E_{0,a}$ (V)
U_{th}	:	tension thermoneutre de la cellule (V)
V	:	volume de la solution (m^3)
V_{ech}	:	volume de l'échantillon (m^3)
V_0	:	volume initial de la solution (m^3)
x	:	coordonnée spatiale suivant la longueur du réacteur (m)

Grandeurs adimensionnelles

f	:	facteur de densité de courant (rapport entre la densité de courant locale et la densité de courant limite locale)
Q^*	:	charge adimensionnelle (rapport entre Q et Q_{max})
C_j^*	:	concentration adimensionnelle du produit j
I^*	:	courant adimensionnel (rapport entre courant total et courant nécessaire pour convertir 100% de réactif)
i^*	:	densité de courant adimensionnelle (rapport entre la densité de courant totale et la densité de courant limite du réactif à l'entrée du réacteur)
i_j^*	:	densité de courant adimensionnelle de l'oxydation du produit j (rapport entre la densité de courant de l'oxydation du composé j et la densité de courant limite du réactif à l'entrée du réacteur)
U^*	:	tension adimensionnelle = $b_A U' - \ln(k_m/k_A)$
x^*	:	coordonnée adimensionnelle spatiale suivant la longueur du réacteur
η_a^*	:	surtension anodique adimensionnelle = $b_A \eta_a - \ln(k_m/k_A)$
Wa	:	nombre de Wagner
Π_1	:	inverse du nombre de Wagner ($1/Wa$)
Π_2	:	nombre d'unités de transfert (NUT)
Π_3	:	k_m/k_A
Π_4	:	b_B/b_A
Π_5	:	k_B/k_A
Π_6	:	n_{eB}/n_{eA}
Π_7	:	b_C/b_A
Π_8	:	k_C/k_A
Π_9	:	k_C/k_A

Lettres grecques

α	:	coefficient de transfert de charge
κ	:	conductivité apparente de l'électrolyte support ($S m^{-1}$)
κ_0	:	conductivité du liquide ($S m^{-1}$)
ν	:	viscosité cinématique de la solution ($m^2 s^{-1}$)
Ω	:	surface de l'électrode à disque tournant (m^2)
ν_{ej}	:	nombre d'électrons intervenant dans l'étape limitante de l'oxydation du produit j
δ	:	épaisseur de la couche de diffusion (m)
ω	:	vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant ($rad s^{-1}$)
θ	:	conversion chimique
ρ	:	rendement chimique
ρ_{meth}	:	masse volumique du méthanol ($kg m^{-3}$)
Φ	:	rendement faradique
φ_j	:	flux de transfert de matière du composé j ($mol m^{-2} s^{-1}$)
η	:	surtension (V)
η_a	:	surtension anodique (V)
η_c	:	surtension cathodique (V)
ΔT	:	variation de la température du réacteur ($^{\circ}C$)

Abréviations

ACN	:	acétonitrile
CV	:	carbone vitreux
CV lisse	:	carbone vitreux à surface lisse
CV coupé	:	carbone vitreux à surface coupée
E.D.T.	:	électrode à disque tournant
GR	:	graphite
OMC	:	octylméthoxycinnamate
p-MT	:	4-méthoxy-toluène (p-méthylanisole)
p-MBME	:	4-méthoxy-benzylméthylether
p-MBDMA	:	4-méthoxy-benzaldéhyde-diméthylacétal
p-AH	:	4-méthoxy-benzaldéhyde (anisaldéhyde)
pr.sec.	:	produits secondaires
rpm	:	tours par minute

Constantes

$C_{p,R}$:	chaleur massique du réacteur (supposé en acier) = $0,51 J g^{-1} ^{\circ}C^{-1}$
F	:	constante de Faraday = $96487 C mol^{-1}$
R	:	constante des gaz parfaits = $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$

Introduction Générale

Introduction Générale

L'évolution des techniques à la fin du vingtième siècle a vu apparaître un nouveau concept, les microtechniques, combinant une course à la miniaturisation des objets et à l'intégration à petite échelle de fonctions sophistiquées de plus en plus complexes [Teuschel 2001, Geschke et al. 2004]. Le potentiel d'innovation résultant de l'utilisation des microtechniques dans le domaine du génie électrochimique est important mais n'a été appréhendé que depuis peu [Ehrfeld et al. 2000, Oroskar et al. 2001, Jensen 2001, Matlosz et al. 2001]. Ces techniques permettent en effet de concevoir et de fabriquer des réacteurs structurés à l'échelle sub-millimétrique développant des surfaces spécifiques élevées qui sont particulièrement intéressantes pour la maîtrise des transferts de chaleur et de matière et donc pour le contrôle local des conditions opératoires. Ceci permet d'accélérer le transfert d'extensités (matière, chaleur, quantité de mouvement et charge électrique) entre phases [Cao et al. 2004, Ge et al. 2005]. Tout procédé mettant en œuvre une transformation chimique dont les performances sont limitées par un transfert d'extensité est ainsi susceptible d'être amélioré dans un système microstructuré [Schwalbe et al. 2002]. Bien que cela ne soit pas une fin en soi en génie des procédés, l'étude de la miniaturisation permet de montrer comment, en jouant sur l'échelle caractéristique du système, on parvient à l'intensification désirée [Commégenge et al. 2004, 2006].

Des études récentes montrent que les systèmes microstructurés commencent à être envisagés pour l'industrie chimique et en particulier dans le domaine de l'électrosynthèse organique [Ziogas et al. 2000, Watts et al. 2004]. L'utilisation des systèmes microstructurés présente plusieurs avantages. Un faible espacement anode-cathode diminue la résistance ohmique au sein de la solution, ce qui permet de réduire la quantité d'électrolyte support dans la solution [Ebersson 1979] ou même de s'affranchir de son utilisation [Ehrfeld et al. 2000, Paddon et al. 2002, Horri et al. 2005]. En effet, les acides et les bases générés électrochimiquement puis neutralisés de façon instantanée peuvent permettre aux produits de se former sans ajout d'électrolyte support [Paddon et al. 2002]. Le débit et l'espace anode-cathode peuvent être optimisés afin de permettre un taux de conversion élevé des produits pour un réacteur continu sans recyclage [Rode et al. 2004]. Tous ces intérêts ont contribué à conduire des recherches sur la conception, la construction et le mode opératoire des microréacteurs chimiques [Abraham et al. 1998, Ehrfeld et al. 2000]. A présent, on est capable de proposer de nouveaux concepts de réacteurs pour améliorer la performance des procédés existants ou pour explorer de nouvelles voies réactionnelles qui semblaient souvent impossibles ou irréalisables pour le développement industriel avec les technologies existantes et les concepts de procédés classiques [Matlosz et Commégenge 2002].

Un des défis principaux dans l'électrosynthèse organique est l'amélioration de la sélectivité à travers le bon choix du matériau d'électrode et l'amélioration ou l'innovation de procédés qui doivent être choisis de façon à permettre la formation du produit voulu sans produits secondaires. Une optimisation d'un procédé de l'électrosynthèse organique dépend non seulement de la possibilité de synthétiser des produits inaccessibles par d'autres voies ou

plus faciles à être synthétisés par les méthodes électrolytiques, mais aussi de la possibilité des cellules électrochimiques d'assurer une forte productivité avec une excellente sélectivité [Ebersson 1979].

Cette étude traite de la conception, la réalisation et la validation d'un réacteur microstructuré à anode segmentée destiné à l'électrosynthèse organique. Du fait de la résistivité importante des milieux organiques, le transport de charge dans l'électrolyte est en effet accompagné d'une chute ohmique élevée qui constitue fréquemment un facteur limitant la performance des procédés d'électrosynthèse. De ce fait, la réduction de la distance inter-électrode rendue possible par la microstructuration est pertinente et a déjà fait l'objet de réalisations de laboratoire [Ziogas et al. 2000]. La mise en oeuvre d'une électrode, constituée de plusieurs sections fines et indépendantes, pourrait de plus améliorer la distribution de courant sur l'ensemble de l'électrode volumique au moyen d'une stratégie de contrôle local du courant. Les performances d'une telle électrode seraient alors supérieures à celles d'une électrode unique. Des études préliminaires théoriques ont montré l'intérêt de la segmentation pour l'intensification des procédés en électrosynthèse organique [Rode et al. 2004, Attour et al. 2005].

Dans le cadre du projet européen IMPULSE visant à montrer l'intérêt des procédés microstructurés, l'objectif du travail de thèse était de réaliser le prototype d'un réacteur électrochimique microstructuré permettant de montrer la faisabilité d'un nouveau concept de réacteur d'électrosynthèse organique. Il s'agit de montrer l'avantage de la microstructuration dans l'amélioration de la productivité d'un procédé d'électrosynthèse organique et de chercher les conditions où le contrôle local de courant est meilleur qu'un courant imposé globalement. L'étude réalisée a consisté à concevoir un microréacteur, de 100 μm de distance inter-électrodes, travaillant en continu et à haute conversion, à chercher les meilleures conditions pour un maximum de sélectivité et à comparer la configuration traditionnelle à une configuration à électrode segmentée dans laquelle le courant est distribué selon une stratégie optimale. Le présent document est structuré comme suit.

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique des différentes améliorations apportées aux électrolyseurs depuis les années 1980 afin d'améliorer leurs performances en électrosynthèse. La conception de l'électrode sectionnée se positionne dans un mouvement ayant débuté dès les années 1990 et visant à une meilleure distribution du courant par divers moyens [Matlosz 1995, Vallières 1997].

Afin de mettre en oeuvre un microréacteur à électrode de travail segmentée, il était primordial de choisir une réaction test adéquate. Une étude bibliographique des différentes réactions envisageables a montré que l'oxydation directe du 4-méthoxy-toluène (p-MT) sur une électrode en carbone correspondait à notre cahier de charges. Le chapitre 2 présente un résumé des connaissances concernant cette oxydation et son mécanisme réactionnel, une étude cinétique réalisée sur un système à électrode tournante afin de caractériser cette réaction, ainsi qu'une étude dans un réacteur discontinu pour choisir les bonnes conditions opératoires à mettre en oeuvre dans un microréacteur fonctionnant en continu.

Le chapitre 3 décrit une étude théorique du comportement d'un réacteur électrochimique non segmenté à haute conversion pour l'oxydation du 4-méthylanisole en fonction de différents paramètres opératoires.

Le chapitre 4 décrit en détail la conception, la réalisation ainsi que le mode de fonctionnement du prototype. Les résultats expérimentaux obtenus dans différentes conditions opératoires sont présentés. Dans ce chapitre, nous étudions notamment l'influence de l'électrolyte support sur les performances du réacteur et testons diverses stratégies d'alimentation électrique du microréacteur.

Nous terminons ce travail par des conclusions et perspectives, qui prennent les points importants à retenir et envisagent la possibilité d'un développement à l'échelle unitaire d'un microréacteur plus performant pour l'oxydation du 4-méthylanisole et l'extension des méthodes développées à d'autres systèmes réactifs.

Chapitre 1

Electrosynthèse organique et procédés microstructurés

1. Electrosynthèse organique et procédés microstructurés

1.1. Introduction

Les méthodes de synthèse par voie électrochimique permettent une maîtrise externe des niveaux énergétiques des électrons échangés lors de la réaction par la valeur de la densité de courant (ou du potentiel) appliquée. Cette possibilité de contrôler directement l'énergie des électrons offre des opportunités de transformations chimiques sélectives. Certains de ces procédés, notamment l'électrosynthèse directe, ont des répercussions positives sur l'environnement, puisque l'utilisation d'agents réducteurs ou oxydants puissants n'est plus nécessaire.

Ce premier chapitre présente une illustration des progrès apportés à la conception des réacteurs d'électrosynthèse organique, une présentation de l'état de l'art et une ouverture vers des nouvelles perspectives. Les développements concernant les cellules électrochimiques ont contribué notamment à la diminution de la consommation d'énergie, à l'amélioration du transport de matière ainsi qu'à l'augmentation de la sélectivité. Nous décrivons principalement les modifications techniques des électrolyseurs. Le stade de développement industriel sera donné chaque fois que l'information a pu être obtenue.

1.2. Généralités

1.2.1. Principe de fonctionnement de l'électrosynthèse organique

Une réaction d'électrosynthèse organique est une réaction électrochimique qui peut être considérée comme la somme de deux demi-réactions :

- Oxydation anodique



- Réduction cathodique



Les deux demi-réactions sont hétérogènes et se produisent à des sites différents sur les deux électrodes opposées de la cellule. Les électrons sont transportés dans le circuit électrique externe de l'anode vers la cathode. Ceci est représenté schématiquement sur la figure I-1.

Dans une cellule électrochimique, contrairement à ce qui se produit pour une pile, la réaction redox a une variation d'enthalpie libre positive ($\Delta G > 0$) [Wendt et Kreysa 2001]. Elle ne se produit donc qu'avec une source d'énergie électrique extérieure (générateur de courant). Pour une cellule d'électrolyse, la cathode et l'anode sont respectivement reliées aux pôles négatif et positif de la source de courant externe.

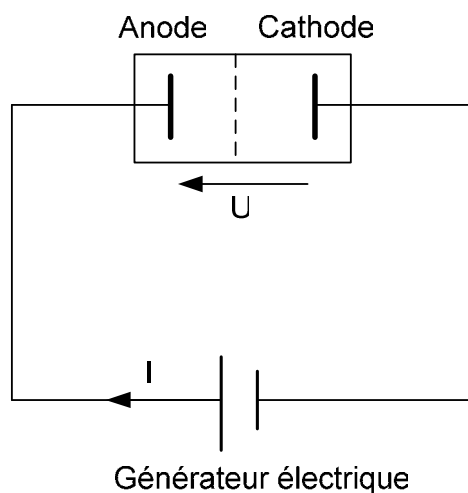


Figure 1-1: Représentation schématique d'une cellule d'électrolyse.

Dans la situation d'équilibre (absence de courant $I = 0$), chacune des deux électrodes se trouve portée par rapport à la solution qui l'avoisine à un potentiel E_{0a} côté anode et E_{0c} côté cathode.

Lorsqu'un courant I est imposé dans le circuit extérieur, les électrodes – où se produisent les réactions – sont portées à des potentiels E_a et E_c qui diffèrent des valeurs correspondantes E_{0a} et E_{0c} à l'équilibre, en raison des réactions sur ces électrodes hors équilibre. Les potentiels E_a et E_c peuvent être écrites sous la forme :

$$E_a = E_{0a} + \eta_a \quad (1-3)$$

$$E_c = E_{0c} + \eta_c \quad (1-4)$$

où η_a et η_c sont respectivement les surtensions à l'anode et à la cathode qui chiffrent l'écart à l'équilibre du potentiel d'électrode. Les surtensions sont associées au passage du courant et peuvent être principalement de deux types :

- D'une part la surtension d'activation qui résulte du transfert de charge à travers la double couche électrochimique. Elle est fonction de la cinétique des réactions aux électrodes
- D'autre part, la surtension de concentration qui est due à l'existence d'une variation de concentration au voisinage de l'électrode considérée

D'une manière générale, la tension aux bornes de la cellule a la forme suivante :

$$U = E_0 + \eta_a + |\eta_c| + U_{ohm} \quad (1-5)$$

où E_0 est le potentiel d'équilibre de la cellule et U_{ohm} désigne l'ensemble de la chute ohmique correspondant d'une part à l'application de la loi d'Ohm dans la solution à chacun des compartiments, d'autre part à la chute ohmique de potentiel dans le séparateur et les amenées de courant.

La figure I-2 fournit une représentation schématique de la tension U pour une densité de courant i . Elle englobe essentiellement :

- 1 : - la tension réversible de l'anode
- la surtension d'activation anodique
- 2 : - la surtension de concentration anodique
- 3 : - la chute ohmique dans l'électrolyte
- la chute de tension à la traversée d'un séparateur
- 4 : - la surtension de concentration cathodique
- 5 : - la surtension d'activation cathodique
- la tension réversible cathodique
- 6 : - la chute de potentiel au niveau des connections électriques

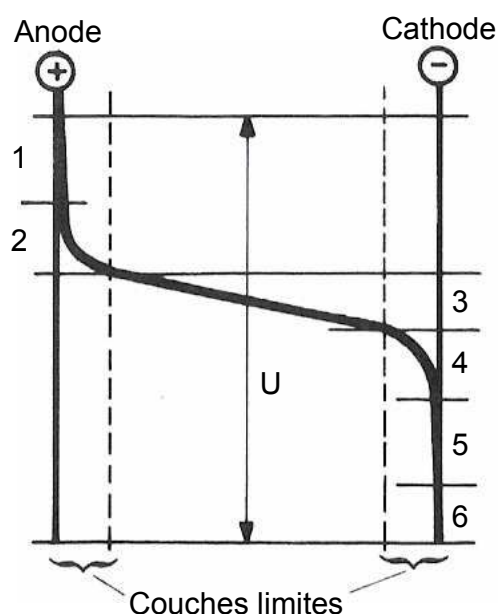


Figure 1-2 : Evolution du potentiel électrique à l'intérieur d'une cellule [Coeuret et Stork 1993].

1.2.2. Séparateurs

Pour les cellules divisées à plusieurs compartiments, le choix de la nature du séparateur utilisé est un paramètre essentiel. Chaque fois que le rôle du séparateur consiste à séparer complètement l'anolyte et le catholyte l'un de l'autre, seules les membranes échangeuses d'ions sont utilisées. Si le procédé tolère quelque peu le mélange entre anolyte et catholyte, ou si la seule raison d'utiliser un séparateur est d'éviter l'arrivée de bulles de gaz du côté de la contre-électrode, alors un diaphragme microporeux (moins cher que les membranes échangeurs d'ions) sera suffisant.

1.2.3. Cellules monopolaires/bipolaires

Les cellules monopolaires peuvent travailler soit en cellule à compartiment unique, soit en cellule à compartiments séparés dans lesquels les anodes et les cathodes alternativement insérées sont connectées en parallèle (figure 1-3).

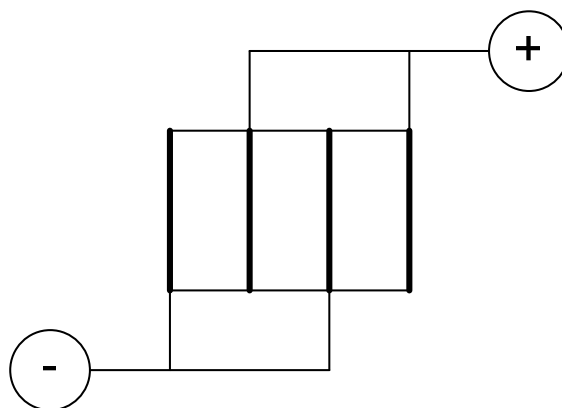


Figure 1-3 : Cellule monopolaire.

Pour les cellules bipolaires (figure 1-4), chaque électrode possède une double polarité : anode d'un côté et cathode de l'autre. Les cellules bipolaires sont généralement assemblées en série en unités de dimensions plus importantes, dans lesquelles les tensions s'additionnent et peuvent atteindre plusieurs centaines de volts.

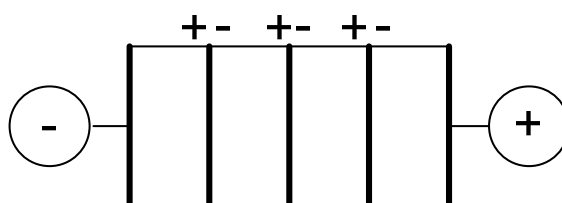


Figure 1-4 : Cellule bipolaire.

1.2.4. Bref historique de l'électrosynthèse organique

L'électrosynthèse organique est connue depuis au moins 150 ans. En 1849, Kolbe découvrit la réaction qui porte son nom: la synthèse de Kolbe. Il s'agit d'une dimérisation d'anions carboxylate à l'anode. Après deux périodes de recherches expérimentales intenses (1920-1940 et 1970-1980), on comprend beaucoup mieux les mécanismes réactionnels les plus courants et on dispose à présent d'une bien meilleure compréhension des possibilités et des limites des procédés d'électrosynthèse organique. L'électrosynthèse organique industrielle a été pour la première fois lancée à grande échelle avec le procédé Nalco développé dans les années 60. Des anodes de plomb y sont converties en plomb tétra-éthyle par dissolution du métal en présence du réactif de Grignard et du chlorure d'éthyle. Ce procédé utilisait un électrolyseur à géométrie de type tube-calandre, similaire aux géométries des échangeurs

de chaleur. Cette géométrie a été abandonnée par la suite en électrosynthèse organique [Wendt et Kreysa 2001].

D'une façon tout à fait différente, le procédé Baizer-Monsanto (1965) utilisé pour la production d'adiponitrile à partir d'acrylonitrile a connu un succès technique et commercial considérable. Ce procédé utilisait un concept de cellule de type filtre-pressé et a suscité de nombreuses innovations dans le domaine du génie électrochimique, ce qui a permis un nouvel essor de l'électrochimie organique [Pletcher et Walsh 1990]. Des avancées technologiques importantes en génie électrochimique ont ainsi été menées à bien ces vingt dernières années pour améliorer les performances des réacteurs en électrosynthèse organique.

Malgré les performances en sélectivité et en efficacité des procédés électrochimiques et malgré les nombreuses publications et brevets concernant les prototypes à l'échelle du laboratoire, le nombre de synthèses réalisées à l'échelle industrielle impliquant des étapes électrochimiques est réduit. Les raisons de cette limitation sont nombreuses et variées. Parmi les difficultés les plus fréquemment rencontrées, il faut citer la faible conductivité des solutions électrolytiques, le coût d'énergie électrique, le coût encore élevé des cellules d'électrolyse, des électrodes et des membranes, sans oublier la grande disponibilité des agents oxydants et réducteurs classiques ainsi que l'efficacité de nombreux procédés non électrochimiques. La complexité d'une transposition d'un résultat prometteur en laboratoire à l'échelle industrielle, liée en particulier au problème de distribution de courant ou de potentiel, entraîne des performances plus faibles que celles attendues et freine le développement des procédés électrochimiques. Cependant, le choix d'un tel procédé peut être justifié par une demande en sélectivité et en pureté de plus en plus élevée, et par des normes environnementales de plus en plus strictes.

1.2.5. L'innovation dans l'électrosynthèse organique

L'innovation dans les procédés d'électrosynthèse organique est liée à de nombreux aspects, comprenant l'amélioration du matériau et de la nature des électrodes [Wendt et Kreysa 2001], mais aussi la modification de la réaction électrochimique proprement dite, obtenue par exemple par le couplage de l'électrochimie avec les ultrasons [Eklund et al. 1996, Lindermeir et al. 2003] et les microondes [Marken et al. 2006, Sur et al. 2004]. D'autres innovations concernent le fonctionnement du procédé, en particulier le choix judicieux des réactions mises en œuvre mais aussi la stratégie d'alimentation en courant. Nous allons passer en revue quelques stratégies d'innovation prometteuses, en excluant dans un premier temps les aspects liés à la géométrie des électrodes qui seront discutés de manière plus détaillée dans un paragraphe ultérieur.

1.2.5.1. Couplage des réactions anodiques et cathodiques

L'utilisation d'une énergie électrique tout au long d'un procédé impose des coûts importants qui peuvent nuire au choix de la voie électrochimique devant une autre voie au niveau industriel. A chaque fois qu'une molécule est oxydée (respectivement réduite), une

quantité de matière équivalente est automatiquement réduite (respectivement oxydée) sur la contre-électrode. Dans certains cas, deux réactions d'intérêt industriel peuvent être couplées dans un seul électrolyseur afin d'améliorer l'efficacité des procédés. On parle alors de réactions appariées.

La recherche sur les réactions appariées a permis à quelques grands groupes de développer des procédés industriels. En 1982, ICI a étudié cette voie de synthèse pour l'époxydation du 1-(2-chlorophenyl), 1-(4-fluorophenyl) éthylène utilisé comme intermédiaire en chimie fine. Le procédé de synthèse traditionnel implique la réaction de l'alcène avec du brome et de l'eau oxygénée dans le DMF (diméthyl formamide), suivi d'un traitement par du carbonate de potassium pour donner l'époxyde. Le procédé électrochimique a été développé à l'échelle pilote d'une cellule produisant 100 kg d'époxyde [Atkinson 1988]. En 1990, la société "Electrosynthesis Co." a breveté un procédé de production d'éthylène glycol [Weinberg et al. 1990]. Cette synthèse se produit à la cathode d'une cellule divisée avec un rendement en courant supérieur à 99%. Simultanément, dans le compartiment anodique, un substrat organique réagit avec un intermédiaire formé sur l'électrode pour donner un produit secondaire, comme par exemple, un composé polybasique. Le procédé est particulièrement avantageux lorsque le produit secondaire réagit avec l'éthylène glycol formé pour donner un troisième composé comme le polyester et notamment du polyéthylène téréphtalate. Ce procédé est utilisé pour de nombreuses autres applications, ainsi la société BASF produit de l'oxyde de propylène [Baizer 1973].

1.2.5.2. Elimination du séparateur

La séparation de l'anolyte et du catholyte par une membrane conductrice ionique ou un diaphragme est à éviter dans la mesure du possible. En effet, le prix des séparateurs, la difficulté d'assurer l'étanchéité dans les cellules à plusieurs compartiments ainsi que les problèmes de tenue mécanique et de corrosion rencontrés font que ces systèmes sont très lourds à gérer. En plus, la présence d'un séparateur dans une cellule électrochimique augmente sa résistance ohmique de manière significative. Les tentatives menées de manière à s'affranchir des séparateurs dans les procédés industriels ont conduit à une diminution notable de la consommation électrique, tout en simplifiant la conception du réacteur.

La société Union Rheinische Braunkohlen a développé, dans les années 1970, un procédé industriel d'oxydation anodique du benzène en p-benzoquinone dans des cellules compartimentées. La compagnie Electricity Council améliora cette cellule en éliminant le séparateur [Beck 1990].

La synthèse électrochimique de l'oxyde de propylène a été étudiée et mise au point à l'échelle industrielle par Bayer dans les années 1960. Cette production avait lieu dans une cellule compartimentée, comportant une anode en titane/oxyde de ruthénium et une cathode en acier. Des essais menés à la BASF ont prouvé que cette synthèse pouvait également se faire dans une cellule sans séparateur (anode: Ti / RuO₂ ou graphite) [Degner 1988].

1.2.5.3. Modulation périodique du courant électrique

L'électrolyse de substrats organiques par un courant périodique a été étudiée pour la première fois en 1914 par Gosh. La modulation du potentiel ou du courant a été principalement utilisée pour déterminer des étapes de réactions électro-organiques. Wilson et Lippincott (1956) oxydent de l'acide propionique et de l'acétate par du courant modulé. Ils constatent que la production d'éthylène par oxydation de l'acide propionique décroît de façon importante en augmentant la fréquence de modulation. Cette décroissance est beaucoup moins prononcée lors de l'oxydation de l'acétate en éthane. En 1965 puis en 1967, Fleischmann et al. étudient la réduction du nitrobenzène et la synthèse de Kolbe par un potentiel pulsé. Ils concluent que, dans le cas de la réduction du nitrobenzène, la distribution des sous-produits est fortement altérée par la pulsation du potentiel. Ces travaux furent la première démonstration quantitative de l'importance du contrôle périodique sur la sélectivité des réactions. Au milieu des années 1980, il a été montré que l'utilisation du courant alternatif ou de tension alternative peut améliorer les rendements ou les vitesses de réactions électroorganiques. La stratégie à adapter dépend du mécanisme réactionnel, de l'importance des réactions chimiques et des phénomènes de transfert de matière devant les processus parvenant électrochimiquement. Ces méthodes ne nécessitent ni la présence de catalyseur, ni la modification des cellules traditionnelles, ni l'addition d'électrolyte support [Chin et al. 1989]. Malgré leur intérêt potentiel, ces travaux sont restés à l'échelle du laboratoire et aucun pilote utilisant cette technologie n'a été développé au stade de la production industrielle à cause des problèmes technologiques liés l'alimentation électrique et en raison des faibles améliorations de performances.

1.3. Les cellules électrochimiques

La disposition géométrique des électrodes est un paramètre essentiel dans le fonctionnement de tout réacteur électrochimique. Plusieurs géométries de cellules ont trouvé des applications commerciales dans l'électrosynthèse organique. Un aperçu des procédés électrochimiques récents utilisés dans l'industrie, est donné dans les ouvrages de Pletcher et Walsh (1990) et de Lund et Hammerich (2001). On peut subdiviser les géométries les plus couramment utilisées en deux groupes : les cellules à électrodes planes et parallèles et les cellules disposant d'une électrode volumique. Les particularités de ces deux concepts sont brièvement présentées ci-dessous.

1.3.1. Les cellules à électrodes planes et parallèles de type filtre–presse

1.3.1.1. Principe de fonctionnement

Des réacteurs électrochimiques doivent être conçus de façon à maximiser les vitesses de transfert de matière tout en limitant les pertes d'énergie par effet Joule dans l'électrolyte. Quand l'électrolyse est réalisée dans des solvants organiques, ce qui est souvent le cas en électrosynthèse organique, la résistance électrique des solutions est élevée. Dès lors, l'espacement entre électrodes est un paramètre essentiel du fonctionnement de la cellule

électrochimique et un grand nombre de cellules commerciales sont conçues de manière à réduire cet espacement.

Les électrolyseurs permettant de satisfaire aux différentes contraintes sont le plus souvent de type filtre-presses. Comme montre la figure 1-5, le concept est très simple et il est constitué d'un empilement alternatif d'électrodes planes et de cadres séparateurs. Une circulation rapide de l'électrolyte (quelques dizaines de cm par seconde) assure un bon transfert de matière et une évacuation efficace de l'énergie thermique. Un grillage en plastique peut être placé au voisinage des électrodes, ce qui permet d'augmenter les vitesses de transfert de matière. Pour des réactions nécessitant des compartiments anodique et cathodique séparés, il est possible d'intercaler des membranes entre les électrodes. Dans ce cas, la fonction du grillage isolant est double : il permet de séparer la membrane des électrodes mais aussi de favoriser la turbulence de l'écoulement.

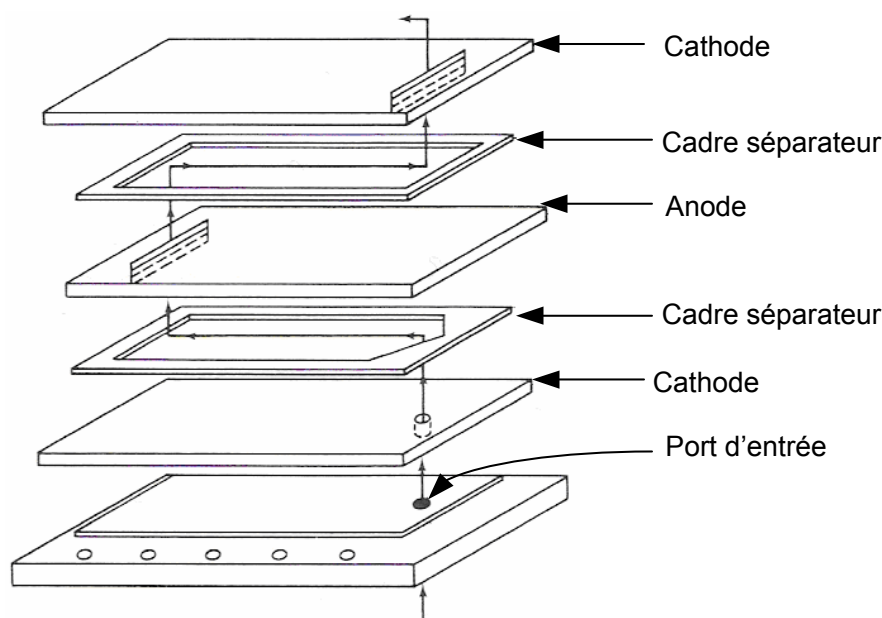


Figure 1-5 : Cellule à électrodes planes et parallèles.

Ce type de géométrie a été exploité à l'échelle industrielle dans le procédé MONSANTO (synthèse de l'adiponitrile: intermédiaire dans la fabrication du nylon 6,6) [Pletcher 1982, Hamann et al. 1998], d'abord en incluant des membranes échangeuses de cations, ensuite en travaillant avec des cellules à compartiment unique.

1.3.1.2. Les cellules à espacement capillaire

Les cellules conventionnelles, à espacement d'électrode de l'ordre du centimètre, conduisent à des chutes ohmiques prohibitives [Pletcher et Walsh 1990]. Pour minimiser la chute ohmique, des cellules à espacement capillaire ont été conçues. La cellule à espacement capillaire est une cellule de type filtre-presses schématisée en figure 1-6 ; elle se caractérise par des distances inter-électrodes qui peuvent être très faibles, jusqu'à 0,2 mm [Coeuret et Stork 1993]. Ce concept de cellule vise à minimiser les chutes ohmiques et ainsi la production de

chaleur par effet Joule. Des cellules de taille pilote ont été construites par la BASF pour la dimérisation du monométhyle adipate et la méthylation du furane. BASF utilise ce type de cellule pour la synthèse industrielle des aldéhydes aromatiques tel que l'anisaldéhyde, l'aldéhyde toluïque et le t-buthylbenzaldéhyde. Dans son principe, la cellule consiste en un empilement de disques circulaires de graphite travaillant en électrodes bipolaires. L'électrolyte arrive axialement et s'écoule radialement entre les paires de disques [Coeuret et Stork 1993].

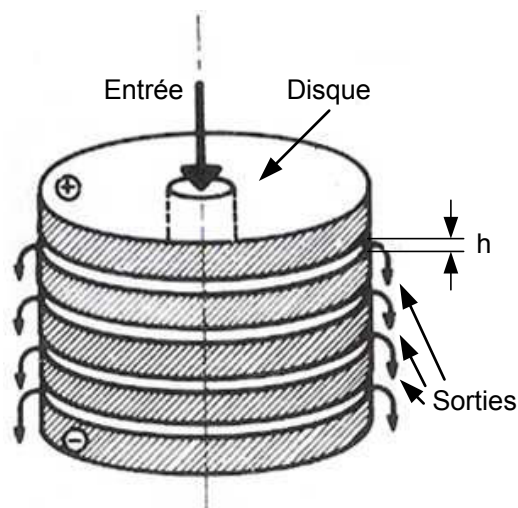


Figure 1-6: Cellule à espace capillaire [Coeuret et Stork 1993].

1.3.2. Les électrodes volumiques

1.3.2.1. Principe de fonctionnement

Les électrodes volumiques sont constituées ou bien de matériaux poreux ou bien d'un empilement de grains. L'électrolyte circule à travers l'électrode volumique.

L'association d'électrode volumique et d'une contre-électrode (qui peut être elle-même volumique) dans un réacteur, peut se faire de diverses manières. La figure 1-7 représente les configurations extrêmes auxquelles peut sensiblement être rattachée toute configuration envisageable au niveau pratique :

- La figure 1-7(a) représente une configuration où la direction générale du courant électrique est parallèle à celle de l'écoulement. On dit alors souvent qu'il s'agit d'électrodes de "type axial" ou encore de "configuration parallèle"
- La figure 1-7(b) correspond à la configuration où courant et écoulement sont perpendiculaires. Il s'agit d'électrode de "type perpendiculaire"

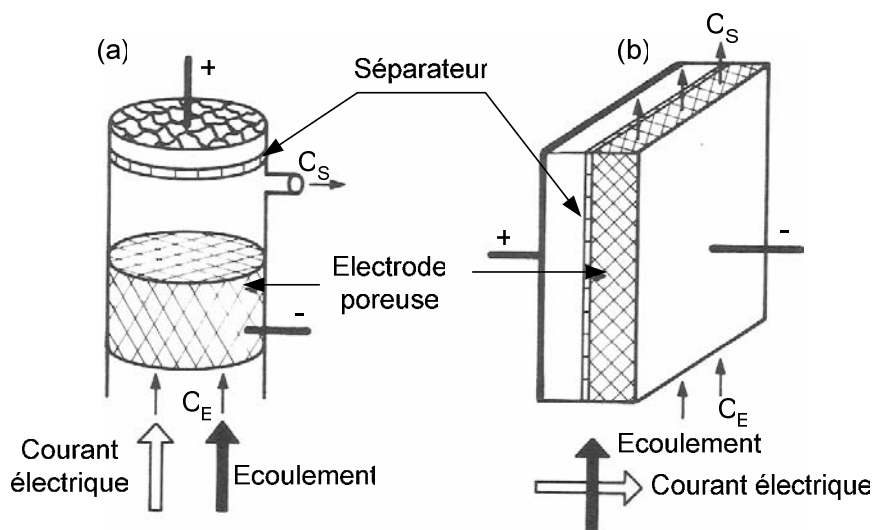


Figure 1-7 : Configurations de réacteur à électrodes volumiques [Coeuret et Stork 1993].

L'avantage important de cette géométrie d'électrode est l'obtention d'une grande surface active développée par unité de volume.

Le principal inconvénient du système est la grande distance entre l'anode et la cathode, induisant, en général, une chute ohmique prohibitive et une distribution de courant assez forte sur l'électrode volumique.

1.3.2.2. L'électrode volumique sectionnée

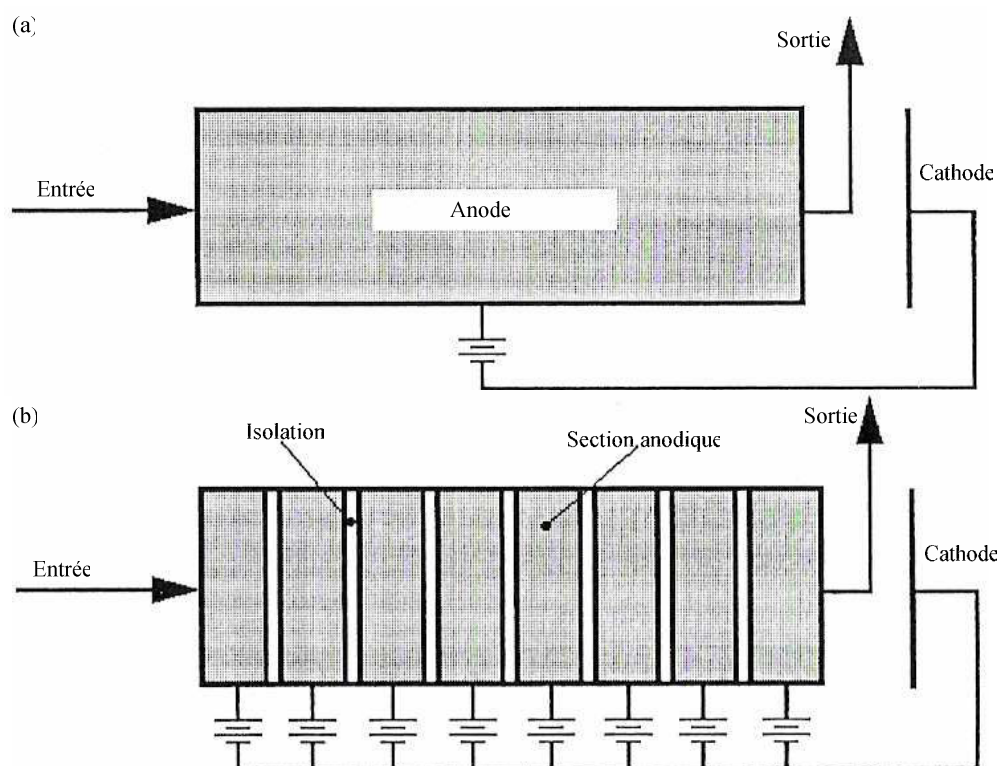


Figure 1-8 : Comparaison entre un réacteur électrochimique à lit fluidisé (a) et le réacteur à électrode segmentée (b) [Matlosz 2001].

Le réacteur électrochimique représenté sur la figure 1-8(a) présente un problème de contrôle de potentiel dû à la grande variation de chute ohmique le long de l'électrode de travail [Matlosz et al. 2001]. Vu que les lignes de courant sont parallèles à l'écoulement du liquide dans le réacteur, la variation de la distance anode-cathode donne lieu à une chute ohmique moyenne élevée et à une haute consommation d'énergie. La non-uniformité de la distribution de courant a un impact considérable sur la performance et la faisabilité de ce type de procédé. Malgré les pénalités ohmiques, cette configuration est convenable dans le cas où la séparation anolyte-catholyte est nécessaire, et où la densité de courant d'échange est faible.

En 1995, Matlosz propose une analyse théorique des performances d'une nouvelle configuration d'électrode poreuse. Il s'agit d'électrodes poreuses multisectionnées permettant un contrôle local de la distribution du courant indépendamment de la chute ohmique. La cellule est ainsi constituée de plusieurs structures poreuses alignées et isolées électriquement les unes des autres. Chaque section est reliée à une alimentation électrique indépendante. La structure proposée permet d'améliorer les rendements de réactions consécutives dont seul le composé intermédiaire est désiré, en améliorant la distribution de potentiel dans des procédés ampérométriques. Un exemple représentatif est la production d'acide glyoxylique par oxydation de glycol en milieu aqueux. La sélectivité de cette réaction est affectée par la possibilité d'oxyder l'acide glyoxylique en acide oxalique, voire éventuellement en dioxyde de carbone. La configuration représentée sur la figure 1-8(b) permet d'uniformiser la distribution de potentiel au sein de l'électrode volumique, mais également d'obtenir d'éventuelles non-uniformités souhaitées pour des performances optimales.

Quoique prometteuse, cette technologie présente néanmoins, par rapport aux technologies actuelles, de sérieux inconvénients liés à un coût de fabrication plus élevé ainsi qu'à une augmentation significative de la consommation d'énergie électrique et du coût du matériel électrique.

Une unité démonstrative à l'échelle laboratoire constituée de 10 électrodes a été conçue, construite et testée par Vallières et Matlosz [1999] (figure 1-8(b)). La réaction modèle est l'oxydation du D-gluconate de sodium au D-arabinose. Cette réaction est en compétition avec une réaction parallèle. Il s'agit du dégagement de l'oxygène suite à l'oxydation du solvant de l'électrolyte support (H_2O). Il a été montré que le rendement en courant est amélioré d'une façon significative avec l'électrode sectionnée.

1.3.2.3. Exemple d'application de l'électrode volumique sectionnée

Bechthold et al. (1997, 2002) ont appliqué ce concept avec succès dans l'industrie de teinture. Un appareil de teinture est couplé à un électrolyseur multicathodique pour la réduction indirecte des teintures. La teinture est réduite par un complexe de fer (II/III)-triethanolamine qui est régénéré d'une façon continue dans la cellule électrochimique. Le catholyte est une solution basique (0,312M NaOH) contenant le complexe de fer (II/III)-triethanolamine (0,01M). Il est séparé de l'anolyte (1M NaOH) par une membrane échangeuse de cations. Le potentiel rédox est contrôlé par ajustement du courant de la cellule.

La gamme de densité de courant étudiée est de 5-10 A/m² et le rendement en courant est voisin de 90%.

Ces cellules multisectionnées ont donc prouvé leur intérêt. Malgré cela, dans le cas où il est désiré de travailler à haute densité de courant et la conductivité est faible, cas typique de l'électrosynthèse organique, la compétitivité économique de ce type de concept est très limitée.

1.4. La microstructuration dans l'électrosynthèse organique

1.4.1. Considérations générales

Le développement des technologies de microfabrication à faible coût rend possible la production des dispositifs microstructurés à prix compétitif. Déjà couramment employés dans l'appareillage de laboratoire et les équipements analytiques [Beck 1987], les systèmes et les composés microstructurés ont commencé à être envisagés récemment dans la production chimique [Vogel et Schultz 1999, Watts et al. 2004, Ge et al. 2005]. Ceci a conduit à repenser la conception, la réalisation et le fonctionnement des réacteurs microstructurés. En effet, de nouveaux concepts sont maintenant proposés pour améliorer la performance des procédés déjà existants et examiner de nouveaux chemins réactionnels qui apparaissaient souvent impossibles ou irréalistes pour le développement industriel avec les technologies existantes et les concepts classiques [Ehrfeld et al. 2000, Matlosz et al. 2001].

Commenge et al. (2002) ont présenté une étude montrant comment la microstructuration, par la simple réduction des dimensions caractéristiques des canaux, peut permettre, sans modifier les lois de transfert, l'intensification globale des procédés, c'est-à-dire la miniaturisation d'une installation à productivité et perte de charge constantes. Cette miniaturisation est particulièrement intéressante lorsque le phénomène limitant l'efficacité est régi par une loi de diffusion (matière, chaleur ou charge électrique). De plus, en agissant localement sur la géométrie ou sur le matériau dont est constitué le système, il peut être possible de modifier les lois de transfert et de parvenir à une intensification locale.

Les systèmes microstructurés sont également prometteurs dans l'amélioration des procédés électrochimiques. L'importance de la minimisation de la distance inter-électrodes est reconnue depuis assez longtemps et a déjà conduit à la conception de cellules capillaires avec des distances anode-cathode de quelques micromètres [Noftle et Pletcher 1987, Ziogas et al. 2000], mais également à des géométries d'électrode tout à fait innovantes. Des exemples de réalisation de systèmes microstructurés appliqués à l'électrosynthèse organiques sont décrits ci-dessous.

1.4.2. Les bandes d'électrodes coplanaires interdigitées

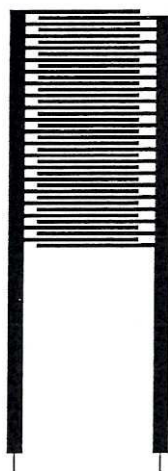


Figure 1-9 : Diagramme d'une électrode interdigitée [Belmont et Girault I - 1994].

Afin de minimiser la chute ohmique tout en améliorant le transfert de matière Belmont et Girault [I - 1994] ont proposé une disposition des électrodes en deux bandes d'électrodes interdigitées créant ainsi des espaces inter-électrodes submillimétriques (figure 1-9).

Ces électrodes sont fabriquées par impression avec une encre chargée en graphite ou en particules métalliques. La largeur de l'électrode est comprise entre 0,5 et 1 mm, avec une distance entre électrodes variant entre 0,25 et 1 mm. Le liquide s'écoule au-dessus de la plaque anode-cathode. Cette géométrie minimise la chute ohmique sans pénaliser les conditions hydrodynamiques. Il a été démontré que la chute ohmique pouvait être diminuée de 50% par rapport à des électrodes planes parallèles [Belmont et Girault I - 1994]. Des essais faits sur des bandes d'électrodes interdigitées en platine dans une solution contenant des ions de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, ont montré que le transfert de matière est considérablement amélioré [Belmont et Girault II 1994]. Les auteurs ont conclu que cette géométrie d'électrode, restreinte aux cellules non divisées, peut avoir des applications intéressantes pour les réacteurs caractérisés par des régimes de convection faibles. L'utilisation de telles électrodes pour la méthylation du furane [Belmont et Girault II-1994] ou pour l'époxydation du propylène [Belmont et Girault 1995] a prouvé que ce nouveau type de cellule pouvait rivaliser avec des cellules à électrodes à lit fixes, considérées jusqu'alors comme les plus efficaces.

1.4.3. Les cellules à électrodes planes et à espacement inter-électrodes submillimétrique

On considère qu'un réacteur électrochimique est à espacement submillimétrique lorsque la distance inter-électrodes est comprise entre 10 et 500 μm [Löwe et Ehrfeld 1999]. Cette faible distance diminue la résistance ohmique de l'électrolyte de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à une cellule conventionnelle. De plus, la résistance au transfert de matière est réduite en comprimant les épaisseurs de la couche de diffusion δ_+ et δ_- dont l'épaisseur varie entre 100 et 500 μm . Le rapprochement des deux électrodes jusqu'à l'obtention d'une

épaisseur minimale de couche de diffusion donne une chute de tension ohmique très faible par rapport aux surtensions anodique et cathodique, tout en réduisant également les éventuelles surtensions de concentration.

La réduction de la distance inter-électrodes permet alors la diminution de la concentration en électrolyte support qui est souvent relativement onéreux [Eberson et al. 1979]. Cette diminution dépendra de la conductivité intrinsèque des solvants organiques. Même si l'électrolyte support n'est pas coûteux, il devra être séparé de la phase contenant le produit final. Ainsi, la baisse de la concentration est bénéfique puisqu'elle permet de réduire le coût de la séparation.

La faible distance anode-cathode élargit par ailleurs les possibilités d'utilisation de différents systèmes électrolytiques, ainsi il permet l'utilisation de solvants de faible conductivité, tel que l'acide acétique, avec des courants relativement forts. Ceci ouvre la porte à de nouvelles méthodes de synthèse [Eberson et al. 1979].

Par ailleurs, une surface géométrique relativement importante par unité de volume de réacteur présente un gain au niveau du rapport productivité/investissement. De plus, une distance inter-électrodes très faible par rapport à la longueur de l'électrode augmente le coefficient de transfert de matière entre l'électrolyte et l'électrode et donc l'accroissement de la densité de courant limite à l'électrode [Löwe et Ehrfeld 1999]. En contrôlant mieux les vitesses de transfert de matière et de chaleur, les réactions secondaires parasites peuvent être minimisées, ce qui permet de produire des produits de très grande pureté avec une grande sélectivité. Les réacteurs microstructurés offrent donc des conditions totalement nouvelles de fonctionnement jusqu'alors non applicables dans les réacteurs de grandes tailles. Ces objets à multi-échelles offrent des nouvelles possibilités pour les procédés de transformation en permettant une intensification sélective des processus physiques et chimiques : ces nouvelles méthodes de synthèse produisent moins d'effluents non valorisables.

1.4.3.1. Les réacteurs à microcanaux

Les réacteurs à espace capillaire n'ont pas une distribution homogène de l'écoulement, ce qui conduit à une réduction de la sélectivité et une augmentation de la température locale. De plus, une résistance ohmique élevée nécessite une quantité élevée d'électrolyte support. En combinant les avantages de technologie de cellules à couche mince [Woodard et Reilly 1984] et les techniques de microstructuration, un nouveau concept de micro-réacteurs pour l'électrosynthèse organique est apparu. Dans leur brevet, Löwe et al. (2003) ont présenté un nouveau type de réacteur : il s'agit de réacteurs à microcanaux dont la distance anode-cathode ne dépasse pas les 200 μm . En diminuant la distance inter-électrodes, le temps de passage devient plus court. La distribution uniforme de l'écoulement d'électrolyte dans les microcanaux sans volumes morts conduit à un transport uniforme de matière tout en permettant une gestion efficace de la chaleur [Löwe et Ehrfeld 1999].

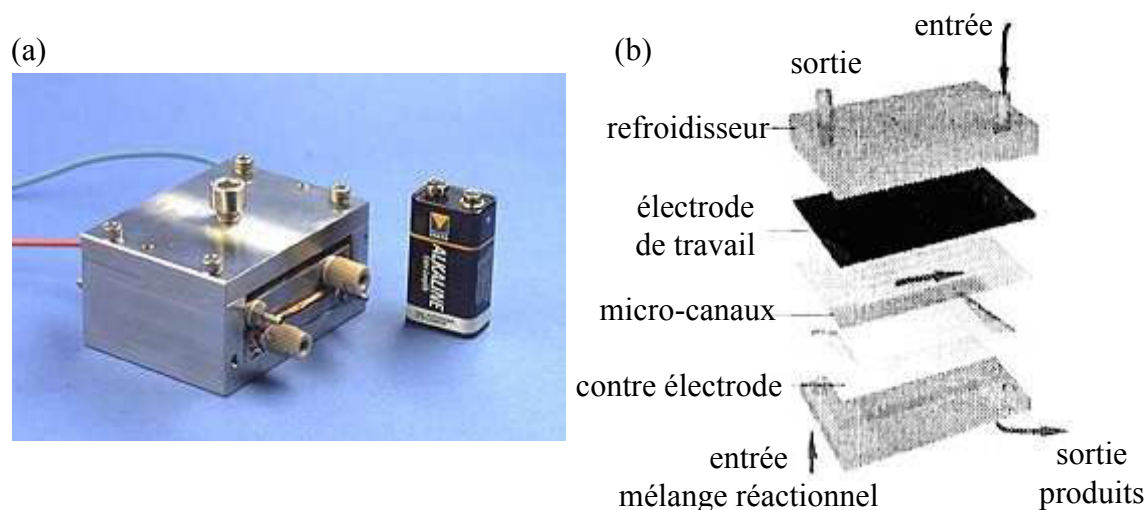


Figure 1-10 : Photo du microréacteur électrochimique avec refroidisseur intégré (a) et schéma de l'ensemble (b) [Ziogas et al. 2000].

Ziogas et al. (2000) ont construit avec les techniques de gravure humide et de la découpe au laser (voir annexe I) un microréacteur avec des plateaux parallèles miniaturisés contenant 27 canaux parallèles (figure 1-10). Le matériau anodique est le carbone vitreux et la cathode est en acier inoxydable. La largeur de chaque canal est $800 \mu\text{m}$, sa longueur est de 64 mm et sa hauteur correspondant à la distance anode-cathode est de $25 \mu\text{m}$. La réduction de la distance inter-électrodes à moins de $50 \mu\text{m}$ diminue significativement la chute ohmique. Comparée aux cellules mono et bipolaires actuelles, la résistance ohmique est diminuée d'au moins un ordre de grandeur. La surface active de l'électrode est $6,9 \text{ cm}^2$ et le rapport surface/volume est égal à 400 cm^{-1} , valeur très supérieure aux rapports surface/volume des réacteurs classiques telles que les cellules monopolaires ($A_v \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$) et bipolaires ($A_v \approx 1 \text{ cm}^{-1}$) et même les réacteurs chimiques à lit fixe ($A_v \approx 20 \text{ cm}^{-1}$) [Küpper et al. 2003]. La réaction test était l'oxydation du 4-méthoxy-toluène en 4-méthoxy-benzaldéhyde diméthylacétal dont le mécanisme réactionnel est présenté en détails dans le chapitre 2. Le réacteur est refroidi par un échangeur de chaleur intégré qui permet non seulement le refroidissement rapide mais aussi une très facile gestion de la chaleur par le contrôle de la température. Même à haute densité de courant, la chaleur produite respectivement par l'effet joule de l'électrolyte et la chaleur dégagée par la réaction peut être enlevée facilement. L'écoulement laminaire permet un contrôle de la réaction avec une distribution de temps de séjour très serrée. En raison de l'espace très petit entre électrodes, dans le système d'écoulement, l'épaisseur de couche de diffusion est très faible et atteint au maximum $25 \mu\text{m}$: pour cette raison, le transfert de matière est très intense.

Le solvant, qui est en même temps le co-réactif, de la réaction est le méthanol. La concentration initiale du 4-méthoxy-toluène était de $0,2 \text{ M}$ (20% massique). L'électrolyte support est le fluorure de potassium $0,01 \text{ M}$ (0,07% massique). Küpper et al. (2003) ont utilisé le même électrolyte support mais en travaillant dans un milieu acide ($\text{pH} = 1$, acide sulfurique) afin de favoriser l'hydrolyse du produit 4-méthoxy-benzaldéhyde-diméthylacétale en anisaldéhyde. La vitesse du liquide était de $2,3 \text{ mm/s}$ et la densité de courant de 790 A/m^2 .

La température réactionnelle a varié entre 10 et 60°C. La tension de cellule était inférieure à 10 V. Comme le montre la figure 1-11, la conversion et la sélectivité varient en fonction de la tension de cellule appliquée. Avec un débit de 0,1 ml/min, la sélectivité optimale est de 88% à une tension de cellule de 5V, valeur nettement supérieure à la sélectivité optimale obtenue industriellement qui est de l'ordre de 68% [Küpper et al. 2003]. En augmentant la tension de cellule, la conversion totale augmente mais la sélectivité baisse et atteint 75% à 10 V. Ceci est causé par l'augmentation de la quantité d'oxygène produite et des réactions d'oxydation consécutives du 4-méthoxybenzaldéhyde [Küpper et al. 2003]. La formation de bulles de gaz est observée et est principalement due au dégagement de l'hydrogène à la cathode. Avec ce type de microréacteur, cette électrosynthèse peut être conduite sans l'ajout de l'électrolyte support KF avec une concentration assez élevée en réactif (0,2 M) comme montre la figure 1-12. Pour atteindre le taux de conversion désiré, un long temps de séjour est nécessaire en raison de la faible conductivité, ce qui explique plusieurs boucles de recyclage du réactif [Küpper et al. 2003]. Pour éviter la formation trop importante des sous-produits, le courant et le débit sont optimisés.

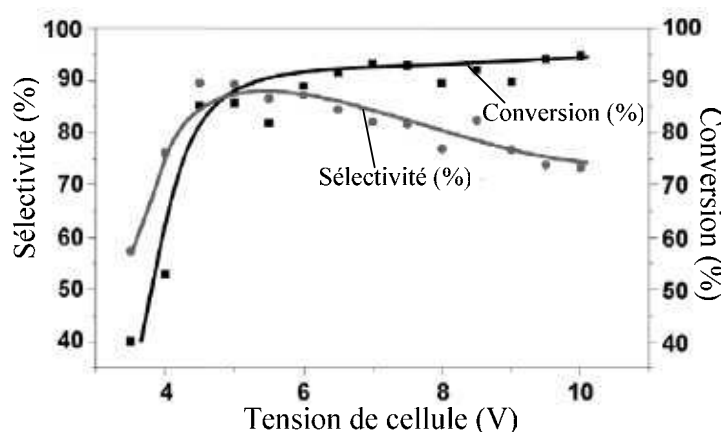


Figure 1-11 : Dépendance de la conversion et de la sélectivité à la tension de cellule avec 0,01 M de KF et 0,1 M de 4-méthoxy-toluène et à temps de séjour τ de 21 s [Ziogas et al. 2000].

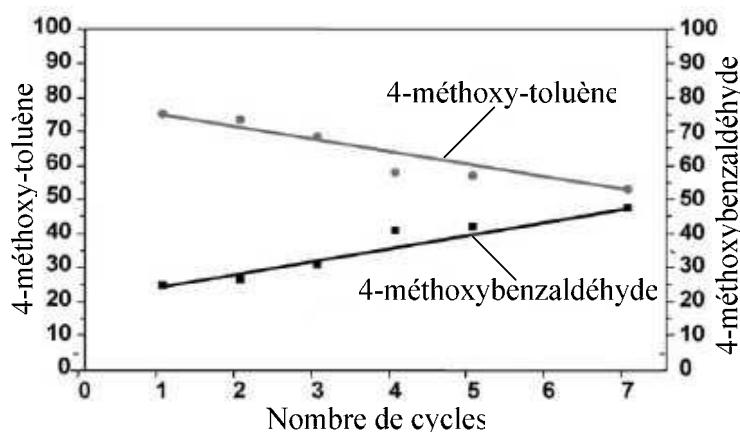


Figure 1-12 : Evolution du réactif et du produit avec le nombre de cycles [Küpper et al. 2003].

Avec cette réaction, on obtient de faibles conversions sans électrolyte support. D'autres études à l'échelle laboratoire [Paddon et al. 2002, Horri et al. 2005, He et al. 2005], ont montré que l'on peut trouver des réactions qui peuvent atteindre d'excellentes conversions et de bons rendements chimiques dans les microréacteurs en absence d'électrolyte support. On peut citer par exemple, la réduction du tétraéthyl éthylènetétracarboxylate dont le rendement peut atteindre 86% pour de très faibles débits ($1,9 \mu\text{l}/\text{min}$) [Paddon et al. 2002]. En effet, la distance inter-électrode est très faible de manière à ce que les couches diffusionnelles côté anode et côté cathode se chevauchent et deviennent couplées. Par conséquent, les ions électrogénérés localement peuvent jouer le rôle d'électrolyte support [Horri et al. 2005]. L'élimination de l'électrolyte support réduit les coûts de production et, dans certain cas, simplifie la chimie de la réaction. De plus, elle livre la possibilité de faire une électrosynthèse organique propre. Cette méthodologie ouvre aussi la possibilité de coupler le procédé à l'anode avec celui de la cathode pour donner de nouveaux chemins réactionnels [Horri et al. 2005].

Küpper et al. [2003] ont fait des tests de résistance de matériaux de cellule en exposant ces matériaux à un milieu acétate de sodium à un pH élevé (>10) durant l'électrolyse. Dans ce milieu alcalin, le polyimide (PI) est attaqué alors que le polyether-etherketone (PEEK) reste stable dans ses conditions. Avec un microréacteur à support en PEEK, ils ont réalisé la synthèse du D-arabinose par la décarboxylation anodique du gluconate de sodium (0,5 M) dans une solution d'acétate de sodium 0,5 M. A un débit de $0,3 \text{ ml}/\text{min}$, on atteint un rendement optimal de 25% à une densité de courant de $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Cette valeur est comparable aux rendements trouvés par Vallières et Matlosz (1999) qui sont de l'ordre de 30% avec 0,01M de réactif.

1.4.3.2. Le réacteur à électrode segmentée et à espace inter-électrodes mince

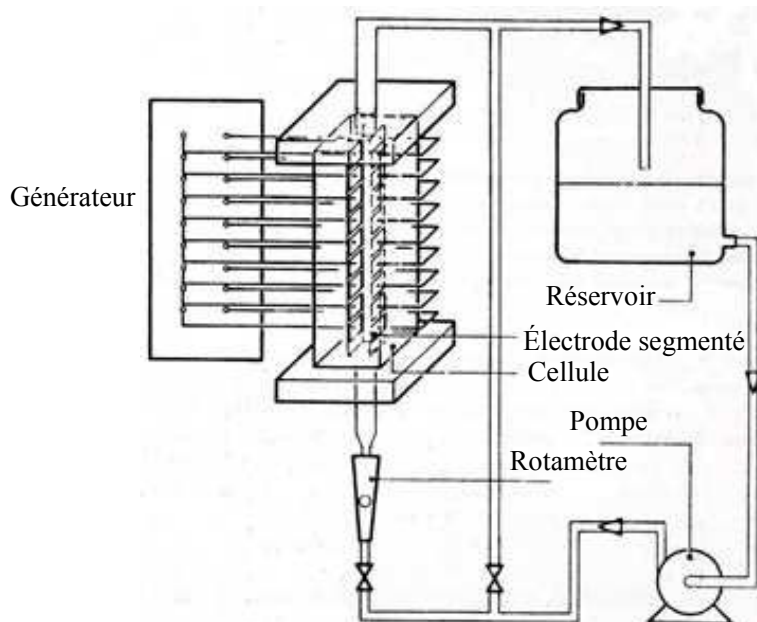


Figure 1-13 : Réacteur à électrodes segmentées [Heitz et Kreyza 1978].

Heitz et Kreyza (1978) ont été les premiers à utiliser les électrodes segmentées parallèles. Ils ont construit un réacteur à anode et cathode segmentées avec un espacement inter-électrodes de 1,2 cm. La section du segment est rectangulaire de 4 cm de longueur et 1,5 cm de largeur (Figure 1-13). Ce réacteur avait un but académique : l'étude de la réaction de réduction de l'iode en fonction du débit du liquide et de la longueur du réacteur.

L'idée actuelle consiste à combiner la segmentation à la microstructuration. Le réacteur, à électrodes segmentées et à espace inter-électrodes mince dont le concept a été développé auparavant [Rode et al. 2004, Attour et al. 2005], est présenté schématiquement sur la figure 1-14. L'électrode de travail est segmentée et chaque segment est relié à un générateur de courant indépendant. Ce concept combine le contrôle local de la densité de courant obtenue par segmentation, avec une faible pénalité ohmique, due à l'espace sub-millimétrique entre anode et cathode.

Un microréacteur électrochimique segmenté permet ainsi le pilotage local des conditions de fonctionnement en imposant des courants locaux nécessaires à avoir une sélectivité optimale en produit désiré. Chaque section de l'électrode est connectée à un générateur de courant indépendant permettant la modulation électrique du courant dans l'espace et dans le temps. Dans ce concept, le champ de courant est perpendiculaire au flux du liquide et la chute ohmique est ainsi proportionnelle à la distance inter-électrodes, de manière indépendante de la longueur du réacteur.

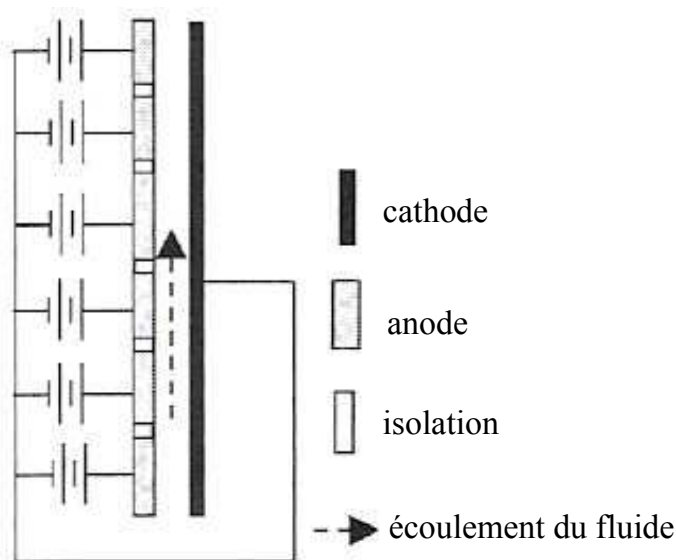


Figure 1-14 : Microréacteur à électrodes segmentées et à espace inter-électrodes mince [Rode et al. 2004].

Pour un électrolyseur à plateaux parallèles, avec une distance entre électrodes d et une conductivité de l'électrolyte κ , la chute de tension ohmique dans l'électrolyte est égale à :

$$U_{ohm} = \frac{i d}{\kappa} \quad (1-6)$$

Comme pour les électrodes volumiques sectionnées [Matlosz 1995, Vallières et Matlosz 1999], l'électrode de travail est segmentée en alternant successivement les sections conductrices et les sections isolantes. La longueur des sections isolantes est très faible devant la longueur de la section de l'électrode, ce qui élimine les effets de bord qui peuvent exister sur le champ électrique entre les deux électrodes (figure 1-4(b)). L'épaisseur de couche de diffusion dans un microréacteur segmenté à distance inter-électrodes ne dépassant pas 2 mm est donc similaire à un réacteur à plateaux parallèles avec de longues électrodes et à écoulement laminaire. Dans ce cas, une estimation du coefficient de transfert de matière est donnée par [Pickett 1979]:

$$k_m = 2,692 \frac{\mathcal{D}}{d} \quad (1-7)$$

Le coefficient de transfert de matière augmente avec le coefficient de diffusion du réactif \mathcal{D} , et avec la diminution de l'espace d entre les électrodes, sans influence de la vitesse du fluide.

1.5. Un nouveau concept : le réacteur à simple passe et à haute conversion pour l'électrosynthèse organique

1.5.1. Schémas des procédés traditionnels à faible conversion

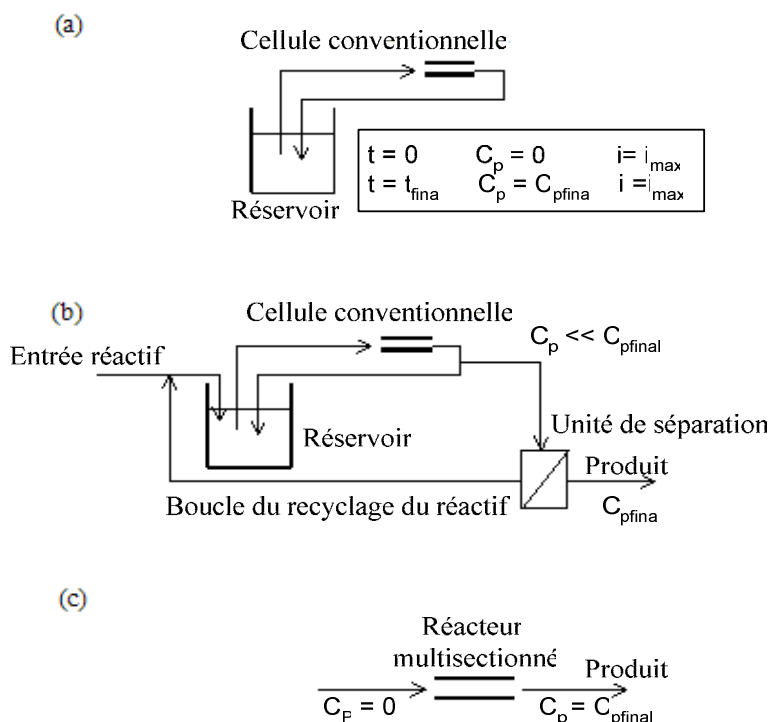


Figure 1-15 : Schémas de production d'électrosynthèse organique (a) batch, (b) continu avec recyclage et (c) réacteur à haute conversion. C_p est la concentration du produit désiré [Rode et al. 2004].

L'intérêt économique d'un procédé est que l'électrolyse d'un produit doit être mise en œuvre à haute conversion et à grande pureté. Pour atteindre ce but avec les technologies

traditionnelles, deux schémas sont possibles. Le premier schéma consiste en une cellule électrochimique à faible conversion par passe en mode discontinu (figure 1-15(a)). Bien que la distribution du courant soit uniforme dans l'espace, la densité de courant appliquée doit baisser avec le temps pour être ajustée à la baisse de concentration du réactif en évitant ainsi les produits secondaires. La concentration du réactif diminue avec le temps et le procédé est arrêté quand la conversion désirée est atteinte. L'inconvénient de cette technique est l'opération en mode batch, peu adaptée à une grande production [Rode et al. 2004].

Le second schéma est une cellule électrochimique à faible conversion par passe opérant en mode continu avec recyclage (figure 1-15(b)). La distribution du courant est uniforme dans l'espace et constante dans le temps. Dans l'objectif de travailler à densité de courant élevée (grande productivité), la concentration du réactif dans la boucle de recyclage doit être la plus élevée possible. La boucle est continuellement alimentée avec du réactif frais et une fraction de l'électrolyte est constamment recyclée. Le réactif et le produit sont séparés afin de concentrer le produit et de recycler le réactif. L'inconvénient majeur de ce schéma est la complexité de la boucle de recyclage et les grandes dimensions des unités de séparation.

Le réacteur à électrodes segmentées et à espace inter-électodes mince offre des opportunités significatives pour l'innovation en électrochimie organique. Dans ce qui suit, on présente l'impact de ce nouveau design sur la performance des procédés.

1.5.2. Schéma du processus intensifié à haute conversion

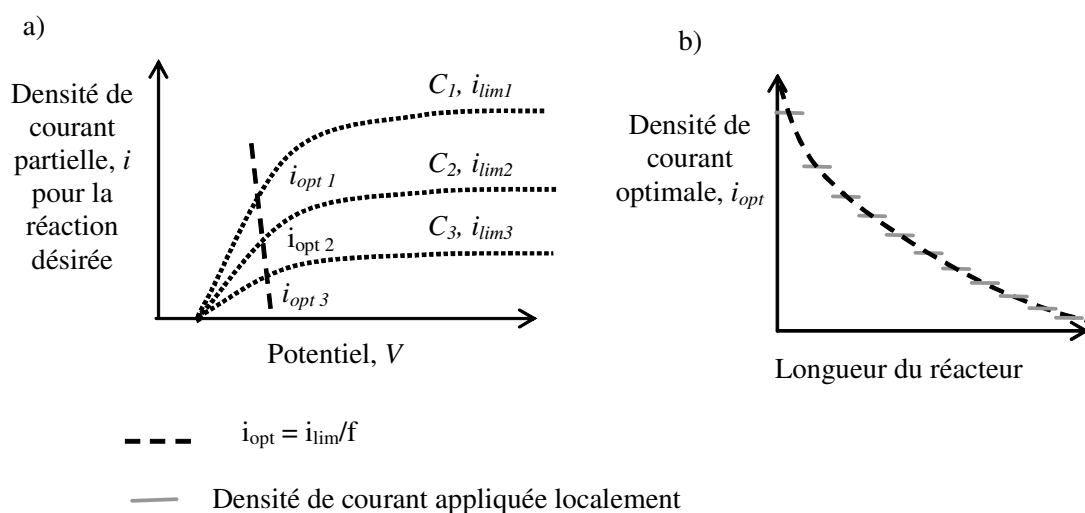


Figure 1-16 : Présentation schématique de la variation de la densité de courant optimale dans les réacteurs à haute conversion; a) lien entre la densité de courant limite et la densité de courant optimale; b) variation de la densité de courant optimale au sein du réacteur [Rode et al. 2004].

La modulation spatiale de la densité du courant d'électrolyse associée à un faible espace inter-électrodes permet d'aboutir à un réacteur d'électrosynthèse organique travaillant à conversion élevée (figure 1-15(c)). Ceci a l'avantage d'être un procédé continu sans recyclage exigeant ainsi une petite unité de séparation.

Une conversion élevée va de pair avec une diminution importante de la concentration des réactifs au sein du réacteur. De ce fait, la densité de courant limite de la réaction, qui correspond à la densité de courant de diffusion d'un des réactifs, varie au sein du réacteur, comme indiqué schématiquement sur la figure 1-16(a).

Afin d'éviter des réactions secondaires, la densité de courant appliquée localement doit être inférieure à la densité de courant limite. La modulation spatiale de la densité de courant permet de travailler en tout endroit du réacteur dans des conditions optimales, comme indiqué sur la figure 1-16(b).

La densité de courant maximale locale pour la réaction désirée, correspondant à la densité de courant limite du réactif, est proportionnelle à la concentration locale du réactif.

$$i_{\text{lim}}(x) = n_e F k_m C_A(x) \quad (1-8)$$

Un ajustement de la densité de courant locale à une fraction de 50 à 70% de la densité de courant limite locale permet l'utilisation efficace de la surface d'électrode en évitant les réactions secondaires qui se produisent à des potentiels plus élevés que la réaction principale [Rode et al. 2004].

Un autre avantage important de ce schéma de procédé est le court temps de séjour et la faible distance anode-cathode. La réaction est plus rapide dans un microréacteur qu'en batch, ceci est attribué au mélange rapide dans les systèmes microfluidiques [Watts et al. 2004].

1.6. Conclusion

Face aux contraintes sociétales et environnementales, les industriels doivent utiliser des procédés plus propres, plus sûrs, et plus rapides pour des produits de meilleure qualité et de coût le plus faible possible. Depuis plusieurs années, les équipes de recherche se sont appliquées à améliorer l'efficacité et réduire le coût des procédés électrochimiques afin que leurs installations industrielles deviennent de plus en plus compétitives. Ces améliorations ont touché de nombreux aspects des procédés. Quelques uns sont explicités dans ce chapitre, mais il faut également faire mention d'autres points. Ainsi des progrès importants ont été faits sur la nature des électrodes [Wendt et Kreysa 2001]. De plus en plus de procédés utilisent des électrodes modifiées chimiquement et physiquement [Katz et Solov'ev 1989]. Par ailleurs, le couplage de l'électrochimie avec les ultrasons [Eklund et al. 1996, Lindermeir et al. 2003, Paddon et al. 2006] et les microondes [Marken et al. 2006, Sur et al. 2004] est devenu une voie couramment envisagée.

Dans les procédés industriels électrochimiques classiques, le problème de contrôle de la distribution du potentiel et du courant, aussi bien que le transfert de matière revient à un problème d'uniformité entre les deux électrodes. De plus, la sélectivité et la conversion baissent à cause des réactions consécutives du produit et du solvant électrolytique. Ceci rend

ce genre de procédés d'un faible intérêt industriel vue sa faible productivité [Löwe et Ehrfeld 1999].

La baisse des coûts de production d'objets fonctionnels de petite taille (du millimétrique jusqu'au micrométrique) et les avancées dans les techniques et les matériaux de fabrication (annexe 1) offrent de nouvelles perspectives pour relever ce défi. Industriellement, ceci se traduit notamment par une amélioration des rendements et des sélectivités, une maîtrise accrue des cinétiques réactionnelles et une diminution des besoins énergétiques. Ainsi, la microstructuration (miniaturisation et intensification) représente une réponse possible à cette demande.

Le potentiel d'un réacteur microstructuré à électrode segmentée a déjà été démontré par une étude théorique [Rode et al. 2004, Attour et al. 2005]. En effet, le sectionnement des électrodes permet de contrôler le courant d'électrolyse à tout endroit du réacteur, et de créer des conditions de conversion maximale tout en minimisant les réactions non désirées. Un réacteur électrochimique à haute conversion, fonctionnant en régime continu peut alors être envisagé. Ce réacteur, qui ne nécessite pas le recyclage des réactifs, doit simplifier considérablement la mise en oeuvre des procédés d'électrosynthèse organique.

La question qui se pose est de savoir si la microstructuration accompagnée d'un contrôle local du courant est une piste prometteuse ou un faux espoir. Afin de répondre à cette question, une recherche technologique fondamentale et innovante doit être entreprise. Dans ce contexte, la conception et l'étude d'un prototype de microréacteur à électrode de travail sectionnée schématisé en figure 1-14 devient envisageable.

L'objectif de l'étude présentée dans ce manuscrit est de concevoir et de mettre en oeuvre un prototype de microréacteur à électrode sectionnée. Le démonstrateur construit sera utilisé pour une réaction modèle. Le choix et l'étude cinétique de la réaction seront présentés dans le chapitre 2. La démarche choisie se caractérise par la conception, l'étude et l'évaluation (théorique et expérimentale) du microréacteur segmenté et la comparaison de ses performances avec un microréacteur non segmenté. Le développement de ce réacteur fera l'objet des chapitres suivants de ce mémoire.

Chapitre 2

Etude du système réactionnel modèle : l'oxydation directe du 4-méthoxy-toluène

2. Etude du système réactionnel modèle

2.1. Introduction

La synthèse bibliographique générale du chapitre 1 a permis d'introduire les avancées technologiques apportées aux cellules électrochimiques et les potentialités de la microstructuration pour améliorer la productivité des procédés d'électrosynthèse organique. La conception d'un procédé électrochimique, la construction des électrolyseurs et la définition des conditions optimales de fonctionnement nécessitent la connaissance sous-jacente des cinétiques des réactions se produisant à l'électrode, des paramètres physico-chimiques du milieu électrolytique et de la vitesse de transfert de matière dans ce milieu.

Ce chapitre est consacré à la détermination et à l'étude du système réactionnel modèle qui sera mis en œuvre dans le microréacteur à électrode de travail segmentée (figure 1-14). La réaction modèle doit répondre à certains critères tels que la facilité de mise en œuvre, la présence de réactions secondaires en compétition avec la réaction principale et donnant lieu à un problème de sélectivité, un mécanisme de formation identifié auparavant, des produits facilement analysables en laboratoire et un intérêt industriel.

Au terme de l'étude bibliographique de diverses réactions d'électrosynthèse organique, nous avons sélectionné l'oxydation directe du 4-méthoxy-toluène (p-MT) en 4-méthoxy-benzaldéhyde-diméthylacétale (p-MBDMA) comme réaction répondant à notre cahier de charge, et possédant notamment un grand intérêt industriel [Pletcher 1982, Degner 1988] :

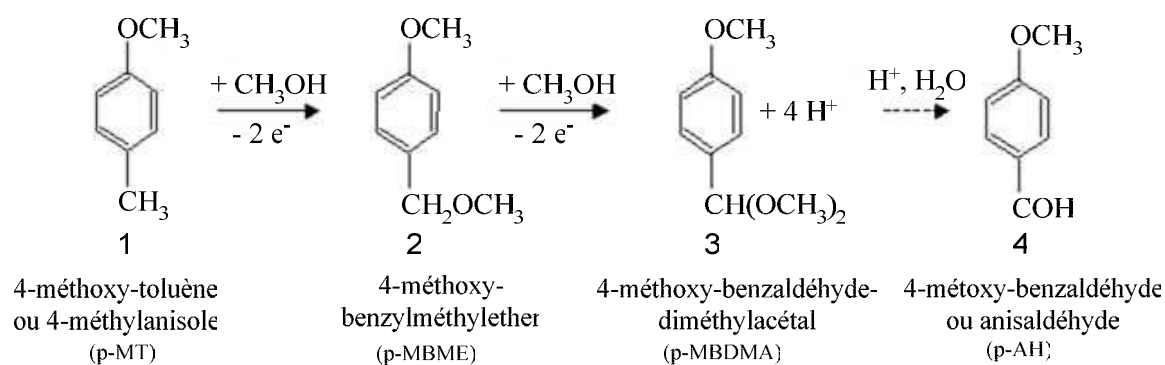


Figure 2-1 : Chemin réactionnel de la formation de l'anisaldéhyde.

Pour la réaction d'électrosynthèse choisie, à l'exception des travaux de Wendt et al. (1992), peu de données concernant les cinétiques et les effets électrocatalytiques sont disponibles pour permettre véritablement le choix rationnel du matériau d'électrode correspondant à une faible dépense énergétique et à une bonne sélectivité. L'objectif de l'étude portant sur les cinétiques à l'électrode est de déterminer les valeurs de certains paramètres physico-chimiques du système électrochimique considéré afin de permettre la modélisation de l'électrolyseur comme un réacteur électrochimique et le choix des conditions expérimentales à appliquer dans le microréacteur. Pour l'électrosynthèse organique où les

réactions chimiques peuvent se superposer aux réactions électrochimiques, l'acquisition des données expérimentales et leur interprétation doivent être faites avec la plus grande prudence.

Après avoir fait une synthèse des travaux publiés sur cette oxydation et une présentation du mécanisme réactionnel, nous nous sommes intéressés aux courbes intensité-potentiel du système redox en régime stationnaire. Une étude complète sur un système d'électrode à disque tournant sera présentée. Cette cellule de laboratoire n'a évidemment rien à voir, aussi bien au niveau des dimensions que de la géométrie, avec l'électrolyseur qui sera construit à la suite de cette étude, mais elle est très utile pour la détermination des paramètres cinétiques pour les matériaux et électrolytes support étudiés. La modélisation du système réactionnel a été faite à partir des courbes de polarisation : ces mesures ont permis la détermination des constantes physico-chimiques et cinétiques pour différents matériaux anodiques et différents électrolytes supports.

Enfin, des oxydations préparatives de p-MT ont permis de voir la dépendance des paramètres de performances avec le type de matériau et l'électrolyte support et de confirmer qualitativement le mécanisme réactionnel.

2.2. Etude bibliographique de la synthèse de l'anisaldéhyde

L'électrochimie offre un certain avantage dans les applications industrielles. Un très grand nombre de réactions organiques a été exploré avec succès avec des résultats prometteurs à l'échelle du laboratoire. Une synthèse des différentes réactions envisageables est donnée dans *Topics in Current Chemistry* [Bersier et al. 1994].

L'oxydation anodique des toluènes a été étudiée depuis les années cinquante par Venkatachalapathy et al. (1958) et plus récemment par Kramer et al. (1980) et par Wendt et al. (1984, 1985, 1986, 1989, 1992). Les principaux aspects de l'électrosynthèse des aldéhydes aromatiques et de leurs productions industrielles sont présentés dans l'ouvrage de Baizer et Lund (1983).

2.2.1. Utilité de l'anisaldéhyde

Les aldéhydes produits par électrooxydation des toluènes substitués sont très utiles. Ils sont utilisés comme précurseurs ou symptômes pour la production des composés de chimie fine comme les produits pharmaceutiques, les colorants, les pesticides et les arômes [Pletcher 1982, Nishiguchi et Hirashima 1985] et pour un certain nombre de synthèses organiques à petite échelle commercialement intéressantes [Wendt et Kreysa 2001]. L'anisaldéhyde est principalement utilisé comme précurseur pour la fabrication d'octylméthoxycinnamate (OMC), des constituants d'écrans solaires et d'autres produits cosmétiques. Il est aussi intermédiaire pour la synthèse de médicaments, comme le Diltiazem et la production d'antibiotiques semi-synthétiques tels que l'amoxicilline et l'antihémistamine [Malloy et Halter 1982]. Il est également utilisé pour la production d'alcool anisilique qui entre dans le procédé de production du pentazocine, un analgésique produit par Nycomed aux USA, et par Ranbaxy

en Inde. L'anisaldéhyde est aussi utilisé dans la fabrication de parfums et d'arômes. En effet, il a de bonnes propriétés fixatrices et confère des arômes fruités et durables pour certains produits finaux de formulation. Les concentrations d'anisaldéhyde utilisées dans les produits finaux dépendent des applications mais on les dose typiquement à 0,3 % dans les savons et à 0,4 % dans les parfums. Le p-AH est aussi utilisé dans la composition aromatique des boissons, des glaces, des sucreries, des aliments cuits au four et des flans, à concentrations typiquement entre 6 et 8 % des additifs de goût introduits. Il a un goût amer voire épicé, et son arôme se marie très bien avec de nombreux parfums de fruit [Ref 2004].

Le p-AH est enfin utilisé comme précurseur dans l'industrie de la galvanoplastie et de peinture, dans la fabrication d'agents de revêtement, d'absorbants ultraviolet et d'autres produits de chimie de spécialité [Degner et al. 1980, Malloy et Halter 1982, Torii et al. I-1982].

2.2.2. Synthèse chimique de l'anisaldéhyde

On préparait jusqu'ici l'anisaldéhyde par oxydation de l'anéthole qui est extrait des huiles d'anis et de fenouil, mais la matière première, bien que d'origine naturelle, n'est pas infiniment disponible : on s'oriente à présent vers des voies de synthèse chimique. On peut également préparer l'anisaldéhyde par synthèse chimique par formylation de l'anisole mais le procédé est économiquement désavantageux car il fournit une grande quantité de sous-produits non valorisables et dont le rejet soulève des problèmes de pollution [Torii et al. I-1982]. Okamoto et al. (2002) ont réussi à produire l'anisaldéhyde par voie biosynthétique mais cette voie n'est pas encore bien exploitée. Les benzaldéhydes substitués sont fréquemment produits par des techniques coûteuses et complexes telle que la chlorination radicalaire suivie de l'hydrolyse du chlorure de benzoyl formé [Lindermeir et al. 2003, Guo et al. 2005]. Les méthodes de fabrication non-électrochimiques présentent un faible rendement et une sélectivité médiocre, en plus de l'utilisation de substances toxiques et polluantes. Ceci a pour conséquence un coût de production élevé et un effort technologique dans l'amélioration du procédé [Lindermeir et al. 2003].

Plusieurs méthodes mises au point dans le but d'améliorer la sélectivité sont décrites dans des brevets et la littérature scientifique [Kramer et al. 1980, Jiang et al. 1998, Gunther et Claud 2001]. Le benzaldéhyde peut être obtenu à partir du toluène en phase gazeuse par oxydation catalytique hétérogène [Guo et al. 2005, Reddy et al. 2006], ou en phase liquide par catalyse homogène [Falgayrac et Savall 1995]. Cependant, les rendements obtenus par oxydation catalytique sont faibles avec les toluènes substitués.

2.2.3. Synthèse électrochimique de l'anisaldéhyde

L'oxydation anodique des toluènes substitués présente un intérêt particulier parce que le procédé électrochimique peut être plus sélectif que l'oxydation catalytique par l'oxygène [Wendt et Kreysa 2001]. En électrosynthèse, on distingue la conversion électrochimique avec un médiateur de la conversion électrochimique directe : dans l'oxydation anodique avec un

médiateur, le réactif qui assure l'oxydation chimique est régénéré électrochimiquement. Au contraire, l'oxydation anodique directe repose sur un transfert d'électrons entre la molécule organique adsorbée à la surface de l'électrode et le métal de l'électrode [Wendt et Kreysa 2001].

Il existe un procédé d'oxydation à l'air qui utilise un catalyseur comme le pentoxyde de vanadium ou l'acétate de cobalt [Malloy et Halter 1982, Nishiguchi et Hirashima 1985, Guo et al. 2005]. Cependant, ces procédés ont le plus souvent un faible rendement. Peu sélectifs, ils donnent de grandes quantités de sous-produits lorsque la conversion est poussée. Ils posent par ailleurs des problèmes de traitement de l'oxydant utilisé, de pollution et de toxicité et comportent des difficultés de récupération et de régénération du catalyseur utilisé. Il est possible d'utiliser le sulfate de manganèse (III) en milieu sulfurique mais le sulfate de manganèse (III) n'est stable que pour une concentration d'acide sulfurique supérieure à 70 % ; en milieu plus dilué l'ion Mn^{3+} est sous forme hydroxyde. On a aussi envisagé d'utiliser le peroxosulfate de potassium en présence de nitrate d'argent servant de catalyseur, mais la régénération de cet oxyde est quasiment impossible [Torii et al. I-1982].

Pour les méthodes d'oxydation indirecte, on utilise une variété de couples. Plusieurs auteurs - Kreysa et Medin (1986), Wendt et Schneider (1986), Kreh et Spotnitz (1987), Falgayrac et Savall (1998), Bejan et Savall (2000) - ont exploité l'utilisation des couples rédox Co^{3+}/Co^{2+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} et Ce^{4+}/Ce^{3+} comme médiateurs pour l'oxydation des toluènes substitués en milieu acide (acide acétique, perchlorique ou bien sulfurique). Toutefois ces méthodes de synthèse d'anisaldéhyde présentent des inconvénients certains : grands volumes réactionnels, faibles productivités, problèmes de recyclage d'électrolyte, nécessité d'utiliser des cellules compartimentées, qui n'ont pas été résolus. Par exemple, la synthèse indirecte du 4-méthoxy-benzaldéhyde dans le méthanol avec le couple Ce^{4+}/Ce^{3+} peut être conduite avec un excellent rendement (96,2%), mais pose de considérables problèmes de fonctionnalité et de recyclage d'électrolyte. En effet, 17,6 tonnes de nitrate d'ammonium et de cérium et 61 tonnes de méthanol doivent être séparés et recyclés par tonne de 4-méthoxy-benzaldéhyde produite [Degner 1988]. Ces méthodes de fabrication sont d'un coût élevé et d'une grande complexité, elles possèdent de faibles rendements, de médiocres sélectivités, et soulèvent des problèmes de pollution [Kramer et al. 1980, Torii et al. II-1982]. Leur utilisation dans le domaine de la synthèse est donc considérablement limitée. Par conséquent, ces procédés indirects ne peuvent pas être mis en œuvre actuellement à l'échelle industrielle.

L'oxydation électrochimique directe est une méthode plus prometteuse pour l'électrosynthèse commerciale des benzaldéhydes [Degner et al. 1980]. La transformation des toluènes substitués en benzaldéhydes correspondants par oxydation anodique directe paraît plus avantageuse que l'oxydation indirecte qui utilise des sels métalliques, mentionnés plus haut, d'un point de vue environnemental et économique [Malloy et Halter 1982, Nishiguchi et Hirashima 1985, Wendt et al. 1992].

2.2.4. Production industrielle de l'anisaldéhyde

Jusqu'à 1980, la production et la consommation du p-AH étaient parfaitement équilibrées. Les principaux producteurs sont Bayer (Europe), BASF (Europe), Koch Chemical (USA), et Koffolk (Israël). Des quantités importantes sont fabriquées au Japon et même en Chine pour la consommation nationale.

A partir de 1990, la demande en p-AH a augmenté en raison de :

- la consommation croissante d'intermédiaires pour la production du Diltiazem (Tenable au Japon et Merrell Dow aux USA)

- le remplacement progressif de l'acide 4-aminobenzoïque dans la fabrication d'écrans solaires de par sa nature cancérigène et l'augmentation de la demande d'OMC

Deux nouveaux producteurs sont alors entrés dans le marché, Nippon Shokubai (Japon) et Atul (Inde). La capacité maximale de production est supérieure à 8000 tonnes par an pour une demande annuelle de 4500 tonnes. Le tableau 2-1 donne les principaux producteurs et leurs productions respectives entre 1996 et 2000 [Ref 2004].

Tableau 2-1 : Fabrication du p-AH : producteurs et production annuelle
(Volumes et capacités en tonnes par an) [Ref 2004].

Producteur	Volume 1996	Volume 1998	Volume 1999	Volume 2000	Capacité
Atul (India)	450	1200	2100	2500	2500
Nippon Shokubai (Japan)	1100	1100	950	1150	1250
BASF (Allemagne)	800	800	400	350	800
Laporte (USA)	1350	1100	400	500	2200
Koffolk (Israël)	750	900	650	250	1000
Bayer (Allemagne)	650	-	-	-	650
Benzochem (India)	-	-	-	250	250
Total	5100	5100	4500	5000	8650

- **Position de la BASF**

Depuis la sortie de Bayer du marché de p-AH, BASF demeure le seul producteur européen de ce produit. Le procédé BASF repose sur l'utilisation de p-crésol, produit de départ qu'il fallait acheter. De plus, le rendement de ce procédé est bas (<<50%) et les coûts énergétiques sont élevés. Cette voie électrolytique n'est pas compétitive devant les autres voies et procédés industriels.

Afin d'améliorer la compétitivité, BASF a mis au point la synthèse du benzaldéhyde par oxydation électrolytique directe du 4-méthylanisole [Degner et al. 1980]. Ce qui lui a permis de rester compétitif dans la production des OMC. La production de BASF en anisaldéhyde s'est élevée à 3500 tonnes par an [Lund et Hammerich 2001].

Les caractéristiques du procédé sont présentées dans le tableau 2-2 :

Tableau 2-2 : Caractéristiques du procédé BASF pour l'oxydation du 4-méthoxy-toluène.

Matériaux d'électrode	Disques bipolaires en graphite
L'espace d'interélectrode	1 mm
Le toluène substitué	10-25 % massique (650-1650 mol/m ³)
Electrolyte de support	0,3-3 % de fluorure de potassium - de sulfonate de sodium
Méthanol	75-90 % massique
Densité de courant	300-500 A/m ²
Productivité	8-13 mol s ⁻¹ m ⁻³
Température opératoire	40-50°C
Tension	4-6 V
Rendement	> 85 %
Taux de conversion global	90-99 %
Sélectivité	68 %

Le réacteur est un électrolyseur cylindrique à espace capillaire (voir figure 1-6) avec des électrodes bipolaires en graphite [Lund et Hammerich 2001]. La cellule est utilisée en mode continu et l'électrolyte est recyclé jusqu'à obtenir une conversion pratiquement complète (voir figure 1-15(b)). La nature de l'électrolyte support n'est pas divulguée et dans les brevets, on mentionne le méthanol, l'éthanol et le tertiobutanol comme solvant [Degner et al. 1980, Buhmann et al. 1982]. Après réaction, l'électrolyte contient des traces de polymère produit à l'anode, le diacétal du benzaldéhyde, un peu de toluène non transformé, ainsi qu'un peu d'éther benzylique et d'ester de l'acide benzoïque. Après séparation de l'électrolyte par distillation, l'éther et le toluène substitué non transformé sont recyclés, l'acétal est filtré pour récupérer l'électrolyte support, l'aldéhyde est récupéré du diacétal par hydrolyse acide, et l'acide benzoïque est récupéré pour d'autres usages [Wendt et Kreysa 2001]. Un des avantages majeurs de ce procédé est l'utilisation du méthanol comme solvant et réactif. Il présente aussi un avantage écologique par rapport aux voies de synthèse conventionnelle telle la chlorination. Les avantages de ce procédé sont la haute sélectivité (68% [Küpper et al. 2003]) ainsi que les rendements chimiques (>85% [Degner 1988]) et faradiques (70% [Pletcher et walsh 1990]) élevés. BASF produit les OMC en utilisant le p-MBDMA au lieu du p-AH. L'acétal réagit avec la cétone pour donner l'acide 4-méthoxycinnamique qui est converti en OMC par estérification avec le 2-éthylhexanol [Ref 2004].

2.3. Mécanisme réactionnel et caractérisation de la réaction

La réaction globale comporte essentiellement deux étapes consécutives : la formation électrochimique du diacétal suivie d'une hydrolyse en milieu acide en aldéhyde [Wendt et al. II-1992, Ziogas et al. 2000]. La présence du groupement méthoxy active le groupement

méthyl en position 4 (para) du cycle benzénique permettant son oxydation directe contrairement au toluène qui s'oxyde difficilement [Wendt et al. II-1992]. De plus, il désactive le cycle benzénique empêchant la formation de sous-produits par clivage de ce cycle.

2.3.1. Mécanisme réactionnel

La réaction d'oxydation directe des toluènes en solution dans le méthanol possède le mécanisme donné en figure 2-2 [Lindermeir et al. 2003]:

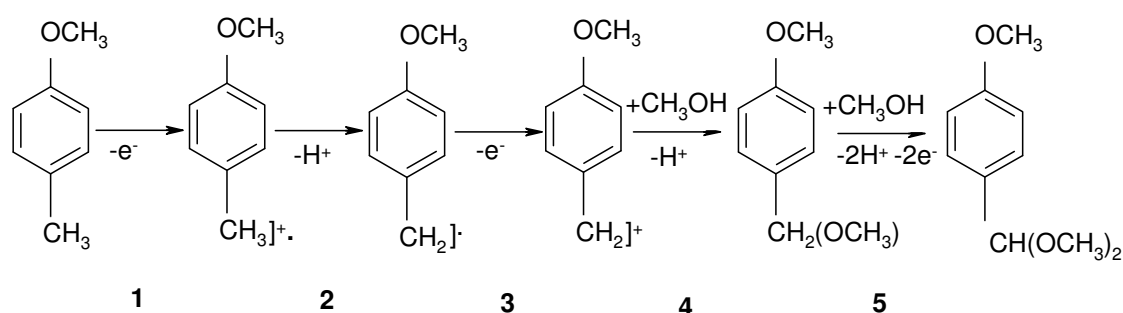


Figure 2-2 : Mécanisme de l'oxydation anodique du 4-méthoxy-toluène.

L'étape 1 correspond à un transfert anodique d'un électron suivi de la formation d'un cation radicalaire. Celui-ci est stabilisé dans les solvants alcooliques sous la forme de radical benzylique (étape 2). En raison du faible potentiel d'oxydation du radical benzylique, la formation du benzyl cationique (étape 3) se produit très rapidement à l'anode. Le benzyl cationique réagit ensuite avec le méthanol pour donner le produit intermédiaire correspondant au benzylméthyléther (étape 4). La formation du diméthylacétal procède par la répétition des quatre étapes précédentes, à savoir transfert d'électrons, stabilisation du radical et addition de l'alcool (étape 5).

La réaction cathodique (figure 2-3) est le dégagement d'hydrogène par décomposition électrolytique du solvant [Iwakura et al. 1972]. La réduction du méthanol à la contre-électrode entraîne le dégagement d'hydrogène : la présence de la phase gazeuse électrogénérée augmente la résistance ohmique du milieu [Lindermeir et al. 2003].



Figure 2-3: Réaction cathodique.

Au sein de la solution, les ions méthoxy formés à l'anode réagissent avec les cations H^+ libérés à la cathode pour donner du méthanol (figure 2-4).



Figure 2-4: Réaction au sein de la solution.

2.3.2. Caractérisation de la réaction

L'addition de l'acide sulfurique [Küpper et al. 2003] ou de l'acide formique [Wendt et al. II-1992] favorise l'hydrolyse du 4-méthoxy-benzaldéhyde-diméthylacétal en anisaldéhyde.

En parallèle avec la réaction principale, plusieurs réactions secondaires peuvent se produire. En particulier, des dimères peuvent se former en couplant les espèces intermédiaires ArCH_3^+ . Ces dimères peuvent aussi s'additionner pour donner des oligomères et des polymères selon la figure 2-5 [Wendt et al. II-1992, Haj Said et al. 1999]:

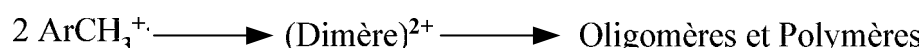


Figure 2-5: Formation d'oligomères et de polymères.

avec Ar représente le groupement aryle 4-méthoxy-benzène.

L'oxydation anodique directe en mode discontinu (batch), dont les conditions expérimentales sont données dans le tableau 2-3, est accompagnée d'une polymérisation anodique à partir du radical cation. C'est pourquoi un rendement faradique inférieur à 100% et une sélectivité au plus égale à 70 % sont obtenus pour la synthèse anodique du benzaldéhyde diméthylacétal pour une conversion quasi-totale du 4-méthoxy-toluène. La quantité du benzylméthyl éther formé comme sous produit puis accumulé est toujours faible et tend vers zéro quand la conversion de l'anisole est presque complète (figure 2-6) [Wendt et al. II-1992]. Le nombre d'électrons mis en jeu par mole d'anisole consommée augmente au cours du temps de 2,5 à 4, cette valeur étant obtenue pour une charge "maximale" de 4 F par mole d'anisole. Ceci s'explique par l'accumulation de l'éther au début de l'oxydation. L'utilisation du fluorure de potassium en tant qu'électrolyte support donne des concentrations en acétal plus élevées que les autres sels [Wendt et al. II-1992].

Tableau 2-3 : Conditions expérimentales pour l'oxydation du p-MT en batch [Wendt et al. II-1992].

Electrode de travail	Graphite (EK 78) ou carbone vitreux
Cathode	Acier inoxydable
Espace inter-électrode	3 mm
Electrolyte de support	NaClO_4 , NaBF_4 ou Et_4NBF_4
Densité de courant	0,04-0,4 A/cm^2
Débit	4 l/min
Coefficient de transfert de matière k_m	0,023 cm/s
Température	25°C

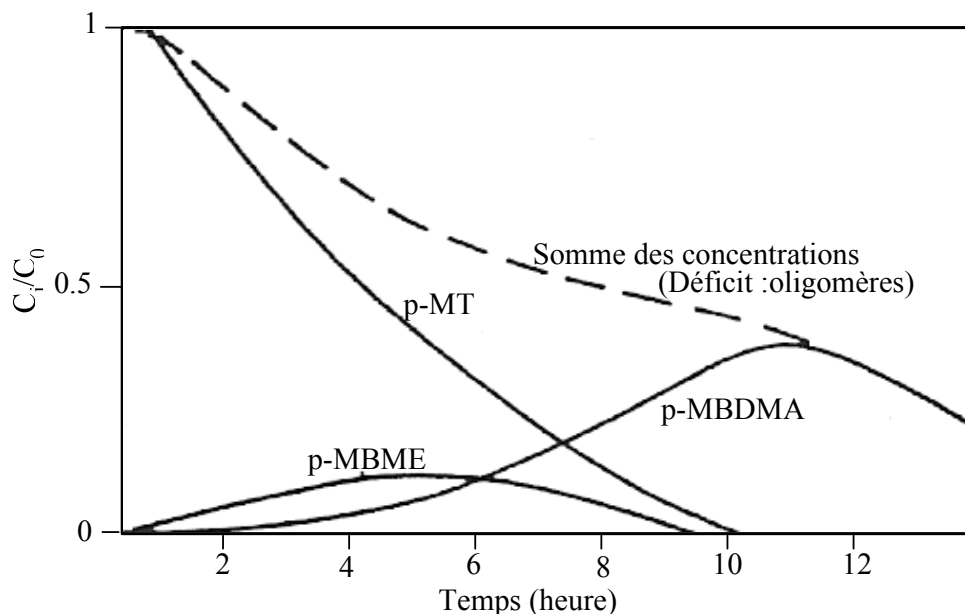


Figure 2-6: Oxydation directe en mode discontinu de 0,1 M de p-MT, 0,08 M NaBF_4 dans 300 ml de méthanol [Wendt et al. II-1992].

La réaction de polymérisation radicalaire devient dominante surtout à densités de courant et concentrations de réactif élevées [Wendt et al. II-1992]. Ceci semble être dû à la forte concentration des protons et des radicaux produits à l'étape 2 au voisinage de la surface anodique. Ces sous-produits sont favorisés dans les solvants acides tel que l'acétonitrile [Haj Said et al. 1999]. Au contraire, l'addition de solvants alcalins telles que les bases organiques (lutidine) est bénéfique parce qu'ils favorisent le premier détachement du cation H^+ [Wendt et al. II-1992]. La déprotonation est favorisée par catalyse hétérogène sur des surfaces carbonées tels que le graphite et le carbone vitreux. L'acétal peut s'oxyder pour donner un certain nombre de composés tels que l'acide 4-méthoxybenzoïque (acide p-anisique), l'ester méthylique de l'acide p-anisique (méthyl p-anisate), et le 4-méthoxy-triméthoxytoluène [Wendt et Bitterlich 1989, Wendt et al. II-1992].

Dans un microréacteur (voir paragraphe 1-4-3-1), Ziogas et al. (2000) ont constaté l'absence d'oligomères, de polymères et de produits dus à l'oxydation de solvant tels que le formaldéhyde, l'acide formique et le CO_2 . En revanche, ils ont observé la formation d'autres produits secondaires tels que le dimère du radical 4-méthoxybenzyl formé à l'étape 2 de la première oxydation et le 4-méthoxy-triméthoxytoluène dû à la deuxième oxydation de l'acétal. Ils ont également observé la présence de traces de 1,1,4-triméthoxy-4-méthylcyclohexa-2,5-diène et de semi-acétals.

La comparaison de l'oxydation anodique directe et indirecte des toluènes a été faite par Wendt et al. (1992). Elle a révélé qu'il n'est pas possible d'appliquer une règle générale pour le choix optimal de l'une ou de l'autre méthode. La décision doit être prise selon le cas. Des réactions secondaires telles que l'oligomérisation lors de l'oxydation anodique directe, et des réactions consécutives telles que la formation d'acide benzoïque lors de l'oxydation anodique indirecte influencent de différentes manières la sélectivité de la synthèse aldéhydique. De

meilleures productivités sont atteintes par l'oxydation anodique directe mais le rendement est toujours affecté par la présence de la polymérisation anodique inévitable. L'oxydation anodique directe semble toutefois mieux convenir à la synthèse commerciale des benzaldéhydes [Lund et Hammerich 2001].

D'après les travaux de Wendt et al. (I-II 1992), la première étape est rapide et l'éther instable s'oxyde dans sa majorité en acétal dans une deuxième étape très rapide. Il est généralement admis que le transfert du deuxième électron donnant lieu à $(ArCH_2)^+$ demande un plus faible potentiel anodique que le premier [Sim et al. 1990].

Des essais de voltamétrie (figure 2-7) effectués par Wendt et Bitterlich (1989, I-1992) sur l'oxydation anodique directe des toluènes en benzaldéhyde dialkylacétal montrent que le produit intermédiaire, l'éther benzylique, est oxydé en benzaldéhyde dialkylacétal correspondant à un potentiel plus bas que celui de l'oxydation du réactif, ce qui permet une sélectivité relativement élevée par rapport à la formation de l'acétal. Cela a été aussi vérifié par Lindermeir et al. (2003) qui ont montré que le diméthylacétal est moins facilement oxydé et que son oxydation se produit à un potentiel de 200 mV plus élevé que celui du p-méthoxytoluène (figure 2-8).

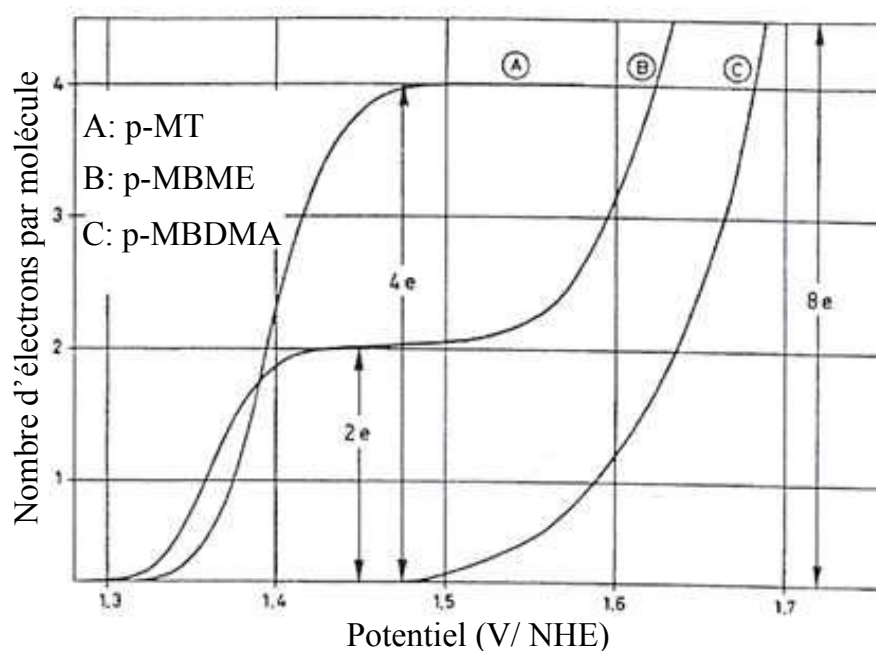


Figure 2-7 : Voltammogrammes de $5 \cdot 10^{-3} M$ p-MT, p-MBME et p-MBDMA dans le méthanol/0,5 M $NaClO_4$, 10 % vol. d'acide orthoformique triméthylester (élimination des traces d'eau), $T = 25^\circ C$, vitesse de balayage 5 mV/s, avec comme matériau anodique le carbone EK78 [Wendt et Bitterlich I-1992].

Ceci est essentiel pour éviter l'oxydation du produit désiré, et on peut conclure que le benzyléther, en tant que produit intermédiaire, ne peut pas être produit à des concentrations très importantes. Il sera vraisemblablement oxydé en diacétal aux potentiels anodiques imposés pour l'oxydation du p-méthoxy-toluène. L'ordre ascendant du potentiel d'oxydation du réactif et du produit assure une bonne sélectivité et un bon rendement du produit désiré.

Pour éviter l'oligomérisation qui est une réaction en parallèle avec la réaction principale, il est nécessaire d'appliquer une densité de courant relativement faible [Wendt et Bitterlich 1989].

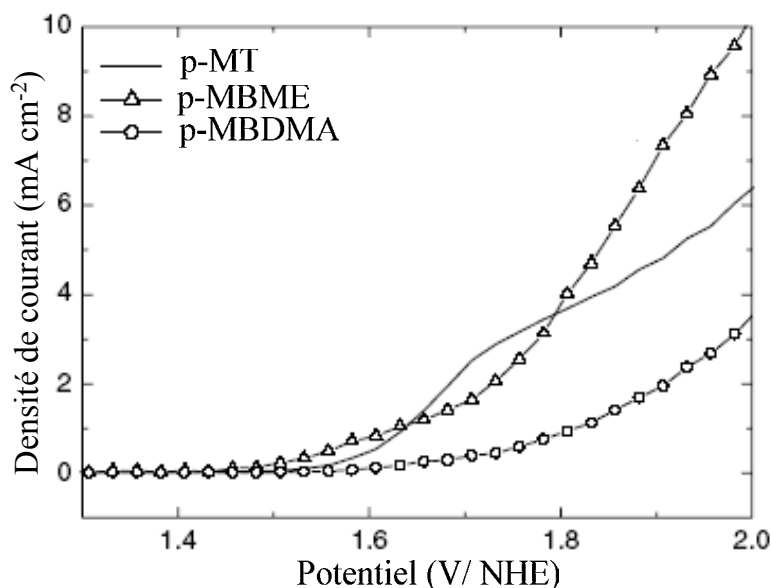


Figure 2-8 : Voltammogrammes de $5 \cdot 10^{-3}$ M p-MT, p-MBME et p-MBDMA dans le méthanol/0,08 M NaBF₄, 10 % vol. d'acide orthoformique triméthylester, $T = 25^{\circ}\text{C}$, vitesse de balayage 5 mV/s, avec comme matériau anodique le graphite SGL R8650 [Lindermeir et al. 2003].

2.4. Dispositif de mesure et conditions expérimentales

L'étude électrochimique de l'oxydation anodique directe du 4-méthoxy-tolène a été réalisée à température ambiante. Le solvant était le méthanol (pour HPLC, Acros Organics) et le méthoxy-toluène était de pureté analytique (« puriss grade », Acros Organics).

Au cours de cette étude, plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés :

- nature de l'électrolyte support
- concentration de l'électrolyte support
- concentration du réactif
- nature du matériau anodique

2.4.1. Choix des produits chimiques et matériaux

2.4.1.1. Les matériaux d'électrode

Dans la plupart des procédés électrochimiques, le matériau d'électrode idéal doit répondre à un certain nombre de critères :

- être stable à la fois vis-à-vis des réactifs, des produits de réaction et des intermédiaires apparaissant lors de l'électrolyse
- être insensible à la corrosion électrochimique
- être un bon conducteur électronique
- jouer le rôle de catalyseur pour la réaction désirée et si possible d'inhibiteur pour la ou les réactions parasites
- posséder une rigidité mécanique suffisante
- avoir un coût peu élevé ou abordable

Pour une réaction électrochimique donnée, un choix judicieux d'électrode de travail correspond à un matériau présentant une faible surtension vis-à-vis de la réaction souhaitée et au contraire une forte surtension vis-à-vis des réactions parasites.

Etant donné que les conditions cathodiques (réduction) sont souvent moins sévères que les conditions anodiques (oxydation), la gamme de matériaux est plus étendue et la surtension de l'hydrogène est le critère du choix du matériau. Nous avons choisi, pour l'étude sur électrode à disque tournant et en batch, le titane platiné comme cathode [Vallières 1997].

Les conditions oxydantes à l'anode peuvent provoquer la dissolution de l'électrode ou bien la formation de couches isolantes : le nombre de matériaux utilisables est ainsi limité. Les meilleurs matériaux sont par ailleurs souvent coûteux, aussi un compromis consistant à employer un métal inerte, relativement bon marché, recouvert d'une fine couche de matériau actif est fréquemment envisagé. En se basant sur les travaux de Wendt et al. (I-II 1992) et de Ziogas et al. (2000), nous avons choisi certaines formes allotropiques de carbone comme matériaux d'étude pour l'électrode de travail. Les matériaux carbonés ont trouvé une grande application comme matière première dans la domaine de l'électrochimie à cause de leur activité électrocatalytique, leur sélectivité, leurs conductivités thermique et électrique relativement élevées, leurs stabilités chimique et électrochimique et, principalement, leur coût modéré [Tarasevich et Khrusheva 1989]. Ces matériaux présentent une oxydation difficile et une conductivité électrique suffisante, bien que généralement inférieure de deux à trois ordres de grandeur à celles des métaux usuels [Miomandre et al. 2005].

Deux formes allotropiques de carbone ont été choisies dans notre étude :

- Le graphite rigide

Le graphite (Goodfellow Sarl, 99,95 % de pureté) présente une bonne résistance chimique. Toutefois, la présence d'ions sulfate ou perchlorate à l'anode peut provoquer une corrosion de l'électrode. Ce matériau possède une porosité de 5 à 25% [Tarasevich et Khrusheva 1989], ce qui a des conséquences importantes sur ses propriétés mécaniques et électriques. La résistivité du graphite est de $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à 25°C. Par conséquent, sa bonne

conductibilité électrique permet de minimiser la chute ohmique. Le graphite présente une haute résistance à la corrosion.

- Le carbone vitreux

Le carbone vitreux (Sigradur[®], HTW- Hochtemperatur Werkstoff, Allemagne) obtenu par pyrolyse sous haute pression de polymères carbonés, est la variété la plus couramment utilisée [Miomandre et al. 2005]. Sensiblement moins poreux que le graphite, il est favorable à l'étude de processus anodiques, en particulier en présence de substances organiques qui peuvent s'adsorber sur des surfaces de métaux nobles comme l'or et le platine. Il possède une bonne conductivité électrique (180-250 S.cm⁻¹) et une excellente résistance à une vaste gamme d'environnements chimiques agressifs.

2.4.1.2. Choix du milieu électrolytique

Les propriétés du milieu électrolytique sont définies par le choix d'un solvant qui contient les réactifs et éventuellement un électrolyte support. Le choix d'un couple solvant/électrolyte support doit être effectué sur la base des critères suivants :

- la solubilité des réactifs et/ou des produits
- le domaine d'utilisation en potentiel
- l'absence de réactivité chimique de l'électrolyte support
- une solubilité de l'électrolyte support suffisante dans le solvant utilisé
- une bonne conductivité électrique associée à une valeur assez élevée de la constante diélectrique du solvant seul
- une faible électroactivité de l'électrolyte support dont les ions doivent être chimiquement inertes dans le solvant utilisé
- l'inertie chimique et électrochimique du sel vis-à-vis des électrodes et des matériaux constituant la cellule
- des conditions de séparation aisées du produit hors du milieu réactionnel

La plupart des réactions d'électrosynthèse organique se produisent en phase liquide au voisinage de l'électrode. Toutefois la faible solubilité dans l'eau de nombreux composés organiques peu polaires nécessite l'utilisation de solvants organiques. Ce solvant doit avoir une constante diélectrique élevée pour dissoudre une quantité suffisante l'électrolyte support.

Dans notre cas, le méthanol possède une constante diélectrique de 32,6, une permittivité de 32,63 et sa viscosité dynamique est de $5,8 \cdot 10^{-4}$ Pa.s à température ambiante [Dobos 1975]). Sa conductivité est assez faible ($2,2 \cdot 10^{-5}$ S/m [Dobos 1975]), ce qui entraîne de fortes chutes ohmiques en absence d'électrolyte support.

L'ajout d'électrolyte support est nécessaire puisqu'il permet de :

- augmenter la conductivité de la solution, ce qui a pour effet de diminuer la chute ohmique, de permettre ainsi de mieux contrôler le potentiel de l'électrode de travail et surtout de réduire l'importance de l'effet Joule
- fixer la force ionique du milieu à une valeur élevée, ce qui limite les phénomènes capacitifs à une zone de très faible épaisseur au voisinage de l'interface milieu/solide
- réduire l'importance de la contribution des espèces électroactives au courant de migration, ce qui simplifie les relations entre courant et concentration

Les critères de solubilité des sels dans un solvant organique conduit généralement à l'utilisation d'alkylammonium quaternaire NR_4^+ (R = éthyl ou butyl le plus souvent) comme cation, alors que l'anion est souvent le perchlorate (ClO_4^-), le tétrafluoroborate (BF_4^-), le fluorure (F^-) ou l'hexafluorophosphate (PF_6^-) [Miomandre et al. 2005].

Les sels testés ont été choisis en se basant sur les données de BASF [Degner 1980], sur les travaux de Wendt et al. (I-II 1992) et de Ziogas et al. (2000) :

Tableau 2-4 : Electrolytes supports choisis pour cette étude.

Nom	Fournisseur	Pureté
Fluorure de potassium anhydre KF	Acros Organics	99%
Perchlorate de sodium NaClO_4	Acros Organics	99%
Perchlorate de lithium LiClO_4	Fluka	99%
Tétrafluoroborate de sodium NaBF_4	Acros Organics	98%
Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium Bu_4NBF_4	Fluka	98%
Tétrafluoroborate de tétraéthylammonium Et_4NBF_4	Fluka	98%

2.4.2. Montage expérimental

Comme toute technique expérimentale, l'électrochimie requiert un dispositif bien précis et si possible optimisé pour réaliser des mesures fiables : ce dispositif comprend une partie électronique, constituée d'appareils d'imposition et de contrôle des variables électriques (potentiel, courant) et de connectique qui s'y attache. Il comprend également une partie électrochimique en contact avec l'électrolyte ou les espèces à transformer (cellule, électrodes, jonctions). Le dispositif utilisé pour étudier et mesurer les cinétiques réactionnelles aux électrodes est supposé :

- avoir une cinétique de transfert de matière parfaitement bien connue et grâce auquel le coefficient de diffusion peut être déterminé avec précision. Ce coefficient varie le plus souvent entre 10^{-6} et 10^{-4} cm^2/s

- assurer une distribution de la densité de courant homogène sur toute la surface de l'électrode
- permettre les corrections de chute ohmique dans l'électrolyte pour obtenir des courbes intensité/potentiel corrigées de cette chute ohmique, et donc d'accéder aux paramètres cinétiques

Le dispositif le plus connu qui répond à ces conditions est celui de l'électrode à disque tournant. L'installation expérimentale utilisée à trois électrodes est représentée sur la figure 2-9.

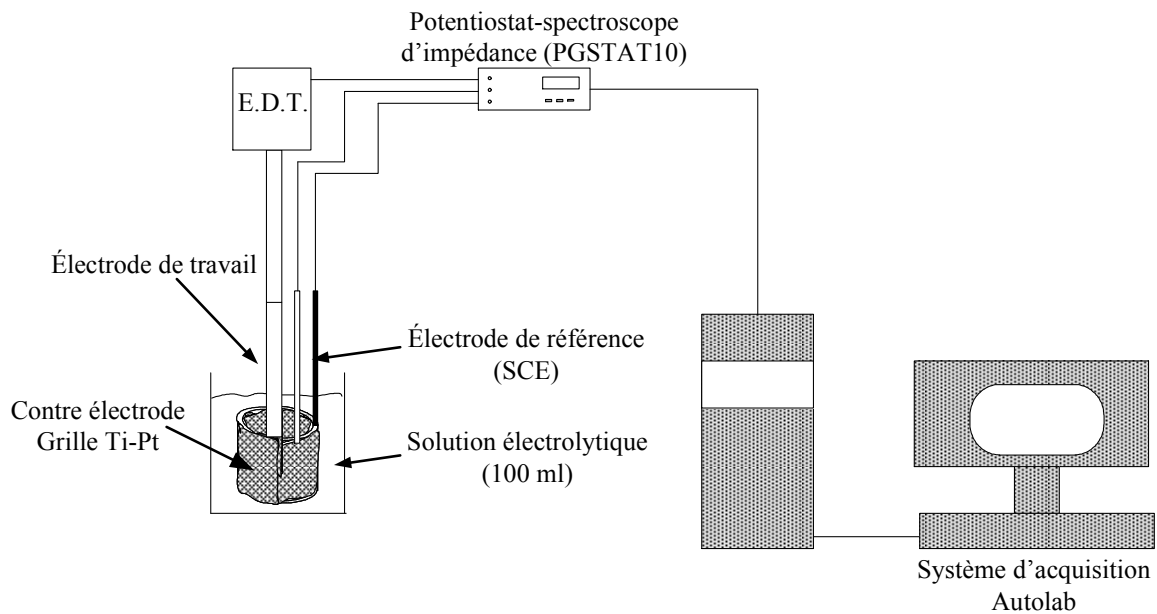


Figure 2-9 : Montage expérimental pour les mesures sur électrode à disque tournant.

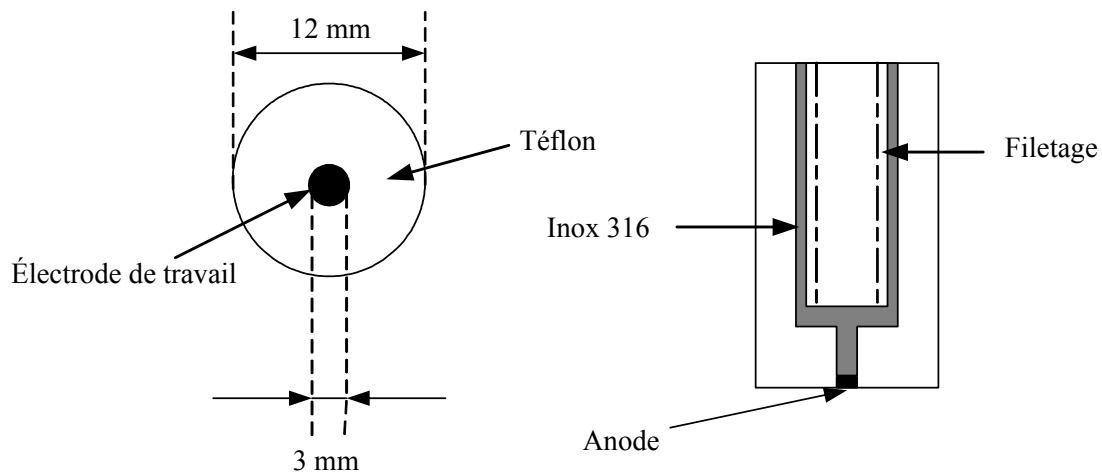


Figure 2-10 : Schéma d'embout d'électrode à disque tournant.

L'électrode de travail est une électrode à disque tournant (E.D.T.). Le dispositif (figure 2-10) est constitué d'un barreau métallique (inox 316) inséré dans une matrice isolante en Téflon[®] résistant à l'agression de l'électrolyte. L'ensemble de l'électrode a la forme d'un cylindre de 12 mm de diamètre. Un disque de graphite ou de carbone vitreux, de diamètre 3

mm, est logé dans la gaine inerte et isolante du Téflon, dans le but d'éliminer l'influence des discontinuités d'écoulement dans le bord de l'électrode et pour éviter tout contact électrique parasite avec une autre pièce métallique à l'intérieur de l'électrode. Le rayon du cylindre tournant est suffisamment grand pour pouvoir négliger les effets de bord [Coeuret et Storck 1993]. Une colle conductrice (Circuit Works[®], Epoxy Conducteur) assure le contact entre la section du disque et le barreau métallique. L'ensemble mécanique d'entraînement (modèle 616 RDE, EG&G) de l'électrode se présente sous la forme d'un cylindre blindé renfermant le moteur à sa partie supérieure. Le moteur externe permet de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$, où f est le nombre de tours par seconde. La vitesse de rotation est contrôlée à l'aide d'un potentiomètre et varie typiquement entre 0 et 9999 tours par minutes par l'unité électronique d'asservissement, étalonnée au préalable. Ne connaissant ni la surface exacte du disque, ni la distribution de courant à la surface, les calculs ont été faits sur la base de la surface géométrique du disque. La contre-électrode est un panier de titane platiné de 5 cm de diamètre et de 6 cm de hauteur, de surface très largement supérieure à celle de l'électrode de travail, ce qui rend cette électrode très faiblement polarisée. Ce matériau est choisi vue sa grande résistance à la corrosion.

Le potentiel d'électrode est mesuré par rapport à une électrode en calomel saturé - Radiometer Copenhagen (SCE, +0,242 V/NHE à 25°C [Dobos 1975]). L'électrode de référence est placée près de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique. Les trois électrodes sont reliées à un Potentiostat/Galvanostat (PGSTAT 10) qui fixe un courant de consigne ou qui contrôle un balayage de tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Un ordinateur assure l'acquisition des données par le logiciel d'acquisition Autolab. Les techniques d'analyses utilisées dans cette étude sont la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel et la chronoampérométrie.

Les mesures sont réalisées dans une cellule en verre d'un volume maximal de 150 ml munie d'un couvercle de verre comportant des tubes permettant l'insertion des électrodes (figure 2-11).

Deux formes de carbone vitreux de type SIGRADUR[®] (HTW) ont été étudiées :

- Un disque de surface lisse et brillante (noté CV lisse) d'épaisseur 1 mm et de diamètre 3 mm coupé au laser par IMM
- Un disque de surface non lisse ou à surface coupée (noté CV coupé) achetée auprès de HTW d'épaisseur 10 mm et de diamètre 3 mm

Quant au graphite (Goodfellow, 99,95 % de pureté), la forme étudiée est un disque d'épaisseur 1 mm et de diamètre 3 mm coupé au laser par IMM (noté GR).

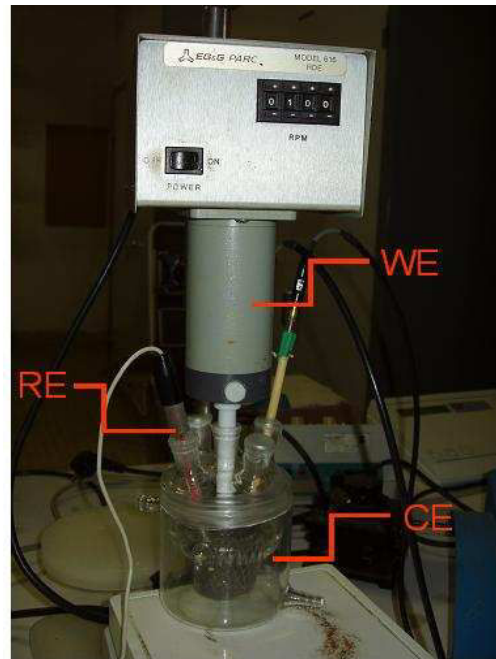


Figure 2-11: Image du dispositif expérimental utilisé pendant les expériences de polarisation WE – Electrode de travail; CE – Contre électrode; RE – Electrode de référence.

2.4.3. Détermination de la chute ohmique

Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à l'électrode de référence placée à une distance non négligeable (environ 1 cm). Le potentiel mesuré E_{mes} englobe ainsi la chute ohmique au sein de la solution notée $R_{ohm} \cdot I$ entre ces deux électrodes. Le potentiel vrai de l'électrode de travail noté E peut être déduit de E_{mes} par la relation : $E = E_{mes} - R_{ohm} \cdot I$, où I est le courant traversant l'interface et R_{ohm} est la résistance de l'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. On évalue R_{ohm} par mesure d'impédance électrochimique. Le montage est le même que celui décrit précédemment.

Les différents circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface d'un système électrochimique mettent la résistance de l'électrolyte en série avec une autre impédance. Les variations de l'impédance en fonction de la fréquence sont souvent représentées dans un diagramme de Nyquist qui trace l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. Aux fréquences élevées, la valeur de l'abscisse à l'intersection du spectre avec l'axe des abscisses correspond à la résistance de l'électrolyte.

Dans le cas d'une électrode à disque tournant de rayon r , l'expression de la résistance de l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence est donnée en fonction de la conductivité κ par Newman (1966) :

$$R_{ohm} = \frac{1}{4 \kappa r} \quad (2-1)$$

Des mesures de conductivité des solutions (annexe IV) ont permis de valider la méthode de mesure par impédancemétrie électrochimique.

Les différentes courbes de polarisation présentées dans ce rapport de thèse ont été corrigées de la chute ohmique.

$$E = E_{mes} - R_{ohm} I \quad (2-2)$$

La résistance de l'électrolyte déterminée expérimentalement par spectroscopie d'impédance est mesurée avant chaque série d'expérience.

2.4.4. Optimisation de la concentration en électrolyte

L'électrolyte support ajouté se dissocie et augmente la conductivité de la solution. Plus la résistance ohmique est faible, plus il sera possible de passer à une intensité forte sans déformation du signal par correction de la chute ohmique. Afin de minimiser la correction par la chute ohmique, la concentration des sels doit être très forte, tout en restant en dessous de leur limite de solubilité. Les concentrations des sels choisies sont présentées dans le tableau 2-5 :

Tableau 2-5 : Concentrations choisies des différents électrolytes supports.

Electrolyte support	C _{choisie} (M)
Fluorure de potassium anhydre KF	0,2
Perchlorate de sodium NaClO ₄	0,8
Perchlorate de lithium LiClO ₄	0,8
Tétrafluoroborate de sodium NaBF ₄	0,2
Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium Bu ₄ NBF ₄	0,5
Tétrafluoroborate de tétraéthylammonium Et ₄ NBF ₄	0,2

2.4.5. Observation des matériaux au microscope électronique à balayage

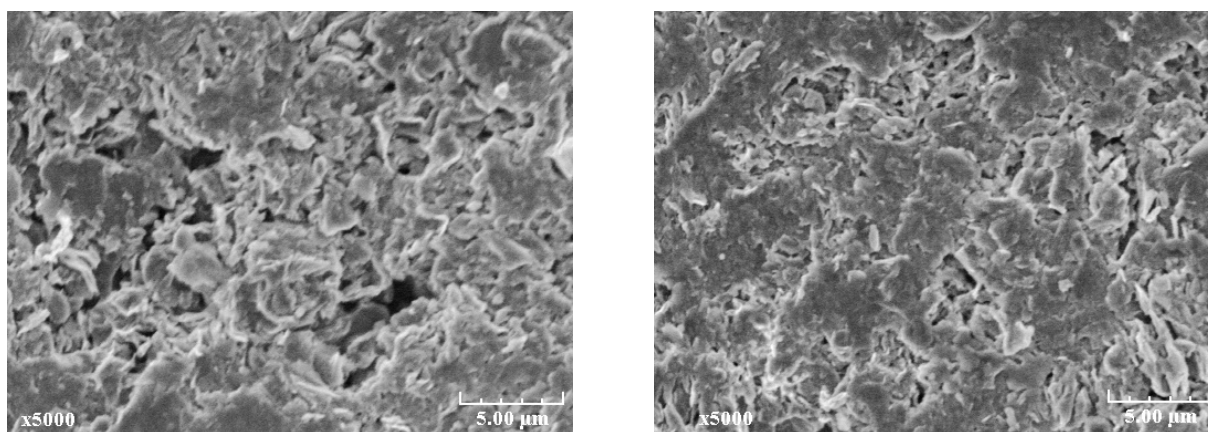


Figure 2-12 : Surface du graphite.

Au cours des expériences sur E.D.T., pour les électrodes de graphite nous avons eu des problèmes de contact dus à des phénomènes d'oxydation entre le disque de graphite et la pièce d'acier inoxydable. Afin de trouver une explication à ce problème, nous avons observé les surfaces d'électrodes au microscope électronique à balayage (MEB) - figure 2-12.

Rabah et al. (1981) ont observé que le diamètre des pores dans le matériau carboné joue un rôle significatif dans les phénomènes de diffusion. Selon l'auteur, les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ne sont pas accessibles à la pénétration de l'électrolyte, ce qui empêche l'attaque de la structure interne du graphite. Pour les pores de diamètre compris entre 75 et 5000 nm (5 μm), la solution électrolytique peut diffuser par capillarité à travers les pores.

Des pores de différentes tailles apparaissent sur les deux clichés. En plus des micropores (0-20 nm), nous observons des macropores de diamètre supérieur à 500 nm. Le diamètre des pores ne dépasse pas 2500 nm. La diffusion de la solution à travers le graphite, d'épaisseur 1mm, suivie de l'attaque de la colle conductrice semble possible, ce qui doit être à l'origine des problèmes de contact observés lors des manipulations. Par ailleurs, à cause de cette porosité, le graphite est très sensible aux phénomènes d'adsorption et donne des courants résiduels élevés.

Pour le carbone vitreux à surface non lisse (figure 2-13 (a)), en dépit de sa porosité, nous n'avons pas eu de problème de contact vue sa large épaisseur de 1 cm. Quant au carbone vitreux à surface lisse (figure 2-13 (b)), sa porosité est constituée essentiellement de micropores (0-20 nm). L'imprégnation par des résines a obstrué les pores de plus grosses tailles, ce qui élimine le risque de diffusion de l'électrolyte à travers le matériau.

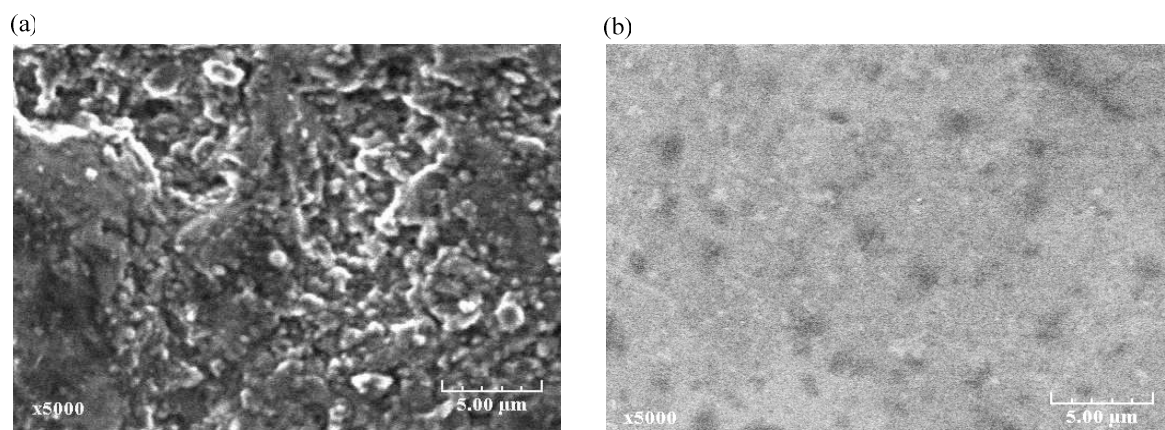


Figure 2-13 : Surfaces de carbone vitreux non lisse (a) et lisse (b) observées par MEB.

2.4.6. Précautions expérimentales

D'un point de vue expérimental, il est primordial de contrôler l'état de surface de l'électrode de travail en vue de réaliser des mesures électrochimiques. En effet, l'état physique du matériau est très important et la cinétique de la réaction électrochimique est fortement dépendante de cet état de surface. Des impuretés adsorbées et la présence d'oxydes

de couleur blanche jouent un rôle non négligeable sur la forme des voltampérogrammes, et c'est la raison pour laquelle la réponse de l'électrode peut traduire l'effet des essais précédents.

Afin d'éliminer des impuretés éventuellement présentes à la surface, le graphite et le carbone vitreux de surface non lisse sont polis mécaniquement à l'aide de tissus recouverts de substances abrasives à base de microparticules de poudre d'alumine, puis nettoyés et rincés entre deux essais. L'objectif du polissage est d'éliminer les espèces éventuellement absorbées sur la surface qui empoisonnent l'électrode vis-à-vis des réactions électrochimiques, mais aussi de rendre la surface plus lisse en diminuant sa rugosité : la surface électroactive se rapproche alors de la surface géométrique. Pour le carbone vitreux de surface lisse, nous nous sommes contentés d'un simple nettoyage avec du méthanol afin d'obtenir une surface aussi régulière et aussi propre que possible. Après nettoyage, et avant chaque expérience voltampérométrique, un contrôle de la résistance ohmique par spectroscopie d'impédance est effectué pour contrôler la qualité du contact électrique.

Une activation de surface par voltammétrie cyclique entre 1 et 3 V a été faite avec une vitesse de balayage de 3 mV/s avant le commencement d'une série d'expériences.

Wendt et Bitterlich (I-1992) ont indiqué que les solutions étudiées doivent être dégazées à l'azote puis maintenues sous azote durant les mesures, en plus de l'acide orthoformique triméthylester (10% vol.) ajouté afin d'éliminer les traces d'eau qui peuvent affecter les voltammogrammes et modifier le rendement de l'électrosynthèse. Toutefois, Lindermeir et al. (2003) ont montré que les traces d'eau présentes dans la solution n'influencent pas la cinétique de la réaction.

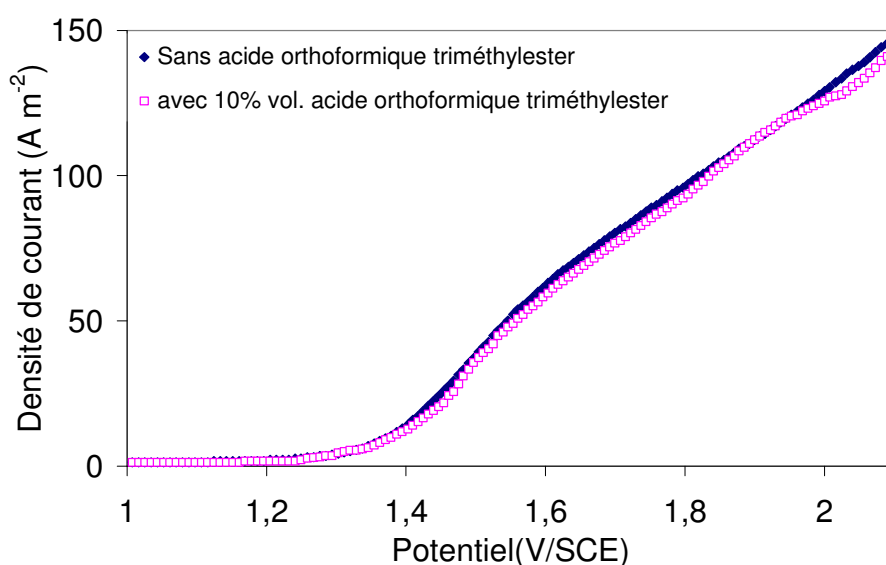


Figure 2-14 : Comparaison de la courbe de polarisation obtenue dans une solution méthanol contenant $5 \cdot 10^{-3} M$ p-MT et $0,2 M$ KF sur une électrode de carbone vitreux à surface lisse, sans barbotage à l'azote à celle obtenue dans une solution avec barbotage à l'azote et ajout de 10 % vol. d'acide orthoformique triméthylester, $T = 25^{\circ}C$, vitesse de balayage 3 mV/s.

Comme montre la figure 2-14, l'addition d'acide orthoformique triméthylester (pour enlever toute trace d'eau) et le barbotage à l'azote (enlever l'oxygène dissous) pendant vingt minutes ne conduisent pas à un changement visible des courbes intensité-potentielle. Par la suite, nous n'avons plus utilisé d'agent desséchant ni le dégazage à l'azote.

2.4.7. Principe de fonctionnement d'une électrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant (E.D.T.) introduit dans les années quarante par Levich a été une des premières techniques capables de générer des courants stationnaires de diffusion [Frumkin et al. 1959]. Le principe est basé sur le fait que la rotation d'un cylindre autour de son axe de symétrie entraîne, sur la surface plane, un pompage du liquide dans lequel il est immergé [Girault 2001]. Elle est une des méthodes les plus importantes et les plus fréquemment utilisées pour les mesures de cinétiques à l'électrode et la détermination des grandeurs physico-chimiques des espèces intervenant lors de l'oxydation, puisqu'elle permet d'établir des conditions de transfert de matière bien définies et calculables et qu'elle présente un flux de transfert de matière uniformément distribué sur la surface du disque [Prentice 1991].

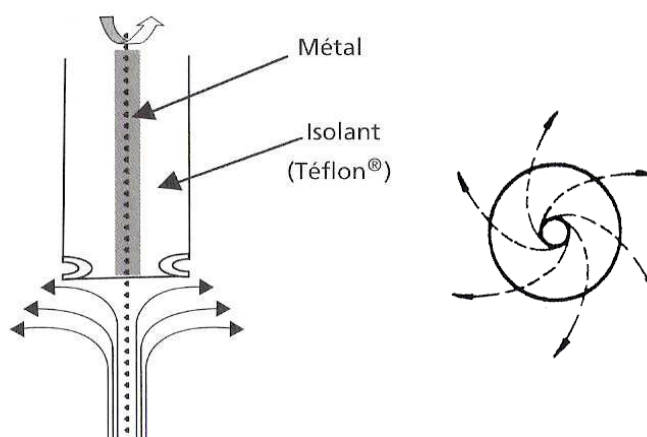


Figure 2-15 : Schéma d'une électrode à disque tournant et les lignes de courant induites par la rotation.

La figure 2-15 présente une électrode tournante à disque et les lignes de courant engendrées par la rotation de l'électrode. Du fait de la rotation, le liquide arrivant au voisinage de la surface est expulsé du centre vers les périphériques de l'électrode, ce qui crée une aspiration de l'écoulement, perpendiculaire à la surface de l'électrode, et dirigée au centre de celle-ci. Ce mouvement hydrodynamique permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion δ en fonction de la vitesse angulaire ω (Hz). Cette couche de diffusion stationnaire de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur se trouve au voisinage immédiat de la surface. La réaction électrochimique est localisée dans cette couche de diffusion et il n'y a pas de variation de concentration à l'extérieur de cette couche [Newman 1991].

Lorsque les phénomènes de migration sont négligeables, la densité de courant limite à la surface du disque tournant obéit à l'équation de Levich (1969) qui se déduit des bilans de matière et de quantité de mouvement :

$$i_{\text{lim}} = 0,621 n_e F C_A \mathcal{D}^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (2-3)$$

Cette solution donnant i_{lim} constitue la solution de Levich pour le transport de matière par diffusion pour un disque circulaire tournant en régime laminaire permanent et isotherme.

Si on fait varier le potentiel d'une électrode à disque tournant à vitesse de rotation constante, à partir du potentiel d'équilibre, la densité de courant suit d'abord l'équation de Butler-Volmer correspondant à un contrôle par la cinétique de transfert de charge. L'augmentation régulière du potentiel entraîne une limitation de plus en plus importante des phénomènes diffusionnels, jusqu'à l'établissement d'un plateau diffusionnel, pour lequel il est possible d'appliquer la loi de Levich. Cependant, dans un certain nombre de cas, le plateau n'est pas bien résolu (cas de cinétique lente ou d'électrolyse de solvant par exemple) et l'utilisation directe de la méthode de Levich conduit à des valeurs erronées du coefficient de diffusion. L'existence de la forme "mixte" de l'équation de Levich proposée par Koutechky et Levich [Bard et Faulkner 1980] permet de palier à cette difficulté dans le cas d'un contrôle mixte de la réaction électrochimique. Cette équation plus générale inclut un terme i_k qui est la densité de courant qui serait observée si les phénomènes limitant le transport de matière étaient négligeables et en supposant la réaction irréversible [Tafel 1905] :

$$i_k = i_0 \exp(bE) \quad (2-4)$$

La densité de courant i est ainsi fonction des densités de courant i_{lim} et i_k respectivement limitées par les phénomènes diffusionnels et cinétiques, selon :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{\text{lim}}} = \frac{1}{i_0 \exp(bE)} + \frac{1}{0,621 n_e F C_A \mathcal{D}^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}} \quad (2-5)$$

2.5. Mesures effectuées et exploitations

2.5.1. Procédure de détermination des voltampérogrammes

Le tracé des courbes courant-potential a pour objectif l'étude de la relation liant l'intensité du courant au potentiel correspondant. La concentration du soluté doit rester constante au cours de l'étude, ce qui est possible si l'intensité traversant la cellule est faible et notamment avec une électrode de travail de faible taille. Dans le cas présent d'une électrode de 7 mm², cette condition est parfaitement remplie.

Pour toutes les mesures, un volume de 100 ml de solution contenant le p-MT à 2,5 10⁻³ M, 5 10⁻³ M ou 10⁻² M est introduit dans la cellule. La concentration de l'espèce électroactive a été maintenue faible afin de maintenir la chute ohmique de potentiel à un niveau raisonnable, puisque la correction de la chute ohmique peut entraîner des incertitudes supplémentaires dans la courbe finale. Les manipulations sont réalisées à la température ambiante. Les études voltammétriques ont été conduites à faible vitesse de balayage (3 mV/s). Trois vitesses de rotation de l'électrode à disque tournant ont été choisies : 100, 400 et 900 rpm (tours par

minute). Les données expérimentales sont traitées après soustraction du courant résiduel mesuré dans une solution électrolytique sans p-MT et de la chute ohmique.

2.5.2. Résultats et premières interprétations

Les voltammogrammes obtenus avec les électrolytes supports NaBF_4 , Bu_4NBF_4 , Et_4NBF_4 se sont avérés peu exploitables pour déterminer les paramètres cinétiques : ils ne suivent pas la loi de Koutechky-Levich.

La viscosité des solutions avec les autres sels (KF , NaClO_4 , LiClO_4) a été mesurée par un tube capillaire Ubbelohde fonctionnant en écoulement laminaire de la solution : la viscosité cinématique est de $0,70 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pour 0,2 M de KF et de $0,85 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les solutions de perchlorate à 0,8 M à la température ambiante.

Les courants mesurés à potentiel fixe lors d'autres essais électrochimiques sont en accord avec les courbes voltammétriques et l'écart relatif du courant à même potentiel ne dépasse pas 15%. Les courbes de polarisation données ici sont donc représentatives du comportement électrochimique du système étudié en régime stationnaire.

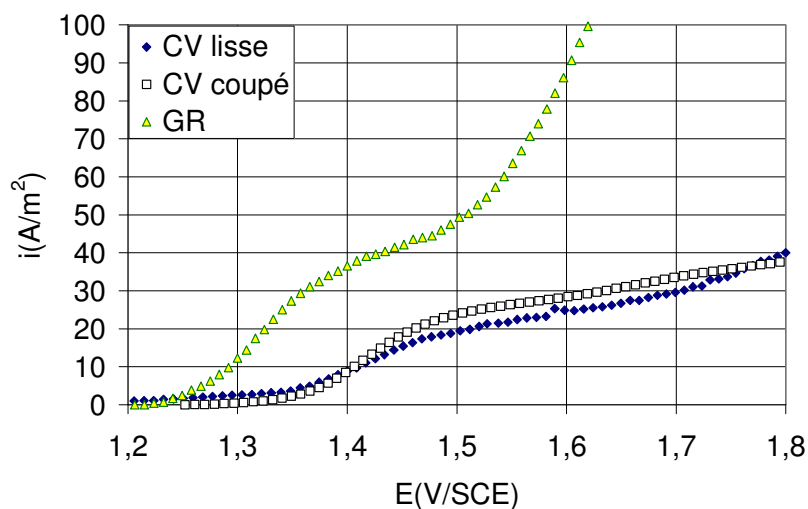


Figure 2-16 : Courbes de polarisation de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de p-MT dans une solution de 0,8 M NaClO_4 dans le méthanol, pour différents matériaux anodiques et pour une vitesse de rotation de 100 rpm.

Comme le montre la figure 2-16 avec le perchlorate de sodium comme électrolyte support, les voltammogrammes présentent une vague d'oxydation bien définie attribuée à la formation de p-MBDMA, et ce, pour les trois matériaux d'électrode. Une deuxième vague d'oxydation apparaît à des potentiels plus positifs: la résolution de la deuxième partie des profils dépend des matériaux de l'électrode. Le potentiel de demi-vague de la première oxydation a été observé à environ 1,35 V/SCE pour une électrode en graphite, et proche de 1,42 V pour une électrode en carbone vitreux à surface lisse ou bien coupée. Ces potentiels sont environ 200 mV plus positifs que ceux déterminés par Wendt et Bitterlich (I-1992). Ceci pourrait être dû à la différence des origines de matériaux carbonés utilisés. Des plateaux

diffusionnels semblent bien définis avec le graphite et le carbone vitreux à surface polie. La deuxième vague d'oxydation apparaît à 1,50 V pour le graphite et à 1,65 V pour les deux types de carbone vitreux: le courant augmente d'une façon plus régulière avec le carbone vitreux à surface coupé, alors que le plateau est mieux défini avec l'électrode en carbone vitreux à surface polie. La deuxième vague a été attribuée à l'oxydation de l'acétal, comme le suggèrent des travaux antérieurs [Wendt et Bitterlich I-1992]. Cependant la précision de cette partie de courbes ($i-E$) est faible à cause de la contribution considérable du courant résiduel dans la courbe globale. De plus, des réactions secondaires entre le solvant et des espèces intermédiaires peuvent également se produire [Wendt et al. II-1992].

Les courbes de polarisation ont été exploitées, dans un premier temps, dans le but d'estimer les paramètres cinétiques de l'oxydation de p-MT. La densité de courant d'échange i_0 , la constante de Tafel b et le coefficient de la diffusion \mathcal{D} ont été utilisés dans l'expression conventionnelle de la densité de courant dans des conditions de contrôle mixte en utilisant l'équation de Koutechky-Levich (équation (2-5)). Dans l'équation (2-5), le nombre n_e est égal 4, c'est le nombre global d'électrons nécessaire à la formation de l'acétal. De plus, à cause du potentiel anodique élevé, une constante cinétique k a été introduite en utilisant un potentiel de référence arbitraire fixé à 1,35 V/SCE afin d'avoir un ordre de grandeur raisonnable de la constante cinétique k , en comparaison avec le coefficient du transfert de la matière k_m dans la loi de Levich. L'équation suivante a ainsi été utilisée :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{n_e F C_A \Omega k \exp[b(E - 1,35)]} + \frac{1}{0,621 n_e F C_A \Omega \mathcal{D}^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}} \quad (2-6)$$

Pour chaque concentration C_A du 4-méthylanisole, le courant théorique calculé à partir de la relation (2-6) est ajusté selon les valeurs expérimentales du courant pour les différentes vitesses de rotation (100, 400 et 900 rpm) en minimisant la valeur absolue de la somme des moindres carrés des densités de courant expérimentales et théoriques à l'aide du solveur de Excel®.

Comme montre la figure 2-17, le modèle global permet uniquement la représentation de la première vague anodique liée à la formation de l'acétal. Pour le carbone vitreux, au-delà de 1,6 V/SCE, le phénomène d'oxydation qui suit la première oxydation n'est pas pris en compte. Les valeurs de la constante k sont typiquement de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} m/s, sauf pour l'électrode en graphite qui présente une constante cinétique plus élevée (tableau 2-6).

La pente de Tafel m déduit de la constante cinétique b selon l'équation :

$$m = \frac{2302}{b} \text{ (mV/dec)} \quad (2-7)$$

est d'environ 139 mV/décade pour le CV lisse, 69 mV/décade pour le graphite et 74 mV/décade pour le CV coupé (tableau 2-6). Les résultats observés pour différents électrolytes supports (perchlorates de sodium et de lithium, et fluorure de potassium) contredisent en

partie les conclusions de Wendt et Bitterlich (I-1992) qui affirmaient que les oxydations du 4-méthylanisole et de l'intermédiaire impliquent deux électrons dans l'étape limitante et donc présentent une pente de Tafel global de l'ordre de 60 mV/décade.

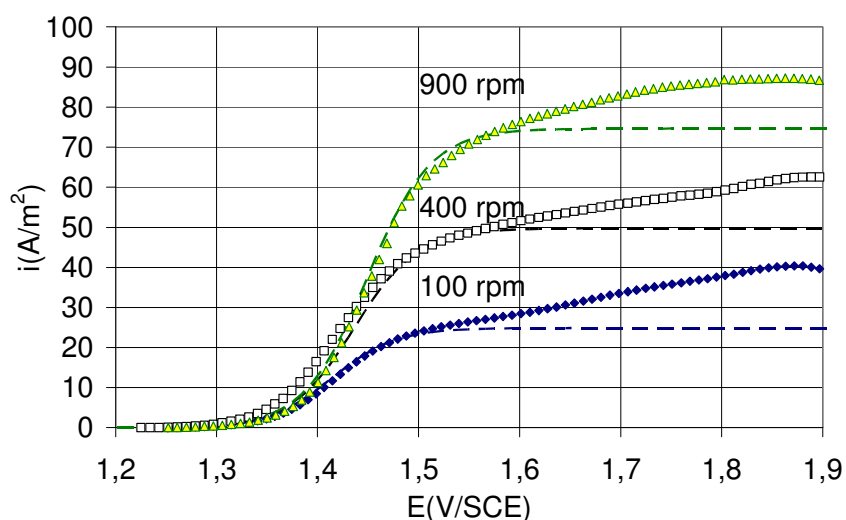


Figure 2-17 : Courbes de polarisation mesurées (symboles) et simulées selon le modèle global (traits pointillés) de $5 \cdot 10^{-3}$ M de p-MT dans une solution électrolytique 0,8 M de NaClO_4 dans le méthanol avec le CV coupé comme matériau anodique et pour différentes vitesses de rotation.

Tableau 2-6 : Résultats de l'interprétation globale des courbes de voltammétrie linéaire.

Electrode	Sel	C_A (mol/m ³)	\mathcal{D} (10^{-10} m ² /s)	k (10^{-6} m/s)	m (mV/décade)
CV Coupé	LiClO ₄	5	6,4	2	76
CV Coupé	NaClO ₄	2,5	5,4	5,5	71
		5	5,1	1,6	72
		10	6,7	4,9	74
GR	NaClO ₄	5	9,8	36	69
CV lisse	LiClO ₄	5	4,4	1,1	101
CV lisse	NaClO ₄	2,5	5,1	5,9	159,5
		5	5,4	3,6	139
		10	6,5	4,6	171
CV lisse	KF	5	4,2	2,9	139
		10	4	4	150

Le coefficient de diffusion \mathcal{D} apparent du 4-méthylanisole varie de 4 à $6,7 \cdot 10^{-10}$ m²/s selon le sel utilisé, à l'exception du graphite pour lequel le coefficient de diffusion apparent est plus élevé (tableau 2-6). Ceci peut être dû à la rugosité du graphite et la surface active de l'électrode peut être supérieure à la surface géométrique.

Des courbes de polarisation de l'oxydation du produit final p-MBDMA ont été enregistrées avec une électrode de carbone vitreux à surface lisse (figure 2-18). Le potentiel

de demi-vague a été observé à environ 1,65 V. Les pentes de Tafel m correspondantes valent 118 mV/décade avec le KF et 107 mV/décade avec le NaClO₄. Quant au coefficient de diffusion, il est du même ordre de grandeur que celui du réactif (p-MT) et vaut $4,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ avec KF et $9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ avec NaClO₄.

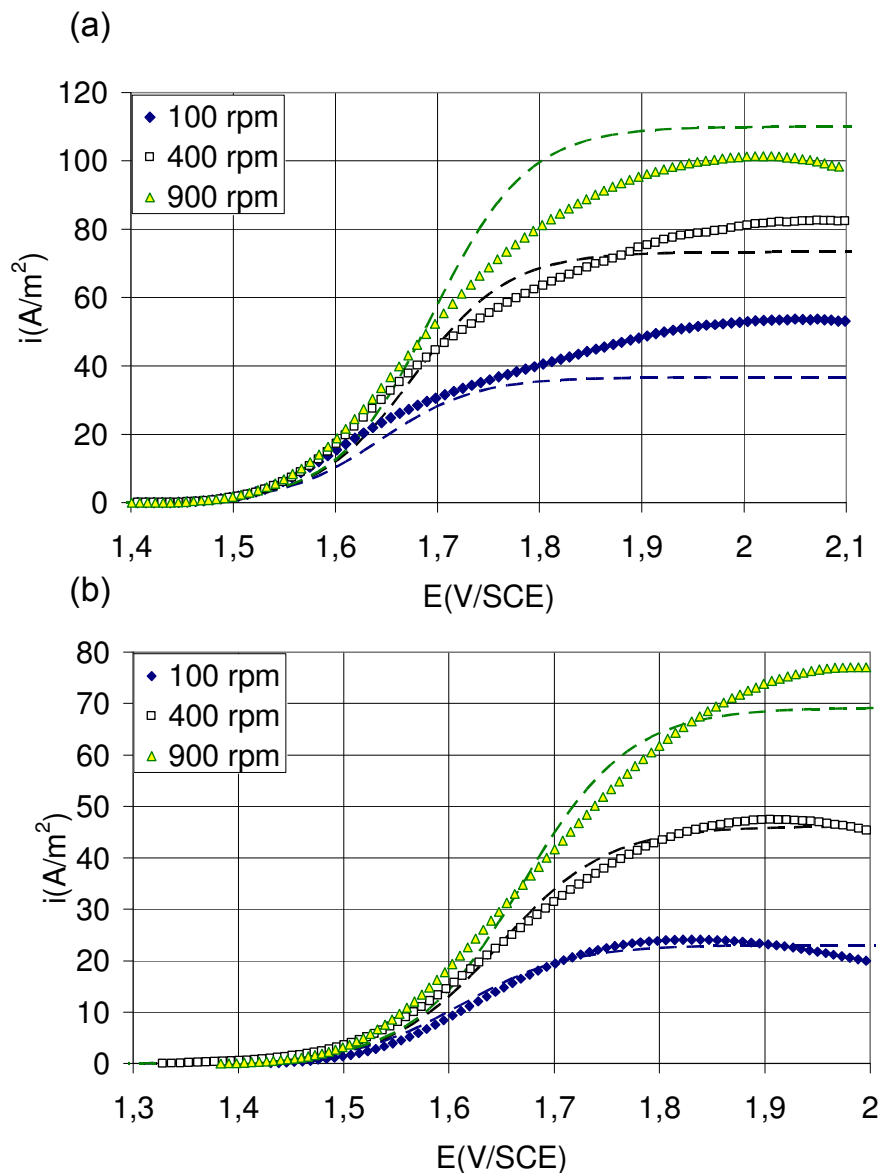
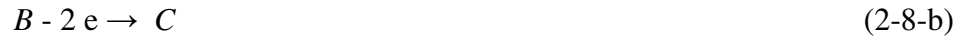


Figure 2-18 : Courbes de polarisation mesurées (symboles) et simulées selon le modèle global (traits pointillés) de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de p-MBDMA dans une solution électrolytique $0,8 \text{ M NaClO}_4$ (a) ou $0,2 \text{ M KF}$ (b) dans le méthanol avec le CV lisse comme matériau anodique.

2.5.3. Sélection et développement du modèle

Pour mieux ajuster les courbes de polarisation expérimentales, nous avons élaboré un nouveau modèle avec une approche plus fine et plus détaillée : nous considérons ainsi l'existence de trois oxydations en série correspondant à la formation de l'éther, de l'acétal et enfin de l'ester – produits respectivement notés B, C et D dans le modèle :



Le modèle a été développé en se basant sur les hypothèses données au-dessous :

1. Les trois réactions sont supposées irréversibles. Chacune d'elle implique deux électrons et correspond à la consommation de l'espèce j avec $j = A, B$ ou C
2. Le phénomène d'adsorption à la surface de l'électrode de travail n'a pas été pris en compte vu le manque de données disponibles sur ce phénomène
3. La surface de l'électrode à disque tournant est très petite en comparaison avec le volume de la solution électrolytique, afin que les concentrations en solution des espèces produites B, C et D soient négligées
4. Le modèle est écrit en régime permanent, que ce soit dans la solution ou à la surface de l'électrode

La loi de Tafel suivante a été considérée :

$$5. \quad i_j = n_{ej} F k'_j C_{jS} \exp(b_j E) \quad \text{avec } j = A, B \text{ ou } C \quad (2-9)$$

avec n_{ej} est le nombre d'électrons impliqué, $n_{ej} = 2$, et C_{jS} la concentration surfacique de l'espèce j . Les constantes k'_j et b_j sont les paramètres cinétiques de Tafel de la réaction d'oxydation de l'espèce (j).

Le contrôle mixte du processus par diffusion-convection donne lieu à l'épuisement de l'espèce réactive près de la surface de l'électrode: l'espèce A diffuse à l'électrode, avec un coefficient de transfert de matière k_m dépendant en même temps du coefficient de diffusion et de l'hydrodynamique locale. La densité de courant de la première oxydation est égale à :

$$i_A = n_{eA} F k_m (C_{Ab} - C_{As}) \quad (2-8)$$

La concentration à la surface C_{As} est déduite de (2-9) et (2-10). Elle varie en fonction de la concentration dans la solution C_{Ab} et du potentiel E de la solution :

$$C_{As} = \frac{k_m C_{Ab}}{k_m + k'_A \exp(b_A E)} \quad (2-11)$$

De plus, nous avons pris en compte la production, la consommation et le transfert à la surface de l'électrode des espèces B et C dans leur bilan de matière :

$$n_{eA} F k'_A C_{As} \exp(b_A E) = n_{eB} F k'_B C_{Bs} \exp(b_B E) + n_{eB} F k_m C_{Bs} \quad (2-12-a)$$

$$n_{eB} F k'_B C_{B_s} \exp(b_B E) = n_{eC} F k'_C C_{C_s} \exp(b_C E) + n_{eC} F k_m C_{C_s} \quad (2-12-b)$$

Nous déduisons ainsi les concentrations surfaciques des espèces B et C :

$$C_{B_s} = C_{A_s} \frac{k'_A \exp(b_A E)}{k_m + k'_B \exp(b_B E)} \quad (2-13-a)$$

$$C_{C_s} = C_{B_s} \frac{k'_B \exp(b_B E)}{k_m + k'_C \exp(b_C E)} \quad (2-13-b)$$

Les concentrations C_{B_s} et C_{C_s} sont donc calculées à partir de la concentration du réactif C_A , et du potentiel E , tout en tenant compte des paramètres cinétiques de Tafel k'_j et b_j , et du coefficient de transfert de matière k_m . Ainsi, la densité de courant totale pour la réaction électrochimique est la somme des contributions des densités de courant i_j :

$$i = i_A + i_B + i_C \quad (2-14)$$

Le coefficient du transfert de matière k_m est calculé en utilisant la loi de Levich, qui prend en compte le coefficient de la diffusion des différentes espèces. Pour une raison de simplicité, et malgré la différence notable de la taille des différentes molécules A , B et C , le coefficient de diffusion de toutes les espèces est supposé le même, et sera noté \mathcal{D} dans le texte. Enfin, comme pour le premier modèle, nous avons opéré une translation du potentiel en considérant les constantes cinétiques k'_j définies par rapport à un potentiel de référence de 1,35 V :

$$k'_j = k_j \exp(-1,35 b_j) \quad (2-15)$$

2.5.4. Simulation des courbes (i - E)

Le modèle décrit ci-dessus fait intervenir plusieurs paramètres et son application aux données expérimentales est délicate. La sensibilité du modèle, en particulier pour les valeurs des paramètres b_j , a été étudiée dans un premier temps. Pour cette approche théorique préliminaire, le coefficient de transfert de charge α déterminant la réponse relative de la densité de courant en fonction des variations de la surtension est fixé à 0,5. Le nombre d'électrons intervenant dans l'étape limitante ν_{ej} est pris égal à 1 ou à 2. Selon la valeur de ν_{ej} , les constantes de Tafel b_j sont exprimées par l'équation :

$$b_j = \frac{\alpha \nu_{ej} F}{RT} \quad (2-16)$$

avec R la constante des gaz parfaits = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

Selon les valeurs de ν_{ej} , les constantes b_j calculées à 25°C valent 19,47 et 38,94 V⁻¹, ce qui correspond respectivement à des pentes de Tafel de 118,2 et 59,1 mV/décade.

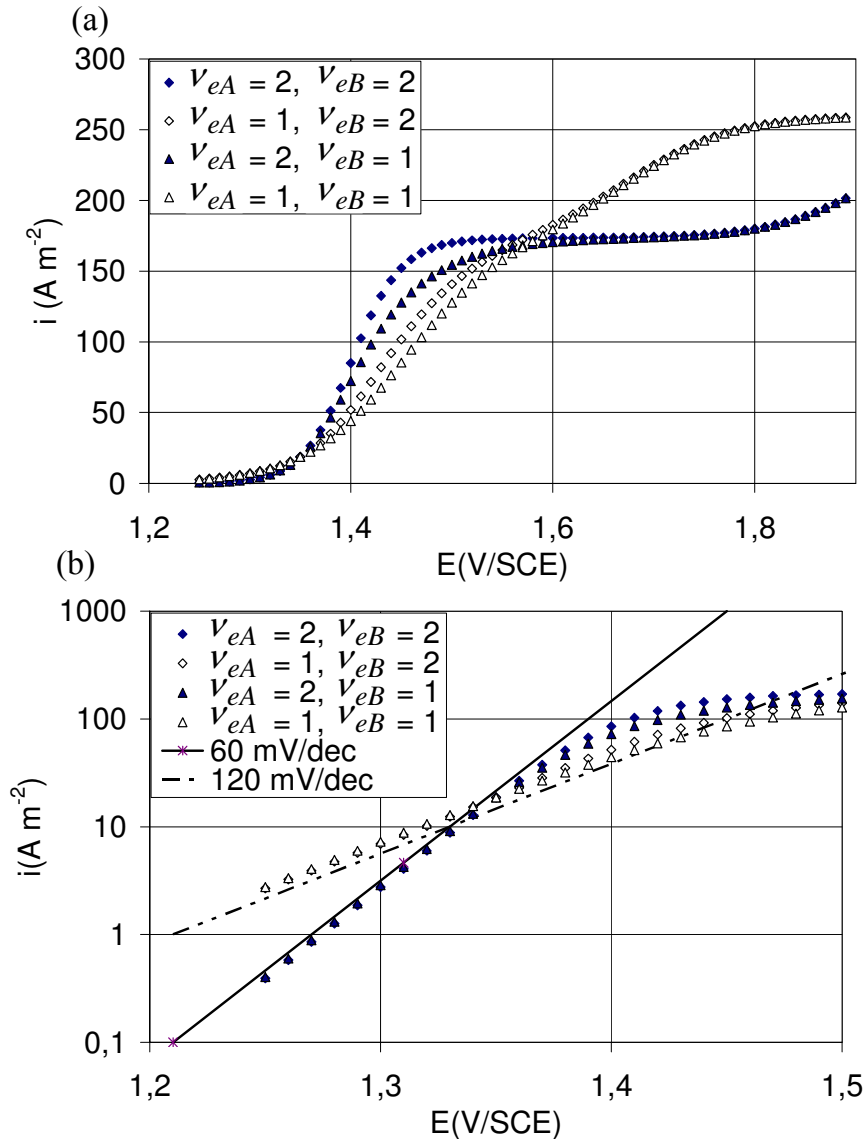


Figure 2-19 : Courbes de polarisations simulées selon le nouveau modèle.

Les simulations sont faites en prenant comme valeurs des nombres v_{eA} et v_{eB} , 1 ou 2 (soit quatre combinaisons). La concentration du p-MT est supposée égale à 0,01 M. Pour un nombre v_{eC} égal à 2, le plateau diffusionnel de l'oxydation de l'acétal est établi, ce qui n'est pas le cas de nos résultats expérimentaux. Pour cette raison, le nombre v_{eC} est choisi égale à 1 lors des simulations. Le coefficient de diffusion \mathcal{D} est pris égal à 10^{-9} m²/s. Les constantes cinétiques k_A et k_B sont supposées égales à 10^{-5} m/s pour $E = 1,35$ V/SCE, alors que la constante k_C était calculée selon:

$$k_C = k_A \exp(-0,25 b_A) \quad (2-17)$$

La relation 2-17 traduit un écart de 250 mV entre les deux vagues d'oxydation, valeur proche de l'écart observé expérimentalement. Les résultats de la simulation, reportés en figure (2-19-a), montrent l'effet du couple (v_{eA}, v_{eB}) sur le profil des courbes $(i - E)$. Une estimation séparée de v_{eA} et v_{eB} paraît possible. De plus, la pente de Tafel moyenne de la

première vague est d'environ 60 mV/décade pour $v_{eA} = 2$ et de 120 mV/décade pour $v_{eA} = 1$ (figure (2-19-b)). En revanche, la courbe globale ne dépend que peu du nombre v_{eB} . La précision sur ce nombre est vraisemblablement plus faible lors de l'interprétation des variations expérimentales. De plus, il est à noter que l'oxydation de l'acétal est visible sur les courbes de polarisation.

2.5.5. Application du modèle aux courbes voltammétriques expérimentales ($i - E$)

Un ajustement des courbes théoriques et expérimentales a été fait en minimisant la valeur absolue de la somme des moindres carrés des densités de courant expérimentales et théoriques à l'aide du solveur de Excel[®]. Les premiers tests ont révélé que les courbes expérimentales (i, E) ne sont pas bien simulées si on considère v_{eC} uniquement en tant que nombre entier. Lors des simulations, les nombres v_{eA} et v_{eB} sont pris comme des nombres entiers alors que les paramètres k_j et v_{eC} varient sans aucune restriction. Le tableau 2-7 résume les valeurs de tous les paramètres pour toutes les conditions testées.

Tableau 2-7 : Paramètres cinétiques et coefficients de diffusion déduits de l'ajustement des résultats expérimentaux par le modèle détaillé en fonction des conditions opératoires.

Electrode	Sel	C_A (mol/m ³)	\mathcal{D} (10 ⁻¹⁰ m ² /s)	k_A (10 ⁻⁶ m/s)	k_B (10 ⁻⁶ m/s)	k_C (10 ⁻⁶ m/s)	v_{eA}	v_{eB}	v_{eC}
CV Coupé	LiClO ₄	5	6,9	4	2	0,01	2	1	0,8
CV Coupé	NaClO ₄	2,5	5,8	9	6	0,1	2	1	0,8
		5	4,8	3	5	0,1	2	1	0,8
		10	7	10	6	0,1	2	1	0,8
GR	NaClO ₄	5	10	100	20	1	2	1	1
CV lisse	LiClO ₄	5	4,5	3	3,5	0,01	1	1	0,8
CV lisse	NaClO ₄	2,5	4	8	7	0,01	1	1	0,8
		5	5	6	4	0,01	1	1	0,8
		10	5,5	6	4	0,01	1	1	0,8
CV lisse	KF	5	4	4,5	2	0,01	1	1	0,8
		10	4	4	3	0,01	0,8	0,9	0,8

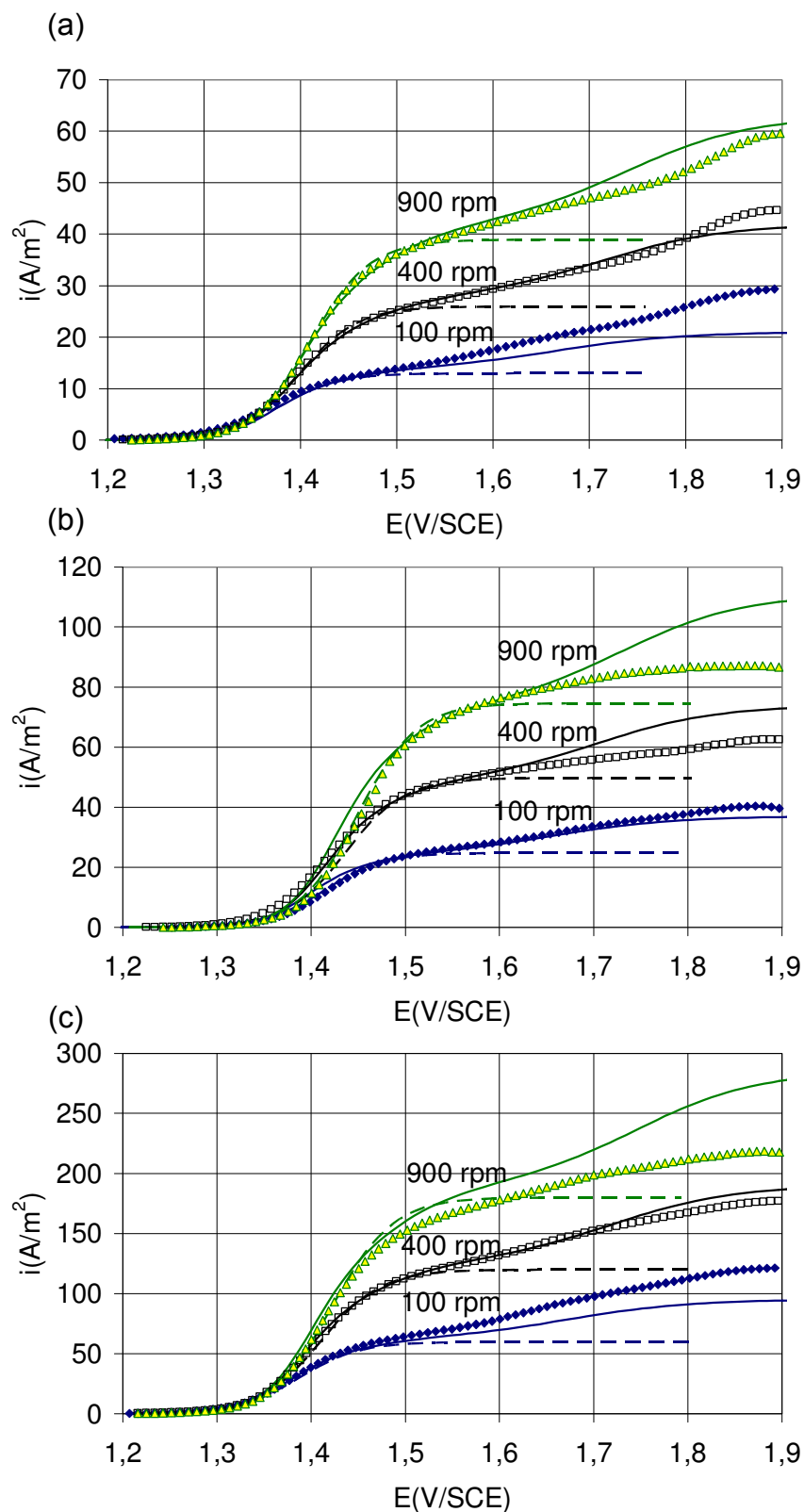


Figure 2-20 : Courbes de polarisation mesurées (symboles), simulées selon le modèle global (traits pointillés) et simulées selon le modèle détaillé (traits continu) de $2,5 \cdot 10^{-3}$ (a), $5 \cdot 10^{-3}$ (b) et 10^{-2} M (c) de $p\text{-MT}$, $0,8 \text{ M}$ de NaClO_4 dans le méthanol avec le CV coupé comme matériau anodique et pour différentes vitesses de rotation.

Comme montre la figure 2-20 et les figures en annexe II, le nouveau modèle permet un meilleur ajustement des variations expérimentales que le modèle global. Ceci s'explique en particulier par la prise en considération de l'oxydation de l'acétal. Cependant, les pentes de Tafel théorique et expérimentale présentent un faible décalage puisque la pente de Tafel est légèrement moins élevée que les valeurs prévues. Pour le CV coupé, le nombre d'électrons ν_{eA} est égal à 2, ce qui est en accord avec les observations préliminaires faites précédemment, par contre le nombre ν_{eB} a été déterminé à 1. Le carbone vitreux à surface lisse est probablement désactivé par la procédure de polissage mise en oeuvre lors de son élaboration. En effet, le nombre d'électrons ν_{eA} est égal à 1. Pour le graphite, l'oxydation en éther ($k_A = 10^{-4}$ m/s) et puis en acétal ($k_B = 20 \cdot 10^{-6}$ m/s) est plus rapide qu'avec le carbone vitreux. Le nombre d'électrons échangés, que ce soit à la première ou à la deuxième étape de l'oxydation, est le même pour le graphite et pour le carbone vitreux à surface coupé. Pour le nombre d'électron ν_{eC} intervenant dans la réaction d'oxydation de l'acétal, un meilleur accord a été trouvé dans la plupart des cas pour $\nu_{eC} = 0,8$, à l'exception du graphite pour lequel ν_{eC} a été pris à 1.

Les constantes cinétiques k_A et k_B ont été déterminées avec une précision estimée à 15% par des essais de simulation. Les deux constantes sont de même ordre de grandeur que la constante cinétique k estimée par la modélisation globale. Elles sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-5} m/s sauf pour le graphite pour lequel la constante k_A vaut 10^{-4} m/s (tableau 2-7). Cependant, contrairement aux observations de Wendt et Bitterlich (I-1992), k_B est plus petit que k_A . La constante cinétique k_C est estimée avec une faible précision à cause des courants importants dus aux réactions secondaires : par conséquent, la soustraction du courant résiduel pour un potentiel supérieur à 1,7 V ne permet pas une parfaite correction des courbes de polarisation. En effet, le méthanol subit une oxydation considérable au-delà de ce potentiel. La constante k_C est ainsi estimée à 100% près.

Le coefficient de diffusion apparent \mathcal{D} a été estimé pour tous les sels et matériaux d'électrode à plus ou moins 8% d'écart relatif maximal. Les valeurs de \mathcal{D} obtenues par le nouveau modèle sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par le modèle global (tableau 2-6 et 2-7). Ces valeurs sont comparées aux coefficients de diffusion théoriques calculés à partir des corrélations publiées. Les corrélations de Tyn et Calus (1975) et de Siddiqi et Lukas (1986) ont été sélectionnées pour cette comparaison. Il s'agit de corrélations établies pour des molécules organiques dissoutes dans des solvants organiques possédant une constante diélectrique relativement faible (comme le méthanol). Le coefficient de diffusion de p-MT dans le méthanol pur à une température de 25°C a été évalué par les deux relations respectivement à $1,37$ et à $1,31 \cdot 10^{-9}$ m²/s. Ces valeurs sont significativement plus élevées que celles déterminées expérimentalement. L'écart peut être en partie dû à la présence d'électrolyte support à concentration relativement élevée dans la solution mais aussi à une désactivation de la surface de l'électrode. En effet, la surface réellement active pourrait être inférieure à la surface apparente de l'électrode.

La variation de la concentration du 4-méthylanisole a un faible effet sur les valeurs des constantes cinétiques et des coefficients de diffusion. En revanche, une influence beaucoup plus significative de l'électrolyte support et du matériau de l'électrode a été observée, en

particulier pour le graphite qui est beaucoup plus réactif et pour lequel les constantes cinétiques sont de 3 à 30 fois plus élevées que pour le carbone vitreux (tableaux 2-6 et 2-7).

2.6. Etude de la réaction dans un réacteur discontinu en mode galvanostatique

Après avoir fait les mesures sur l'électrode à disque tournant et l'estimation des paramètres cinétiques et du coefficient de transfert de matière, la préparation de notre produit a été menée en réacteur discontinu (batch) sur des électrodes de travail en carbone vitreux à surface lisse et sur le graphite en utilisant comme électrolyte support le KF et le NaClO_4 . L'étude en batch a pour but de voir l'influence du matériau anodique et de l'électrolyte support sur la réaction souhaitée afin de pouvoir la mettre en œuvre dans de bonnes conditions opératoires dans le microréacteur fonctionnant en continu.

2.6.1. Montage expérimental et conditions opératoires

L'électrosynthèse a été menée dans un simple bêcher en utilisant une solution électrolytique de 200 ml à la température ambiante. La concentration du réactif (p-MT) était de 0,01 M. Deux électrolytes supports ont été utilisés : NaClO_4 à 0,4 M et KF à 0,1 M. Ces concentrations ont été utilisées respectivement par Wendt et al. (II-1992) et Ziogas et al. (2000). Deux anodes carrées 5 x 5 cm² ont été utilisées : l'une en carbone vitreux à surface lisse (CV) et l'autre en graphite (Gr). Les deux plaques avaient une épaisseur de 1 mm. La surface totale immergée a été estimée à 41 cm². La cathode était une grille de titane platiné de dimensions 8 x 15 cm² (figure 2-21).

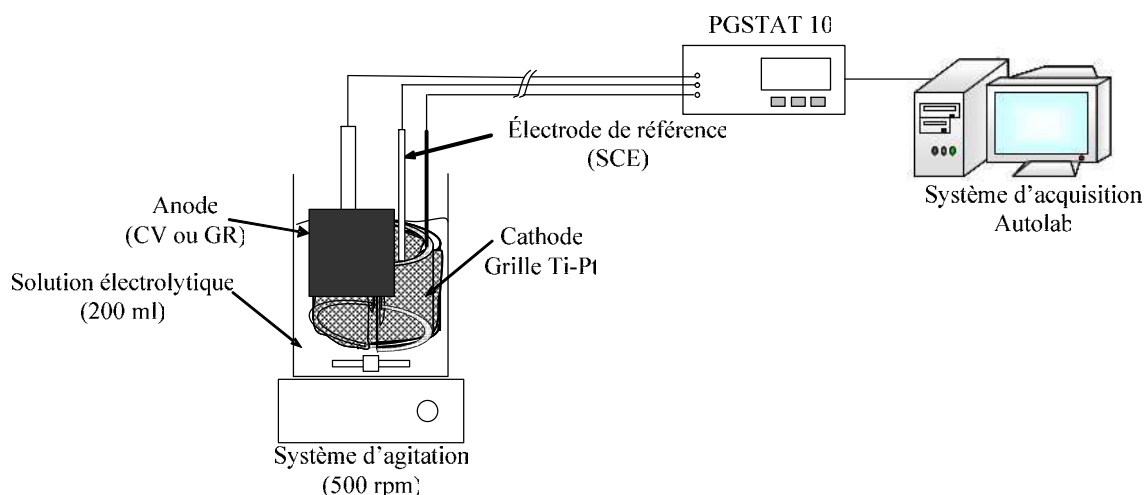


Figure 2-21: Schéma du batch.

Un barreau aimanté tournant à 500 rpm (tours par minute) assure l'agitation de la solution. Les mesures voltamétriques sont réalisées par le potentiostat PGSTAT 10. Au cours de la chronopotentiométrie, un courant fixe de 75 mA, correspondant à une densité de courant de 1,83 mA/cm², est imposé durant toute la manipulation. Un échantillon de 1 ml de la solution est prélevé à l'aide d'une pipette automatique (Eppendorf) toutes les 15 minutes

pendant une durée de 150 minutes. Le potentiel anodique est mesuré par rapport à une électrode de référence SCE. Il est corrigé par la chute ohmique mesurée par spectrométrie d'impédance. Comme la montre la figure 2-25, le potentiel d'électrode au début de la manipulation se trouve au niveau de la vague de la première oxydation. L'analyse des fractions prélevées a été faite par HPLC (annexe III). Le taux de conversion à un temps t_i est défini comme le rapport de la quantité du réactif consommé sur la quantité initiale. La variation du volume et du nombre de mole de l'anisole dans la solution par l'échantillonnage est prise en compte dans les calculs. Il convient donc de corriger le taux de conversion par les termes relatifs aux prises d'échantillons.

$$X_i = 1 - \frac{C_i \cdot V_i}{C_{A0} V_0 - \sum_j C_{Aj} \cdot V_{ech}} \quad (2-18)$$

Tout au long de l'exploitation, la charge électrique est normalisée par rapport la charge nécessaire pour convertir 100% de réactif en acétal:

$$Q^* = \frac{Q}{Q_{max}} = \frac{I t}{n_e F V C_{A0}} \quad (2-19)$$

avec	I	:	courant appliqué (A)
	t	:	temps de la prise de l'échantillon (s)
	n_e	:	nombre d'électrons mis en jeu, supposé égal à 4
	F	:	constante de Faraday (96487 C/mol)
	V	:	volume de la solution (l)
	C_{A0}	:	concentration initiale de p-MT (mol/l)

Quant aux concentrations, elles sont normées par rapport à la concentration initiale du réactif :

$$C_j^* = \frac{C_j}{C_{A0}} \quad (2-20)$$

Comme une partie de p-MBDMA est convertie en p-AH, le produit clé de la réaction est considéré comme étant la somme de ces deux produits.

Pour des soucis de reproductibilité, chaque manipulation a été répétée deux fois et en cas de problème de reproductibilité, un troisième essai a été réalisé. Une moyenne des valeurs obtenues est ensuite effectuée.

2.6.2. Résultats expérimentaux

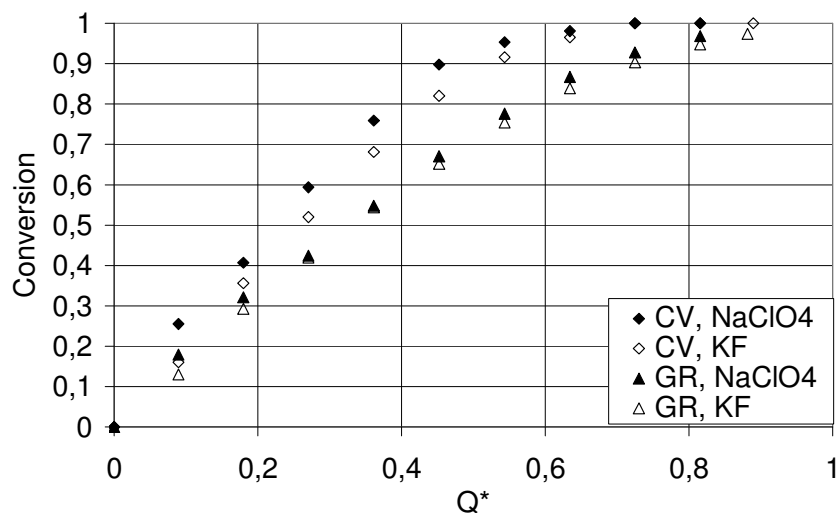


Figure 2-22 : Evolution de la conversion en fonction de la charge Q^* à courant constant I de 75 mA, pour différents électrolytes supports (KF à 0,1 M et NaClO₄ à 0,4 M) et matériaux testés (carbone vitreux à surface lisse et graphite).

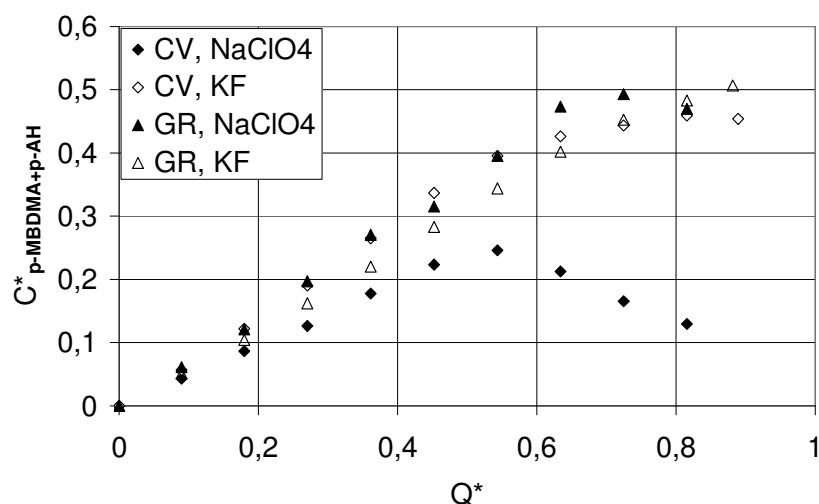


Figure 2-23 : Evolution de la concentration $C^*_{p-MBDMA+p-AH}$ en fonction de la charge Q^* à courant constant I de 75 mA, pour différents électrolytes supports (KF à 0,1 M et NaClO₄ à 0,4 M) et matériaux testés (carbone vitreux à surface lisse et graphite).

La disparition du 4-méthylanisole en fonction de la charge appliquée (figure 2-22) est peu affectée par la nature de l'électrolyte support. Par contre, la conversion est plus rapide avec le carbone vitreux qu'avec le graphite. Le rendement faradique calculé sur la base de quatre électrons d'échange est largement supérieur à l'unité, surtout pour le carbone vitreux comme matériau anodique. Ceci signifie que la transformation chimique du réactif fait intervenir, en moyenne, moins d'électrons. Dans les deux cas, le nombre d'électrons mis en jeu pour transformer une mole de p-MT est inférieur à quatre. Le nombre d'électrons consommés par

mole de p-MT est alors de l'ordre de deux pour les essais effectués sur l'anode en carbone vitreux et de l'ordre de trois pour les essais effectués sur l'anode en graphite. Le faible nombre d'électrons mis en jeu peut être dû, ou bien à l'accumulation de l'intermédiaire de la réaction, ou bien à la polymérisation du réactif mettant en jeu uniquement un ou deux électrons. Nous constatons que l'oxydation électrochimique de l'anisole ne peut pas être modélisée en considérant globalement un transfert de quatre électrons, comme le laissait présager l'étude faite sur l'électrode à disque tournant.

Sur la figure 2-23, nous observons l'évolution de la concentration adimensionnelle des produits acétalaldéhyde $C_{p\text{-MBDMA}+p\text{-AH}}^*$ en fonction de Q^* . Pour le graphite, la quantité d'acétal augmente régulièrement dans la solution pour les deux sels jusqu'à $Q^* = 0,7$. Au-delà de cette valeur, la concentration se stabilise, ou baisse légèrement, traduisant la probable oxydation de ce produit. La concentration $C_{p\text{-MBDMA}+p\text{-AH}}^*$ atteint 50% pour une conversion presque complète du p-MT. Pour le carbone vitreux, la nature de l'électrolyte support a une influence significative. Avec KF, la concentration $C_{p\text{-MBDMA}+p\text{-AH}}^*$ augmente régulièrement pour se stabiliser à 45% pour Q^* supérieur à 0,6. En revanche, avec le NaClO_4 , la concentration $C_{p\text{-MBDMA}+p\text{-AH}}^*$ atteint un maximum de 25% pour Q^* proche de 0,5 pour baisser rapidement : l'acétal s'oxyde vraisemblablement de manière très importante, alors que cette oxydation est beaucoup moins visible avec le graphite.

Le potentiel de l'électrode croît régulièrement au cours des manipulations (figure 2-24), ceci est dû à une diminution régulière de la concentration en anisole dans l'opération menée à courant constant. Pour le graphite (figure 2-24-a), l'effet de l'électrolyte support, bien que modéré, est visible. Avec KF, le potentiel à la fin de la manipulation est au-dessous du potentiel de demi-vague de l'oxydation de l'acétal, ce qui correspond à une faible oxydation de l'acétal à la fin de la manipulation. Avec NaClO_4 , le potentiel plus élevé à la fin de la manipulation correspond à une consommation plus importante de l'acétal qu'avec KF. Pour le carbone vitreux (figure 2-24-b), le potentiel mesuré avec le NaClO_4 est supérieur au potentiel de demi-vague de la deuxième oxydation à partir de $Q^* = 0,5$, ce qui explique la consommation significative de l'acétal mentionnée ci-dessus. Pour KF, bien que la courbe d'évolution du potentiel en fonction de la charge Q^* soit proche de celle correspondant à NaClO_4 , la consommation de l'acétal est moins importante.

Le nombre d'électrons effectifs consommés pour convertir l'anisole n_{eff} est calculé à partir de la pente de la courbe $C_A = f(t)$:

$$\frac{1}{n_{eff}} = - \frac{dC_A}{dt} \frac{V F}{I} \approx - \frac{\Delta C_A}{\Delta t} \frac{V F}{I} \quad (2-21)$$

dans lequel ΔC_A est la variation de la concentration durant la période Δt .

En début de la réaction, le nombre n_{eff} est proche de 2,5 pour le graphite et de 2,1 pour le carbone vitreux à surface polie. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats de Wendt et al. (II-1992). Le nombre d'électrons échangés n_{int} est calculé en intégrant n_{eff} entre 0

et t. Ce nombre est constant durant toute la première partie de la manipulation, puis croît régulièrement à partir de $Q^* = 0,5$ (figure 2-25).

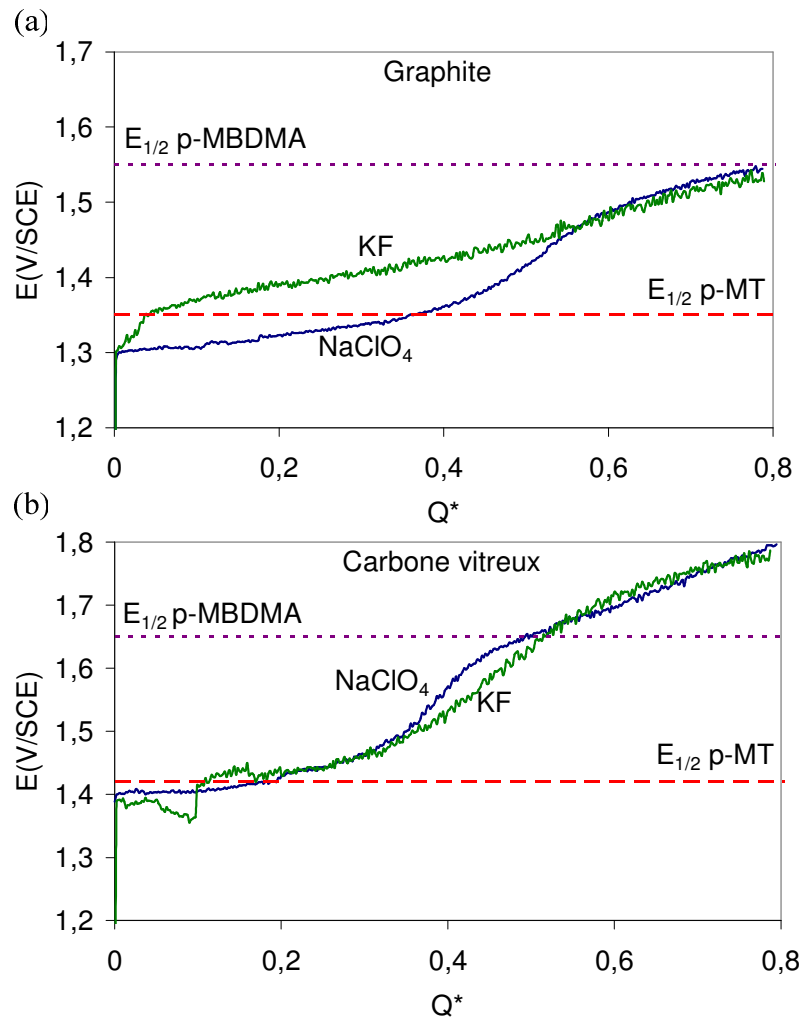


Figure 2-24 : Evolution du potentiel en fonction de la charge adimensionnelle Q^* . Electrolytes supports : KF (0,1M) ou NaClO₄ (0,4M). Matériaux anodiques : graphite (a) ou carbone vitreux à surface lisse (b).

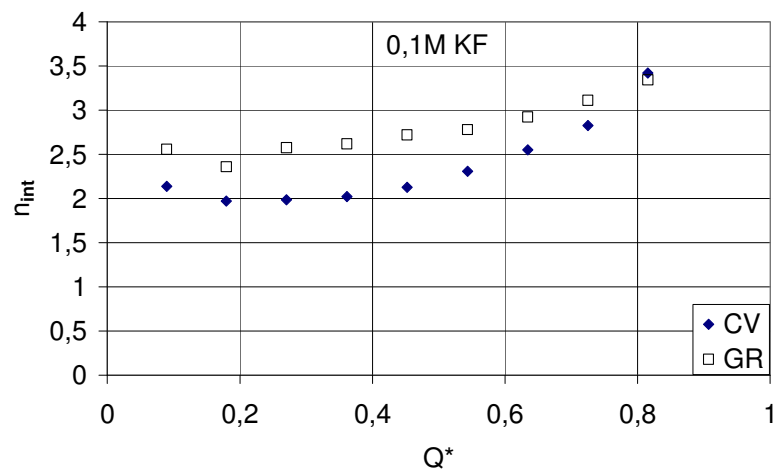


Figure 2-25 : Evolution du nombre d'électrons échangés en fonction de la charge adimensionnelle Q^* , pour une concentration en KF de 0,1 M et avec comme matériaux anodiques le graphite ou le carbone vitreux à surface lisse.

La réaction d'oxydation du p-MT consomme moins de quatre électrons au début de l'expérience, indiquant qu'une partie substantielle du réactif est oxydée en p-MBME et à d'autres produits ayant un potentiel d'oxydation inférieur à celui de l'acétal Wendt et al. (II-1992).

En plus de l'anisole, de l'éther, de l'acétal et de l'aldéhyde, les analyses HPLC ont révélé l'existence d'autres produits. Quelques uns de ces produits ont pu être identifiés par spectroscopie de masse par nos collègues de IMM (Ziogas) : ester, des dimères à faible quantité et d'autres produits résultant de l'addition du méthanol au noyau benzénique, ce qui est en accord avec les observations de Wendt et al. (II-1992). La concentration de l'ensemble de ces produits secondaires, notés "pr.sec", a été calculée par bilan de matière en soustrayant de la concentration initiale de l'anisole les concentrations de l'anisole restant, de l'éther, de l'acétal et de l'aldéhyde.

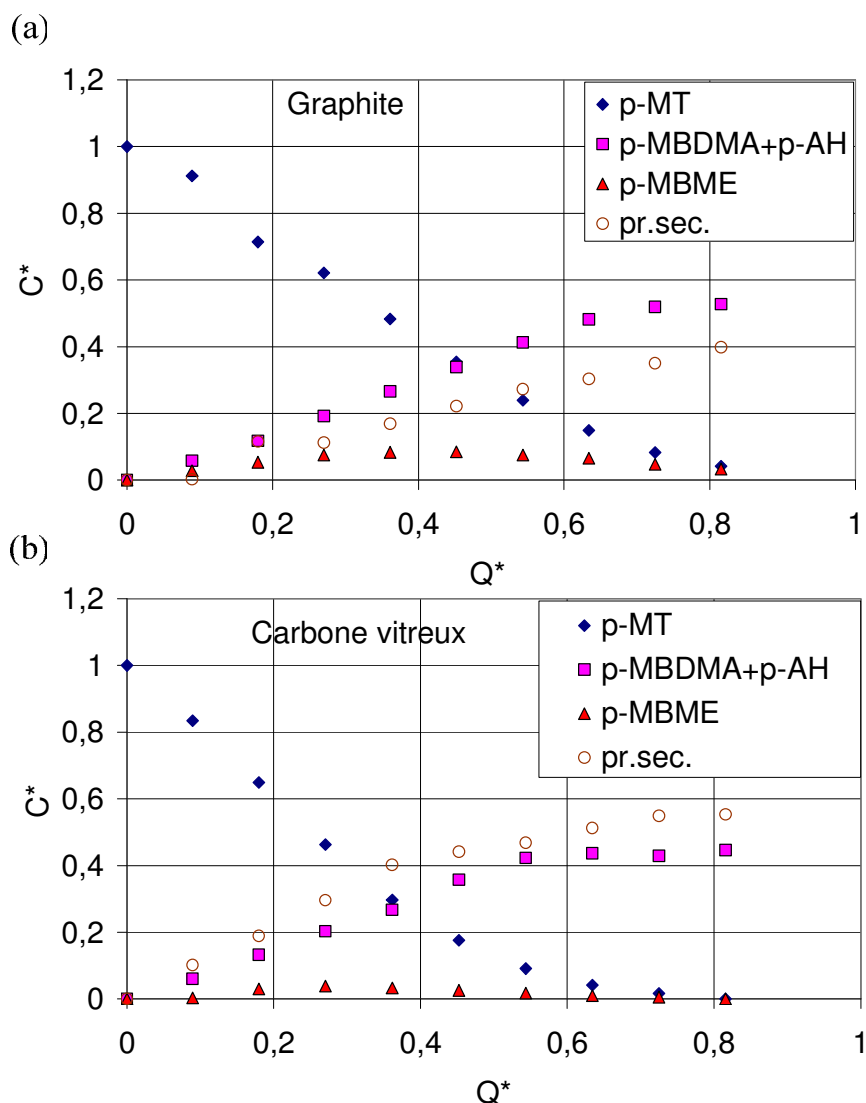


Figure 2-26 : Evolution des concentrations adimensionnelles C^* des différents composés chimiques en fonction de la charge Q^* , pour une concentration en KF de 0,1 M et avec comme matériaux anodiques le graphite (a) ou le carbone vitreux (b).

La figure 2-26 présente l'évolution de la concentration adimensionnelle des différents composés chimiques dans la solution en fonction de la charge adimensionnelle appliquée, respectivement pour une anode en graphite (figure 2-26-a) ou en carbone vitreux (figure 2-26-b) et dans un milieu KF à 0,1 M. Comme prévu, l'éther apparaît comme produit intermédiaire et sa concentration atteint un maximum pour Q^* entre 0,3 et 0,4. La quantité du produit intermédiaire accumulé est relativement faible et tend vers zéro à conversion totale du réactif. Ce qui est en accord avec les observations de Wendt et al. (II-1992). Une quantité d'éther plus significative est obtenue avec le graphite qu'avec le carbone vitreux. En effet, les constantes cinétiques k_A et k_B sont du même ordre pour le carbone vitreux alors que k_A est cinq fois plus élevé que k_B pour le graphite, ce qui explique l'accumulation de l'éther avec le graphite comme électrode de travail. La vitesse de formation des sous-produits et leur nature dépendent du matériau d'électrode. Pour l'électrode en graphite (figure 2-26-a), les sous-produits se forment d'une façon régulière tout au long de la manipulation. Ils se composent principalement de dimères produits lors de la première déprotonation et de l'ester dû à l'oxydation de l'acétal. Pour l'électrode en carbone vitreux (figure 2-26-b), les produits secondaires sont rapidement formés dès le début de l'oxydation. Ceci est en accord avec les faibles valeurs de n_{eff} et indique qu'il y a vraisemblablement plus de dimères et moins de produits d'oxydation consécutifs qu'avec le graphite.

La concentration en réactif (p-MT) diminue au cours du temps pour les deux matériaux, la diminution est toutefois plus rapide pour le carbone vitreux, cette différence est mise en évidence sur la figure 2-27 qui compare les évolutions de la concentration en réactif pour les deux matériaux anodiques.

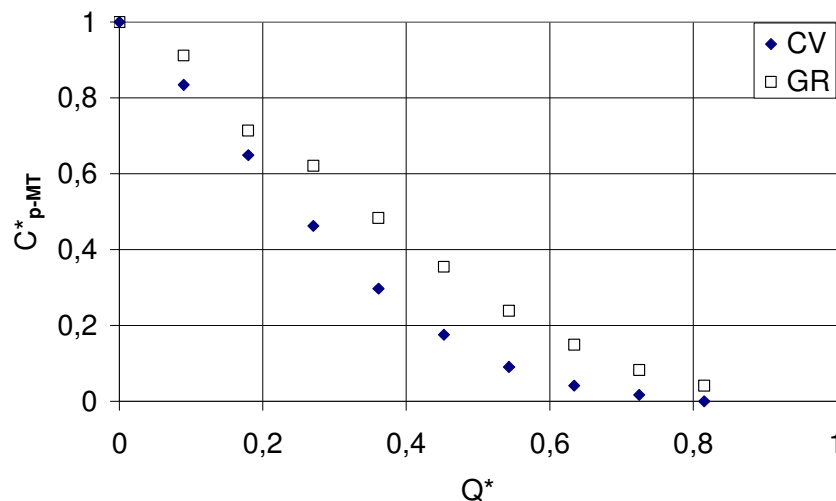


Figure 2-27 : Evolution de la concentration adimensionnelle du réactif, pour une concentration en KF de 0,1 M et avec comme matériaux anodiques le graphite (a) ou le carbone vitreux (b).

2.7. Conclusion

L'oxydation électrochimique du 4-méthylanisole dans des solutions de méthanol et sur différents types de matériaux carbonés est une réaction complexe qui résulte en la formation du diacétal correspondant. Un produit intermédiaire ainsi que des sous-produits sont aussi formés.

L'oxydation électrochimique du 4-méthylanisole dans des solutions de méthanol a été étudiée par voltammétrie linéaire et par oxydation préparative dans un réacteur batch. La réaction est irréversible. Le flux de transfert de matière par diffusion/migration des réactifs et des produits de la réaction d'électrode, est rapide par rapport à la vitesse de transfert d'électrons.

Nous avons proposé un modèle cinétique global suivi d'un modèle cinétique plus détaillé, présentant les trois oxydations consécutives à transfert de deux électrons donnant lieu respectivement à la formation de l'éther, de l'acétal et de l'ester. Les expériences en réacteur discontinu ont servi comme support à cette modélisation. Les paramètres cinétiques de chaque étape, ainsi que le coefficient de diffusion ont été estimés à partir des courbes expérimentales de voltammétrie linéaire. Le mécanisme détaillé des cinétiques d'électrode de la réaction dépend fortement du matériau d'électrode et du milieu électrolytique. Notre étude montre que la nature du matériau de l'électrode affecte largement la cinétique de la réaction. Le graphite et le carbone vitreux à surface coupée permettent une oxydation rapide en acétal, avec des pentes de Tafel d'environ 70 mV/décade, ce qui est en accord avec les conclusions de Wendt et al. (1989, I-1992, 2001). Cependant, le traitement de la surface réalisé lors de la préparation de plaques du carbone vitreux commerciales à surface lisse a eu pour conséquence la désactivation considérable de la surface de l'électrode, avec des pentes de Tafel deux fois plus élevées.

Le graphite et le carbone vitreux à surface non lisse sont des matériaux poreux. Leur surface d'échange électronique n'est pas connue. De plus, cette porosité pourrait provoquer des infiltrations des solutions électrolytiques qui sont relativement agressives. Ces infiltrations corrodent les contacts électriques et provoquent des courts-circuits. Pour ces raisons, nous avons préféré choisir le carbone vitreux à surface lisse comme matériau anodique pour le microréacteur.

Le carbone vitreux possède une surface traitée, non poreuse, et donc exempte de toutes traces d'anfractuosités. De plus, Ziogas et al. (2000) ont utilisé le carbone vitreux comme matériau anodique et ont réussi à atteindre de bonnes sélectivités (88%) en travaillant sur un microréacteur à 25 μm de distance anode-cathode, ce qui est de bonne augure dans notre choix du matériau de l'électrode de travail.

Les valeurs des paramètres cinétiques seront utilisées pour la modélisation de la réaction dans un réacteur électrochimique plus efficace pour la production de l'anisaldéhyde.

Le fluorure de potassium permet une meilleure sélectivité de la réaction, alors que les perchlorates favorisent l'oxydation de l'acétal. Ogibin et al. (1995) ont étudié l'effet des anions des électrolytes supports (F^- , dialkylphosphate, TsO^- et BF_4^-) sur la sélectivité de l'oxydation anodique directe du p-MT en p-MBDMA dans le méthanol : les meilleurs rendements ont été obtenus avec KF qui sera retenu par la suite dans notre travail expérimental.

Le problème de la sélectivité de ces réactions a été traité par Wendt et al. (II-1992). Leurs conclusions sont bien confirmées par notre étude en batch. En effet, l'acétal et l'aldéhyde sont formés au cours d'étapes successives, et une autre oxydation à deux électrons de l'acétal pour former de l'acide benzoïque ne peut pas être exclue, ni une polymérisation anodique selon un processus en parallèle. Wendt et al. (1989, 1993, II-1992) ont montré que la position relative des potentiels de demi-vague d'oxydation du toluène, de l'éther et de l'acétal conditionne la sélectivité. La mise en oeuvre de la synthèse en continu permet une meilleure sélectivité qu'en réacteur batch à courant constant (Ziogas et al. 2000). L'étude à mener dans le microréacteur dans des conditions expérimentales comparables devrait nous permettre de montrer l'intérêt de la microstructuration.

Chapitre 3

Modélisation du système réactionnel dans un réacteur électrochimique à haute conversion

3. Modélisation du système réactionnel dans un réacteur électrochimique à haute conversion

3.1. Introduction

Alors que le chapitre 2 présente la réaction d'oxydation du 4-méthylanisole, la détermination des paramètres cinétiques et une étude de la réaction dans un réacteur discontinu, le chapitre 3 est consacré à la mise au point d'un modèle théorique incluant les cinétiques de trois réactions d'oxydation consécutives correspondant à la formation de l'éther, de l'acétal et enfin de l'ester dans un réacteur continu, sans recyclage et à faible espace inter-électrode (haute conversion). Le modèle a été établi pour une électrode de travail non segmentée, c'est-à-dire portée à une tension de cellule uniforme. La dépendance entre les performances du réacteur électrochimique et les différents paramètres opératoires y est clairement mise en évidence.

Ce chapitre ne présente pas de modélisation d'un réacteur à anode segmentée, qui permettrait d'imposer une distribution de courant voulue et de l'optimiser. Toutefois, et suite à cette étude, un réacteur infiniment segmenté à distribution de courant optimale apparaît comme un cas particulier du réacteur non segmenté et il est obtenu « naturellement » comme un des cas limites du modèle établi. Cette distribution répond au critère d'optimalité défini par Rode et al. (2004) pour un système à électrodes segmentées.

3.2. Modèle du réacteur à électrode non segmentée

La cellule électrochimique considérée est une cellule non divisée de type filtre presse. Elle est composée de deux plaques parallèles avec une distance inter-électrode d et une longueur L . Un courant total est imposé entre les deux électrodes correspondant à une tension de cellule uniforme.

3.2.1. Hypothèses du modèle et schéma réactionnel

Le modèle a été conçu sur la base des hypothèses suivantes :

- La résistance de la polarisation à la cathode, siège du dégagement d'hydrogène, est supposée uniforme dans la cellule. Ainsi, le potentiel de la cathode, E_c , est considéré comme uniforme dans l'intégralité de la cellule
- La solution s'écoule dans la cellule en régime permanent
- La conversion du p-MT (noté A) est effectuée en régime permanent
- Les caractéristiques de l'électrolyte (masse volumique et conductivité) ainsi que le coefficient de transfert de matière sont supposés invariants le long du réacteur
- L'effet du gaz généré à la contre-électrode sur l'intensité du transfert de matière est négligé

Comme pour le modèle développé lors de l'étude sur l'électrode à disque tournant, trois réactions consécutives et irréversibles sont considérées, il s'agit de la formation du p-MBME, du p-MBDMA et du 4-méthoxy-triméthoxytoluène (4-méthoxybenzoïque acide orthoester) – produits respectivement notés B , C , et D dans le modèle :



Contrairement au modèle établi au chapitre 2 où la loi cinétique était en fonction du potentiel de l'anode, le modèle établi dans le réacteur électrochimique fait intervenir uniquement la surtension anodique.

3.2.2. Développement du modèle

A partir de l'équation générale de la tension de la cellule U , la surtension anodique locale $\eta_a(x)$ est donnée par l'expression générale:

$$\eta_a(x) = U' - U_{ohm}(x) \quad (3-4)$$

$$\text{avec } U' = U - |\eta_c| - |E_{0,c}| - E_{0,a} \quad (3-4')$$

$U_{ohm}(x)$ est la chute ohmique dans la cellule et $E_{0,a}$ et $E_{0,c}$ les potentiels d'équilibre des réactions anodiques et cathodiques. La surtension cathodique a été supposée être de faible importance et ses variations négligeables le long de la surface de l'électrode. De plus, le courant global est la somme des courants faradiques correspondant aux trois réactions données plus haut. Ainsi, la relation (3-4) peut être écrite sous la forme :

$$\eta_a(x) = U' - (i_A(x) + i_B(x) + i_C(x)) \frac{d}{\kappa} \quad (3-4'')$$

Le modèle se réfère à la loi de Tafel pour les cinétiques d'oxydation et aux lois de Newton pour le transfert de matière de la solution à l'interface liquide-solide. Ces lois s'expriment respectivement pour le réactif A comme suit :

$$i_A(x) = n_{eA} F k_A C_{A_s}(x) \exp(b_A \eta_a(x)) \quad (3-5)$$

$$i_A(x) = n_{eA} F k_m (C_{A_b}(x) - C_{A_s}(x)) \quad (3-6)$$

Le coefficient de transfert de matière k_m est supposé uniforme dans le réacteur. La concentration à la surface C_{A_s} est déduite des équations (3-5) et (3-6) :

$$C_{AS}(x) = \frac{k_m C_{Ab}(x)}{k_m + k_A \exp(b_A \eta_a(x))} \quad (3-7)$$

La densité de courant du réactif A s'écrit donc :

$$i_A(x) = \frac{n_{eA} F k_m C_{Ab}(x)}{1 + \frac{k_m}{k_A} \exp(-b_A \eta_a(x))} \quad (3-8)$$

La densité de courant limite du réactif A est égale à :

$$i_{A\text{lim}}(x) = n_{eA} F k_m C_{Ab}(x) \quad (3-9)$$

Par ailleurs, la densité de courant de consommation du produit B s'écrit selon :

$$i_B(x) = n_{eB} F k_B C_{Bs}(x) \exp(b_B \eta_a(x)) \quad (3-10)$$

Le flux de transfert de matière du composé B à la surface de l'électrode est égal à :

$$\varphi_B = k_m (C_{Bb}(x) - C_{Bs}(x)) \quad (3-11)$$

Le bilan de matière sur le composé B à la surface de l'électrode s'écrit :

$$\frac{i_A(x)}{n_{eA} F} + \varphi_B = \frac{i_B(x)}{n_{eB} F} \quad (3-12)$$

En substituant (3-10) et (3-11) dans (3-12), la concentration interfaciale de B est donnée par :

$$C_{BS}(x) = \frac{\frac{i_A(x)}{n_{eA} F} + k_m C_{Bb}(x)}{k_m + k_B \exp(b_B \eta_a(x))} \quad (3-13)$$

La densité de courant de B s'écrit donc :

$$i_B(x) = \frac{\frac{n_{eB}}{n_{eA}} i_A(x) + n_{eB} F k_m C_{Bb}(x)}{\left(1 + \frac{k_m}{k_B} \exp(-b_B \eta_a(x))\right)} \quad (3-14)$$

La densité de courant limite du composé B est égale à :

$$i_{B\text{lim}}(x) = i_A(x) + n_{eB} F k_m C_{Bb}(x) \quad (3-15)$$

La même analyse pour le composé C donne :

$$i_C(x) = \frac{\frac{n_{eC}}{n_{eB}} i_B(x) + n_{eC} F k_m C_{Cb}(x)}{\left(1 + \frac{k_m}{k_C} \exp(-b_C \eta_a(x))\right)} \quad (3-16)$$

La densité de courant limite du composé C est égale à :

$$i_{C\text{lim}}(x) = i_B(x) + n_{eC} F k_m C_{Cb}(x) \quad (3-17)$$

Un bilan de matière pour un écoulement de l'électrolyte supposé piston donne un système d'équations différentielles ordinaires:

$$\frac{dC_A(x)}{dx} = -\frac{i_A(x)}{n_{eA} F u d} \quad \text{avec} \quad C_A(x=0) = C_{A_0} \quad (3-18)$$

$$\frac{dC_B(x)}{dx} = -\frac{i_B(x)}{n_{eB} F u d} + \frac{i_A(x)}{n_{eA} F u d} \quad \text{avec} \quad C_B(x=0) = 0 \quad (3-19)$$

$$\frac{dC_C(x)}{dx} = -\frac{i_C(x)}{n_{eC} F u d} + \frac{i_B(x)}{n_{eB} F u d} \quad \text{avec} \quad C_C(x=0) = 0 \quad (3-20)$$

dans le quel u est la vitesse d'écoulement de l'électrolyte.

La densité de courant locale est égale à :

$$i(x) = i_A(x) + i_B(x) + i_C(x) \quad (3-21)$$

Le courant imposé est égal à :

$$I = l \int_0^L i(x) dx \quad (3-22)$$

où L et l sont respectivement la longueur et la largeur du réacteur.

3.2.3. Mise sous forme adimensionnelle

Il nous a été impossible de simuler le fonctionnement du réacteur avec un aussi grand nombre de variables. Afin de réduire le nombre de variables, une transformation des équations du modèle sous forme adimensionnelle a été effectuée. Cette méthode, initialement utilisée par les ingénieurs mécaniciens, consiste à normaliser toutes les grandeurs quantifiables d'un problème par rapport à des grandeurs de référence, en donnant si possible à

ces nombres adimensionnels définis une signification physique des variables et des paramètres mis en jeu dans ces grandeurs.

Pour le modèle, les paramètres quantifiables sont normalisés par rapport aux données caractéristiques du système. Les courants et les potentiels peuvent également être rendus adimensionnels, ce qui permet d'alléger considérablement les calculs ainsi que l'expression de la relation entre courant et potentiel.

Les variables adimensionnelles sont :

$$x^* = \frac{x}{L} \quad (3-23-a)$$

$$C_j^*(x^*) = \frac{C_{jb}(x)}{C_{A0}} \quad (3-23-b)$$

$$i_j^*(x^*) = \frac{i_j(x)}{i_{A\lim}(x=0)} = \frac{i_j(x)}{n_{eA} F k_m C_{A0}} \quad (3-23-c)$$

$$\eta_a^*(x^*) = b_A \eta_a(x) - \ln\left(\frac{k_m}{k_A}\right) \quad (3-23-d)$$

$$U^* = b_A U' - \ln\left(\frac{k_m}{k_A}\right) \quad (3-23-e)$$

La coordonnée spatiale x est normalisée par rapport à la longueur totale L du réacteur, la concentration locale de l'espèce j est normalisée par rapport à la concentration initiale de réactif C_{A0} et la densité de courant de l'espèce j est normalisée par rapport à la densité de courant limite du réactif A à l'entrée du réacteur. Quant à la surtension anodique locale et la tension U' , elles sont normalisées en les multipliant par le paramètre cinétique b_A .

Les nombres adimensionnels posés sont donnés ci-dessous :

$$\Pi_1 = \frac{1}{Wa} = \frac{n_{eA} F k_m C_{A0} b_A d}{\kappa} \quad (3-24-a)$$

$$\Pi_2 = NUT = \frac{k_m L}{u d} \quad (3-24-b)$$

$$\Pi_3 = \frac{k_m}{k_A} \quad (3-24-c)$$

$$\Pi_4 = \frac{b_B}{b_A} \quad (3-24-d)$$

$$\Pi_5 = \frac{k_B}{k_A} \quad (3-24-e)$$

$$\Pi_6 = \frac{n_e B}{n_e A} \quad (3-24-f)$$

$$\Pi_7 = \frac{b_C}{b_A} \quad (3-24-g)$$

$$\Pi_8 = \frac{k_C}{k_A} \quad (3-24-h)$$

$$\Pi_9 = \frac{n_e C}{n_e A} \quad (3-24-i)$$

Les nombres $\Pi_1 - \Pi_2$ dépendent de la géométrie, des conditions opératoires du réacteur électrochimique et de l'intensité du transfert de matière. Le nombre Π_3 compare la cinétique de transfert de matière et d'oxydation électrochimique de A . Les nombres $\Pi_4 - \Pi_9$ font intervenir les coefficients stoechiométriques et les paramètres cinétiques du système réactionnel.

Π_1 peut être développé comme suit:

$$\Pi_1 = \frac{n_{eA} F k_m C_{A_0} d b_A}{\kappa} = \frac{i_{A_{\text{lim } x=0}} d b_A}{\kappa} \quad (3-25)$$

Le nombre Π_1 est le produit d'une estimation de la chute ohmique dans l'électrolyte et du paramètre cinétique b_A . Il apparaît ainsi comme l'inverse d'un nombre de Wagner modifié ($\Pi_1 = 1/Wa$) par rapport à la réaction (3-1) qui serait défini sur la base du coefficient de transfert de matière et non de la constante de transfert de charge k_A et sans tenir compte du terme exponentiel $\exp(-b_A \eta_A)$. Rappelons que le nombre de Wagner est le rapport de la résistance de polarisation spécifique par unité de surface, $d\eta/di_A$, et de la résistance ohmique spécifique d/κ [Coeuret et Storck 1993, Wendt et Kreysa 2001]. Dans le cas présent d'une limitation partielle par le transfert de matière et surtout de l'importante consommation de A dans la cellule, nous montrons que des valeurs élevées de Π_1 entraînent une distribution de courant uniforme (voir figures 3-2 et 3-3 par exemple) alors que de faibles valeurs de ce nombre adimensionnel entraîne une surtension anodique uniforme (Eq. 3-33), comme nous le verrons par la suite.

Π_2 exprime un nombre d'unités de transfert (NUT). Il compare en effet le temps de séjour du liquide L/U au temps caractéristique de transfert de matière d/k_m . Des valeurs élevées de Π_2 signifie un contrôle cinétique de la réaction électrochimique alors que des faibles valeurs de Π_2 correspondent à une limitation par la cinétique du transfert de matière.

Les équations du modèle exprimées sous forme adimensionnelle sont les suivantes:

$$i_A^*(x^*) = \frac{C_A^*(x^*)}{1 + \exp(-\eta_a^*(x^*))} \quad (3-26)$$

$$i_B^*(x^*) = \frac{i_A^*(x^*) + \Pi_6 C_B^*(x^*)}{\left(1 + \frac{\Pi_3^{1-\Pi_4}}{\Pi_5} \exp(-\Pi_4 \eta_a^*(x^*))\right)} \quad (3-27)$$

$$i_C^*(x^*) = \frac{i_B^*(x^*) + \Pi_9 C_C^*(x^*)}{\left(1 + \frac{\Pi_3^{1-\Pi_7}}{\Pi_8} \exp(-\Pi_7 \eta_a^*(x^*))\right)} \quad (3-28)$$

La densité de courant totale locale adimensionnelle est égale à :

$$i^*(x^*) = i_A^*(x^*) + i_B^*(x^*) + i_C^*(x^*) \quad (3-29)$$

Le bilan de matière dans le réacteur (Eq. 3-18 à 3-20) est exprimé par le système d'équations différentielles adimensionnelles ordinaires suivant :

$$\frac{dC_A^*(x^*)}{dx^*} = -\Pi_2 i_A^*(x^*) \quad \text{avec } C_A^*(x^*=0) = 1 \quad (3-30)$$

$$\frac{dC_B^*(x^*)}{dx^*} = \Pi_2 \left[i_A^*(x^*) - \frac{i_B^*(x^*)}{\Pi_6} \right] \quad \text{avec } C_B^*(x^*=0) = 0 \quad (3-31)$$

$$\frac{dC_C^*(x^*)}{dx^*} = \Pi_2 \left[\frac{i_B^*(x^*)}{\Pi_6} - \frac{i_C^*(x^*)}{\Pi_9} \right] \quad \text{avec } C_C^*(x^*=0) = 0 \quad (3-32)$$

La surtension adimensionnelle est exprimée selon :

$$\eta_a^*(x^*) = U^* - \Pi_1 i^*(x^*) \quad (3-33)$$

D'autres paramètres adimensionnels sont définis dans le but d'évaluer les conditions opératoires ainsi que la performance du réacteur en fonction de ces conditions. En particulier le courant adimensionnel total est défini par :

$$I^* = \frac{I}{(n_{eA} + n_{eB}) F Q_V C_{A0}} \quad (3-34)$$

I^* est un paramètre opératoire qui compare le flux d'électrons échangés (courant total appliqué) au flux nécessaire pour convertir tout le réactif initial A au produit désiré C . Il est relié à la densité de courant locale adimensionnelle selon :

$$I^* = \frac{\Pi_2}{1 + \Pi_6} \int_0^1 i^*(x^*) dx^* \quad (3-35)$$

I^* peut être calculé à partir des concentrations à la sortie du réacteur :

$$I^* = \frac{1}{1 + \Pi_6} [C_B^*(x^*=1) + (1 + \Pi_6)C_C^*(x^*=1) + (1 + \Pi_6 + \Pi_9)C_D^*(x^*=1)] \quad (3-36)$$

C_D^* est la concentration adimensionnelle du produit D déterminée par bilan de matière sur les espèces réactionnelles :

$$C_D^* = 1 - C_A^* - C_B^* - C_C^* \quad (3-37)$$

La conversion du réactif θ , la sélectivité S et le rendement chimique ρ en produit clé C sont définis comme suit :

$$\theta = 1 - C_A^*(x^*=1) \quad (3-38)$$

$$S = \frac{C_C^*(x^*=1)}{1 - C_A^*(x^*=1)} \quad (3-39)$$

$$\rho = \theta S = C_C^*(x^*=1) \quad (3-40)$$

3.2.4. Résolution du modèle

Le modèle de la cellule électrochimique est un système d'équations différentielles du premier ordre couplé à des équations algébriques. Il peut être résolu numériquement quand les paramètres adimensionnels $\Pi_1 - \Pi_9$ ainsi que la tension adimensionnelle de la cellule U^* sont définis. Pour chaque tension de cellule correspond un courant adimensionnel total I^* . La résolution du système d'équations a été faite à l'aide du logiciel Matlab®. Les résultats des simulations sont présentés en fonction de I^* qui apparaît comme un paramètre opératoire clé de la cellule électrochimique.

3.3. Simulation du fonctionnement de la cellule avec une électrode non segmentée

3.3.1. Hypothèses du système réactionnel

Les calculs du modèle sont effectués en suivant le schéma réactionnel décrit selon les équations (3-1)-(3-3) et en prenant comme hypothèses :

i) Les trois réactions consécutives impliquent le même nombre d'électrons ($\Pi_6 = \Pi_9 = 1$) et ont lieu sur une surface de carbone vitreux lisse.

ii) La première et la seconde réaction sont supposées avoir des facteurs pré-exponentiels identiques ($\Pi_5 = 1$). En revanche, la troisième réaction a une constante cinétique plus faible. Les résultats du chapitre 2 permettent de prendre $\Pi_8 = 0,0025$.

ii) Les pentes de Tafel b_A , b_B et b_C sont supposées identiques, ce qui est en accord avec les conclusions du chapitre 2 (sauf pour v_{eC} qui est supposé ici être égal à 1) : $\Pi_4 = \Pi_7 = 1$. Cette hypothèse mène à un système d'équations où le paramètre adimensionnel Π_3 n'intervient pas dans la résolution du modèle.

Les paramètres sont choisis d'une manière à ce qu'il soit en concordance avec l'étude cinétique faite dans le chapitre 2 ainsi que celle décrite dans la littérature par Wendt et Bitterlich (I-1992). Les résultats du modèle dépendent uniquement de trois paramètres opératoires : Π_1, Π_2 et I^* .

3.3.2. Le domaine paramétrique

Tous les paramètres dimensionnels sont des réels positifs. Pour des raisons d'intérêt pratique, il a été nécessaire de borner le domaine de variation de chacun de ces paramètres étudiés.

Le paramètre Π_1 , défini comme l'inverse d'un nombre de Wagner, croît avec l'accroissement de la concentration initiale du réactif et la baisse de la conductivité de l'électrolyte. Dans le cas d'une solution décimolaire d'anisole et de fluorure de potassium, en considérant les dimensions du réacteur électrochimique et en supposant un coefficient de transfert de matière de 10^{-5} m s^{-1} et une constante cinétique b_A de $19,47 \text{ V}^{-1}$ (à 25°C), Π_1 vaut environ 0,78. Toutefois, comme nous le verrons dans le chapitre 4, la réaction étudiée peut être mise en œuvre avec des concentrations en électrolyte support de dix à vingt fois plus faibles. De plus, la présence d'hydrogène électrogénéré cause la réduction de la conductivité du milieu fluide circulant dans le réacteur (chapitre 4). Ainsi, bien que la conductivité de la solution ait une valeur finie, nous avons fait varier Π_1 entre 0 et 100.

Les débits de solution injectée dans le réacteur et ses dimensions conduisent à des vitesses de solution comprises entre 1 et 20 mm/s (chapitre 4). Le coefficient de transfert de matière est de l'ordre de 10^{-5} m s^{-1} , avec une variation modérée avec la vitesse (loi de Lévêque en régime laminaire établi), ce qui conduit à des valeurs de Π_2 de l'ordre de 0,5 à 10. Pour des faibles valeurs du paramètre Π_2 , la cinétique de transfert de matière est très lente devant la vitesse de la solution électrolytique, ce qui limite sévèrement la conversion totale du réactif : le fonctionnement est dans ce cas d'un faible intérêt industriel. Quand Π_2 est trop élevé, la productivité diminue et la cellule électrochimique n'est pas utilisée d'une manière efficace. Pour ces raisons, nous avons choisi de faire varier Π_2 entre 4 et 14.

Le paramètre I^* compare le flux d'électrons total au flux d'électrons nécessaires pour convertir l'intégralité du réactif injecté dans la cellule. Pour permettre la conversion élevée du réactif, I^* devrait être de l'ordre de 1. Dans notre étude, il est compris entre 0,85 et 1,15.

3.3.3. Distribution de la densité de courant adimensionnelle

La densité de courant adimensionnelle i^* compare le courant local au courant limite de l'oxydation du réactif A à l'entrée du réacteur (Eq. 3-1). Plus i^* est élevée à $x^*=0$, plus la densité de courant initiale est proche de la densité de courant limite du réactif A entrant. Des valeurs supérieures à l'unité sont possibles étant donnée l'existence de l'oxydation simultanée de l'intermédiaire B en produit C (Eq. 3-2), mettant en jeu deux électrons supplémentaires.

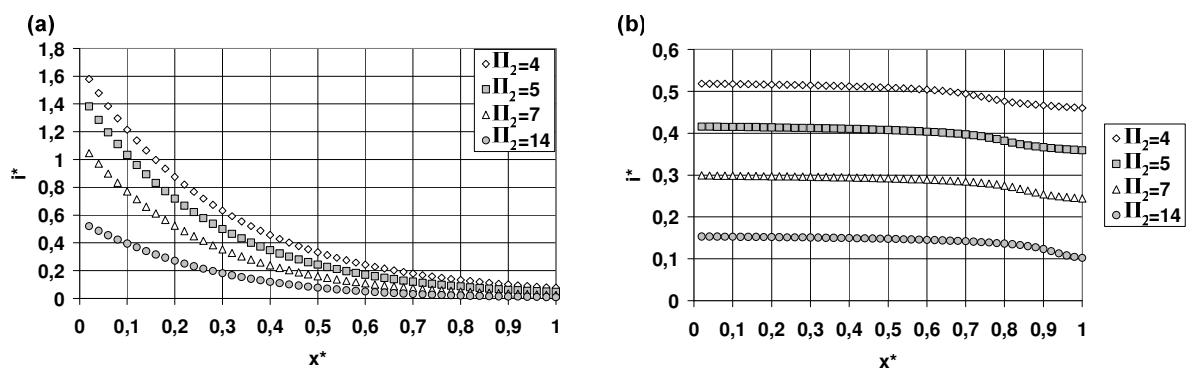


Figure 3-1: Distribution de la densité de courant pour $I^* = 1$, $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14 , et $\Pi_1 = 0$ (a) ou 100 (b).

La figure 3-1 représente la distribution de la densité de courant adimensionnelle i^* , définie selon l'Eq.3-29, dans le réacteur électrochimique pour $I^* = 1$ et pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-1(a)) ou $\Pi_1 = 100$ (figure 3-1(b)) et pour différentes valeurs de Π_2 (4, 5, 7 et 14), c'est-à-dire différentes valeurs du NUT. Pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-1(a)), et quel que soit Π_2 , la densité de courant adimensionnelle i^* évolue d'une façon décroissante le long du réacteur. L'écart de densité de courant adimensionnelle i^* entre l'entrée du réacteur et la sortie du réacteur est d'autant plus grand que le paramètre Π_2 est faible. Au contraire, pour $\Pi_1 = 100$ (figure 3-1(b)), et quel que soit Π_2 , nous observons un aplatissement de la densité de courant i^* le long du réacteur avec une légère baisse dans la dernière partie du réacteur. Ceci est en accord avec l'Eq.3-33. En effet, des valeurs élevées de Π_1 entraînent une distribution de courant uniforme. Une augmentation de Π_2 (équivalent à un NUT) entraîne une baisse de la densité de courant totale adimensionnelle, ce qui atténue le contrôle diffusionnel de la cinétique globale d'oxydation.

Sur la figure 3-2, on voit clairement l'aplatissement de i^* au fur et à mesure que Π_1 augmente. La distribution de la densité de courant adimensionnelle le long du réacteur est très sensible à l'inverse du nombre de Wagner Π_1 . Une faible valeur de Π_1 pousse la densité de courant i^* à s'auto-réguler et à suivre la baisse de la concentration du réactif A le long du réacteur.

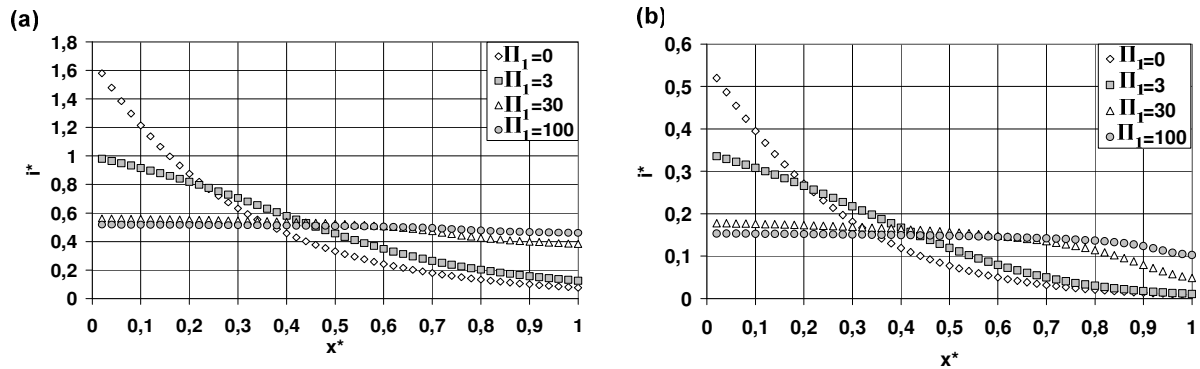


Figure 3-2 : Distribution de la densité de courant pour $I^* = 1$, $\Pi_1 = 0, 3, 30$ et 100 , et $\Pi_2 = 4$ (a) ou 14 (b).

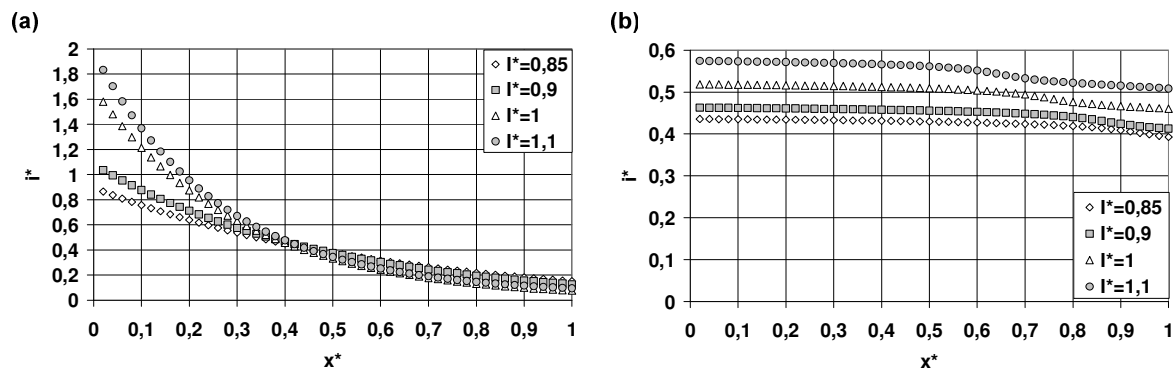


Figure 3-3 : Distribution de la densité de courant pour $\Pi_2 = 4$, $I^* = 0,85, 0,9, 1$ et $1,1$, et $\Pi_1 = 0$ (a) ou 100 (b).

La figure 3-3 représente la distribution de la densité de courant dans le réacteur électrochimique pour $\Pi_2 = 4$ (valeur minimale étudiée du NUT) et pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-3(a)) ou $\Pi_1 = 100$ (figure 3-3(b)) et pour différentes valeurs de I^* (0,85, 0,9, 1 et 1,1). Pour $\Pi_2 = 4$, $\Pi_1 = 0$ et x^* entre 0 et 0,4, la distribution de la densité de courant devient plus raide quand le courant adimensionnel I^* croît. Au-delà de $x^* = 0,4$, la densité de courant i^* est du même ordre de grandeur pour les différents courants adimensionnels I^* . Pour $\Pi_1 = 100$ (figure 3-3(b)), la distribution de courant est quasiment uniforme dans tout le domaine paramétrique, comme on pouvait s'y attendre.

3.3.4. Distribution de la surtension adimensionnelle

La figure 3-4 représente la distribution de la surtension adimensionnelle η_a^* , définie selon l'Eq.3-23(d), dans le réacteur électrochimique pour $I^* = 1$ et pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-4(a)) ou $\Pi_1 = 100$ (figure 3-4(b)) et pour différentes valeurs de Π_2 (4, 5, 7 et 14). Pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-4(a)), et quel que soit Π_2 , la surtension adimensionnelle η_a^* est constante le long du réacteur. Ceci est en accord avec l'Eq.3-33. En effet, les faibles valeurs de Π_1 (proches de zéro) provoquent une surtension anodique adimensionnelle quasi-uniforme qui tend vers la tension de la cellule adimensionnelle U^* . Au contraire, pour $\Pi_1 = 100$ (figure 3-4(b)), et quel que soit Π_2 , η_a^* évolue d'une façon croissante le long du réacteur. Pour les deux valeurs

de Π_1 , plus Π_2 est faible plus la surtension est élevée. Ceci va de pair avec une densité de courant adimensionnelle i^* plus élevée.

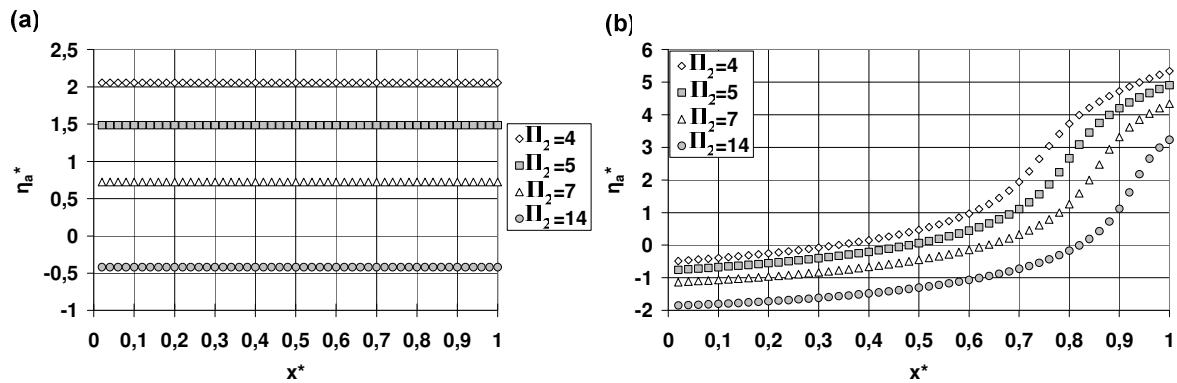


Figure 3-4: Distribution de la surtension η_a^* pour $I^* = 1$, $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14 , et $\Pi_1 = 0$ (a) ou 100 (b).

Sur la figure 3-5, on voit clairement l'aplatissement de η_a^* au fur et à mesure que Π_1 baisse. L'évolution de la surtension adimensionnelle avec Π_1 est tout à fait le contraire de celle de i^* (figure 3-2). Une auto-régulation de la densité de courant correspond à une forte valeur de Π_1 . Par contre, c'est à faibles valeurs de Π_1 que la surtension anodique η_a^* devient uniforme.

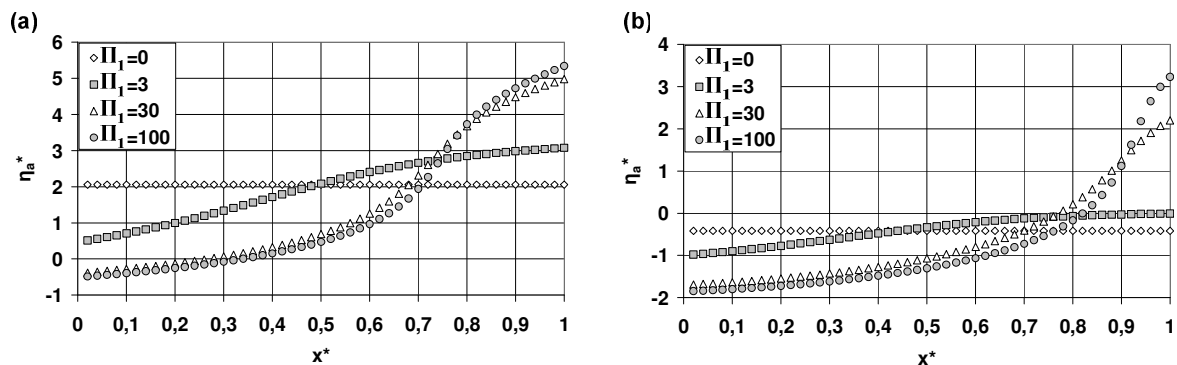


Figure 3-5 : Distribution de la surtension η_a^* pour $I^* = 1$, pour $\Pi_1 = 0, 3, 30$ et 100 , et $\Pi_2 = 4$ (a) ou 14 (b).

La figure 3-6 représente la distribution de la surtension η_a^* dans le réacteur électrochimique pour $\Pi_2 = 4$ et pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-6(a)) ou $\Pi_1 = 100$ (figure 3-6(b)) et pour différentes valeurs de I^* (0,85, 0,9, 1 et 1,1). Pour $\Pi_2 = 4$ et $\Pi_1 = 0$ (figure 3-6(a)), la surtension adimensionnelle est uniforme dans tout le domaine paramétrique et elle est de plus en plus élevée que I^* est élevé. Pour $\Pi_2 = 4$, $\Pi_1 = 100$ (figure 3-6(b)) et x^* entre 0 et 0,4, la surtension adimensionnelle est du même ordre de grandeur pour les différents courants adimensionnels I^* . Au-delà de $x^* = 0,4$, la surtension adimensionnelle devient plus raide quand le courant adimensionnel I^* croît. L'écart de surtension entre l'entrée du réacteur et la sortie du réacteur est d'autant plus grand que le paramètre I^* est élevé.

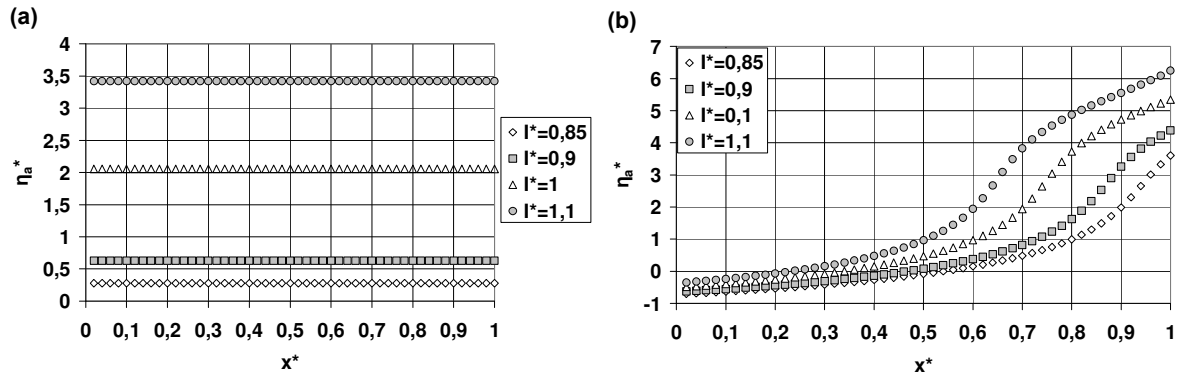


Figure 3-6 : Distribution de la surtension η_a^* pour $\Pi_2 = 4$, $I^* = 0,85, 0,9, 1$ et $1,1$, et $\Pi_1 = 0$ (a) ou 100 (b).

3.3.5. Distribution du facteur de densités de courant

Le facteur de densité de courant est défini comme étant le rapport de la densité de courant locale sur la densité de courant limite locale [Rode et al.2004] :

$$f(x) = \frac{i(x)}{i_{\text{lim}}(x)} = \frac{i(x)}{F k_m ((n_{eA} + n_{eB})C_A(x) + n_{eB}C_B(x))} \quad (3-41)$$

Le facteur de densité de courant f peut être exprimé aussi en fonction des nombres adimensionnels définis précédemment :

$$f(x^*) = \frac{i^*(x^*)}{(1 + \Pi_6) C_A^*(x^*) + \Pi_6 C_B^*(x^*)} \quad (3-42)$$

Un facteur f supérieur à 1 veut dire que le courant local imposé est supérieur au courant limite local. Dans ces conditions, la réaction secondaire (3-3) est favorisée.

La figure 3-7 représente l'évolution du facteur f dans le réacteur électrochimique pour $I^* = 1$ et pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-7(a)) ou $\Pi_1 = 100$ (figure 3-7(b)) et pour différentes valeurs de NUT (4, 5, 7 et 14). Pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-7(a)), f est d'autant plus faible que le NUT est élevé. Nous observons aussi une variation relativement faible du facteur f le long du réacteur. Ceci est très proche du critère d'optimalité de la distribution du courant dans le cas de la segmentation de l'électrode de travail défini dans l'article de Rode et al. (2004). En effet, Rode et al. (2004) ont montré que l'intérêt de la segmentation réside dans le fait de pouvoir contrôler le courant le long du réacteur d'une façon à avoir un facteur de densité de courant constant et optimal le long du réacteur. Un réacteur infiniment segmenté, à distribution de courant optimale, apparaît donc comme un cas particulier du réacteur non segmenté. Il est équivalent à un réacteur non segmenté dont l'inverse du nombre de Wagner Π_1 est nul. En effet, dans ce cas, nous travaillons à une surtension constante, ce qui veut bien dire travailler à un facteur de densité de courant relativement constant le long du réacteur. Au contraire, pour $\Pi_1 = 100$ (figure 3-7(b)), et quel que soit Π_2 , nous observons des facteurs de densité de

courant relativement constants mais faibles ($f < 0,5$) dans la première moitié du réacteur et qui croissent rapidement dans la deuxième moitié du réacteur pour atteindre des valeurs de l'ordre de 2,5 à la sortie du réacteur. Une grande variation du facteur f correspond à des distributions du courant relativement uniformes le long du réacteur (figure 3-1(b)).

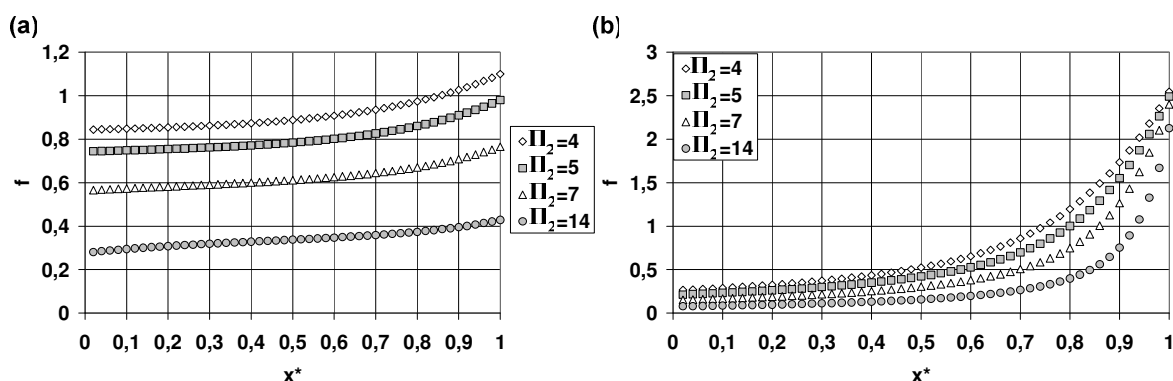


Figure 3-7 : Variation du facteur de densité de courant f en fonction de x^* pour $I^* = 1$, $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14 , et $\Pi_1 = 0$ (a) ou 100 (b).

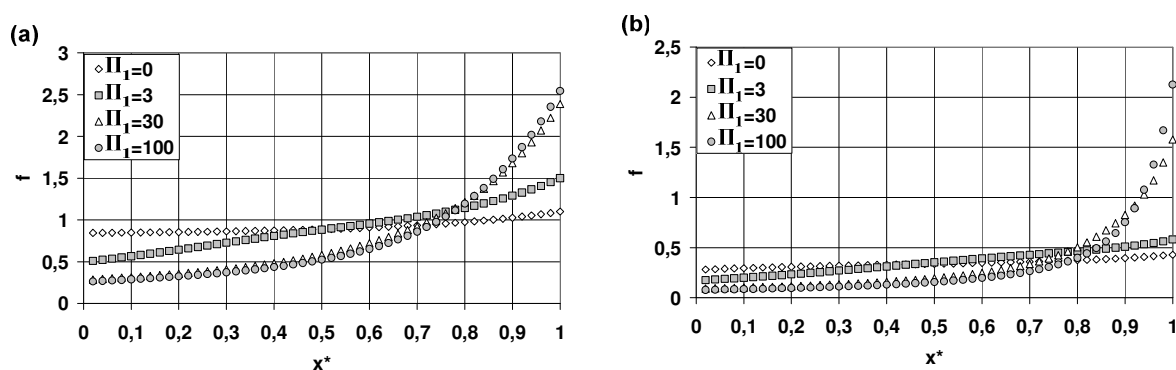


Figure 3-8 : Variation du facteur de densité de courant f en fonction de x^* pour $I^* = 1$, $\Pi_1 = 0, 3, 30$ et 100 , et $\Pi_2 = 4$ (a) ou 14 (b).

La figure 3-8 présente l'évolution du facteur de densité de courant dans le réacteur électrochimique pour $I^* = 1$ et pour différentes valeurs de Π_1 (0, 3, 30 et 100) et pour $\Pi_2 = 4$ (figure 3-8(a)) ou $\Pi_2 = 14$ (figure 3-8(b)). Le facteur f est de plus en plus uniforme que Π_1 est faible. Ce qui va de pair avec l'évolution de la surtension adimensionnelle (figure 3-5).

La figure 3-9 présente l'évolution du facteur f dans le réacteur électrochimique pour $\Pi_2 = 4$, pour $I^* = 0,85, 0,9, 1, 1,1$ et pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-9(a)) ou $\Pi_1 = 100$ (figure 3-9(b)). Pour $\Pi_1 = 0$ (figure 3-9(a)), en passant de $I^* = 0,85$ à $1,1$, le facteur de densité de courant perd de son uniformité et prend des valeurs de plus en plus élevées. Pour $I^* = 1,1$, le facteur de densité de courant f est supérieur à 1. Dans ce cas, la formation de produits secondaires est favorisée. Pour $\Pi_1 = 100$ (figure 3-9(b)) et quelque soit la valeur de I^* , le facteur de densité de courant est pratiquement identique dans la première moitié du réacteur pour s'élever d'une façon croissante dans la deuxième moitié du réacteur. L'écart du facteur de densité de courant

entre l'entrée et la sortie du réacteur est d'autant plus grand que le courant adimensionnel I^* est élevé.

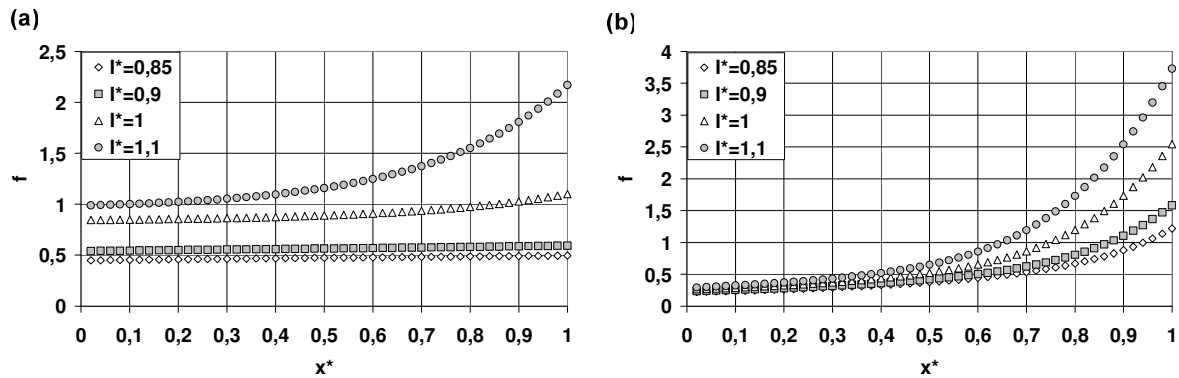


Figure 3-9 : Variation du facteur de densité de courant f avec x^* pour $\Pi_2 = 4$, $I^* = 0,85, 0,9, 1$ et $1,1$, et $\Pi_1 = 0$ (a) ou 100 (b).

3.3.6. Profils de concentration

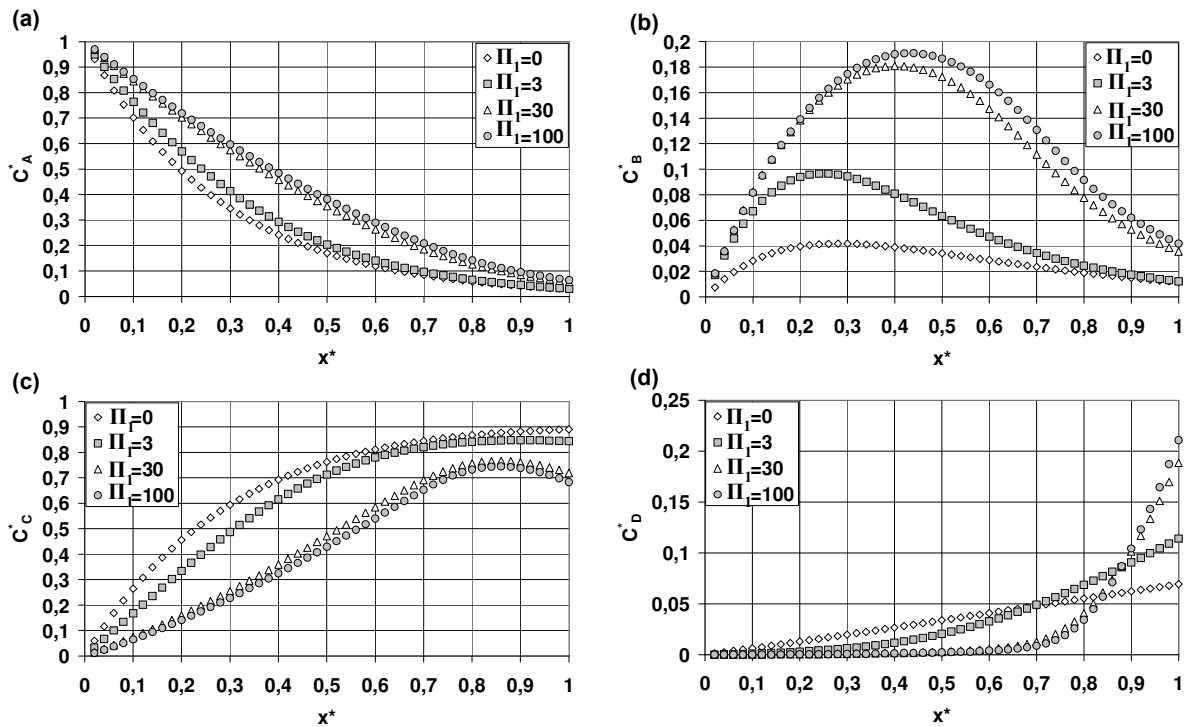


Figure 3-10 : Distribution des concentrations des produits A (a), B (b), C (c) et D (d) pour $I^* = 1$, $\Pi_1 = 0, 3, 30$ et 100 , et $\Pi_2 = 4$.

La figure 3-10 illustre l'évolution des concentrations du réactif A ainsi que celle des produits B, C et D le long du réacteur électrochimique pour $I^* = 1$, pour $\Pi_2 = \text{NUT} = 4$ et pour $\Pi_1 = 0, 3, 30$ et 100 . La figure illustre très bien l'influence du nombre Π_1 sur les performances du réacteur.

Pour $\Pi_1 = 0$, la réaction électrochimique est très rapide dans la première moitié du réacteur et elle est beaucoup moins dans la deuxième moitié. La conversion du 4-méthylanisole à la sortie du réacteur est proche de 0,97. L'accumulation du produit intermédiaire B est limitée dans le réacteur. En effet, la cinétique de la réaction est suffisamment rapide pour que le produit intermédiaire B se transforme instantanément en produit C . La formation du produit C est très rapide dans la première moitié du réacteur, et elle se ralentit au fur et à mesure que la solution progresse dans le réacteur. La concentration adimensionnelle du produit désiré C croît d'une façon monotone dans le réacteur et le maximum est atteint à la sortie du réacteur où elle atteint la valeur de 0,89 correspondant à une sélectivité de 0,92 et à un rendement chimique de 0,89. Le produit non désiré D est régulièrement formé le long du microréacteur.

Au fur et à mesure que Π_1 croît, la transformation électrochimique se produit d'une manière de plus en plus régulière dans le réacteur, même si la conversion finale décroît légèrement quand Π_1 augmente, n'atteignant plus que 0,93 à la sortie du réacteur pour $\Pi_1 = 100$. L'accumulation du produit intermédiaire est de plus en plus importante quand Π_1 augmente : ceci s'explique par une densité de courant plus faible dans la première moitié du réacteur qui permet, certes, la conversion de A en B , mais la cinétique de l'oxydation du produit intermédiaire B vers le produit désiré C est de moins en moins rapide. Par conséquent, la quantité du produit désiré C formé le long du réacteur baisse quand le nombre Π_1 augmente. Pour $\Pi_1 = 100$, la concentration adimensionnelle du produit C atteint un maximum de 0,75 à $x^* = 0,86$, puis la concentration commence à baisser pour ne valoir que 0,68 en sortie du réacteur, ce qui correspond à une sélectivité de 0,73 et un rendement chimique de 0,68.

Quand Π_1 augmente, la formation du produit secondaire D est de plus en plus lente et ne se produit guère qu'en fin de réacteur. Pour $\Pi_1 = 100$, la concentration C_D^* est presque nulle pour $x^* < 0,7$, et croît régulièrement au delà de cette abscisse réduite pour atteindre 0,21 en sortie du microréacteur. Cette rapide production du produit secondaire D dans la partie aval du réacteur est attribuée à des facteurs de densité de courant dépassant 1 à la fin du réacteur (figure 3-8(a)).

La figure 3-11 illustre l'évolution des concentrations du réactif A ainsi que celle des produits B , C et D le long du réacteur électrochimique pour $I^* = 1$, pour $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14, et pour $\Pi_1 = 100$. La figure illustre très bien l'influence du nombre Π_2 sur les performances du réacteur.

L'oxydation du réactif A le long du réacteur est meilleure quand le NUT (Π_2) augmente et la conversion finale passe de 0,93 à $\Pi_2 = 4$ à 0,99 à $\Pi_2 = 14$. L'accumulation du produit intermédiaire B est plus importante quand le NUT croît. Quant au produit désiré C , l'influence du nombre Π_2 n'est importante que à la fin du réacteur. A la sortie du réacteur, la concentration adimensionnelle C_C^* passe de 0,68 à 0,9 quand Π_2 passe de 4 à 14. La formation du produit secondaire D est produite en fin du réacteur et elle est de moins en moins importante que le NUT augmente. Contrairement au nombre adimensionnel Π_1 , un nombre Π_2 élevé favorise l'obtention du produit désiré C tout en limitant la transformation de ce produit vers le produit secondaire D .

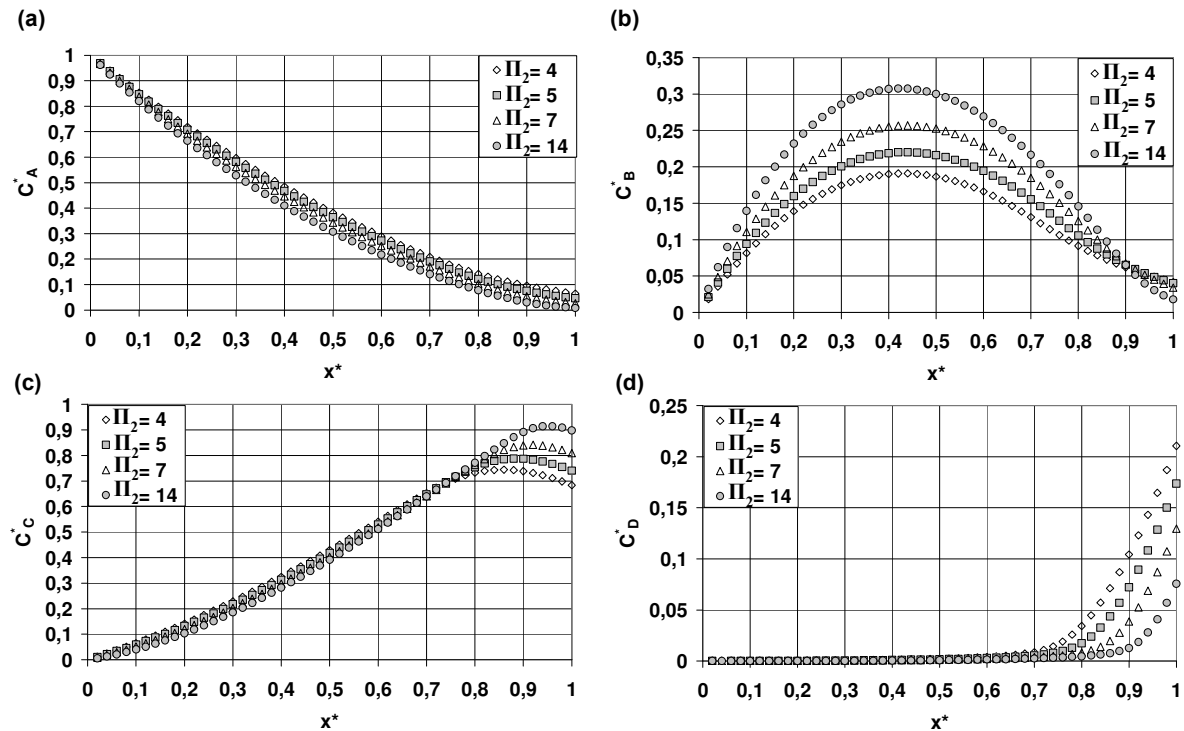


Figure 3-11 : Distribution des concentrations des produits A (a), B, (b), C (c) et D (d) pour $I^* = 1$, $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14 , et $\Pi_1 = 100$.

3.3.7. Conversion du réactif, sélectivité et rendement du produit

Les figures 3-12, 3-13 et 3-14 montrent respectivement les variations de la conversion du réactif, de la sélectivité et du rendement du produit désiré en fonction du courant adimensionnel I^* pour un nombre d'unités de transfert $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14 , et le paramètre $\Pi_1 = 0, 3, 30$ et 100 .

La conversion croît avec le courant adimensionnel I^* : cette observation était prévisible puisque l'augmentation du courant permet de se rapprocher de la valeur qui serait nécessaire à la conversion de l'intégralité du réactif injecté. Plus Π_2 est faible, plus la réaction est limitée par la cinétique du transfert de matière, ce qui explique l'obtention de conversions de plus en plus faibles dans tout le domaine d'étude de I^* . A même valeur de Π_2 , la conversion baisse quand Π_1 augmente.

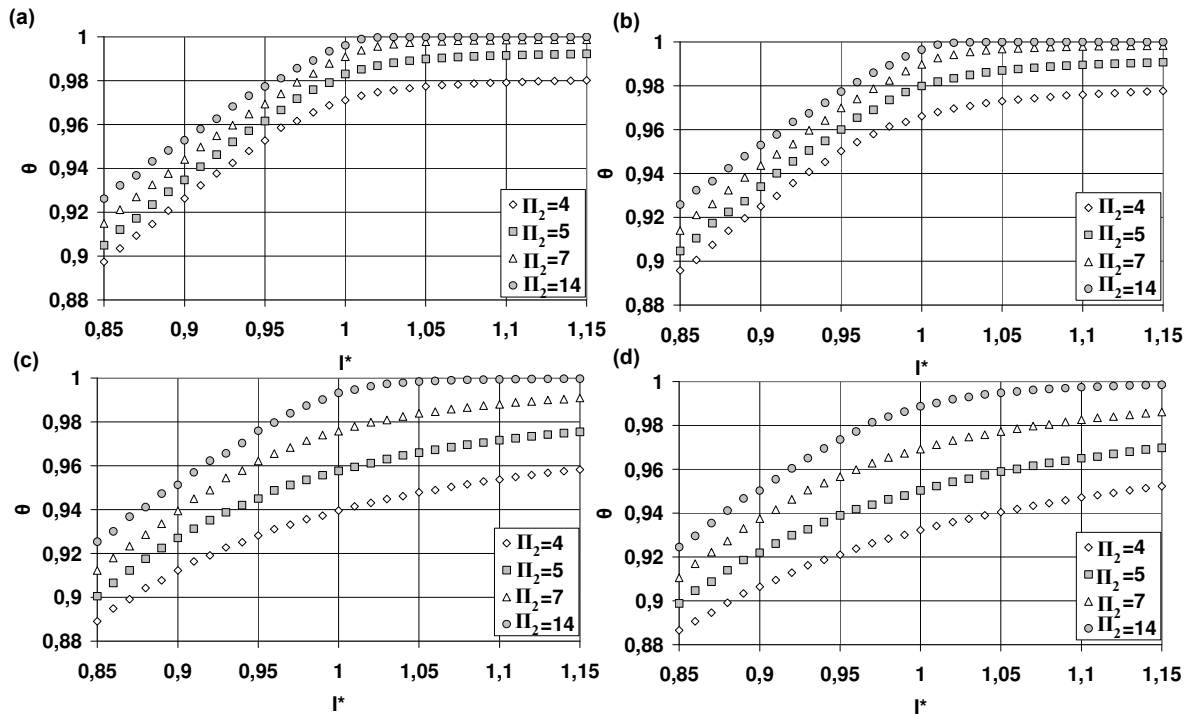


Figure 3-12 : Evolution de la conversion en fonction de I^* , pour $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14 , et $\Pi_1 = 0$ (a), 3 (b), 30 (c) ou 100 (d).

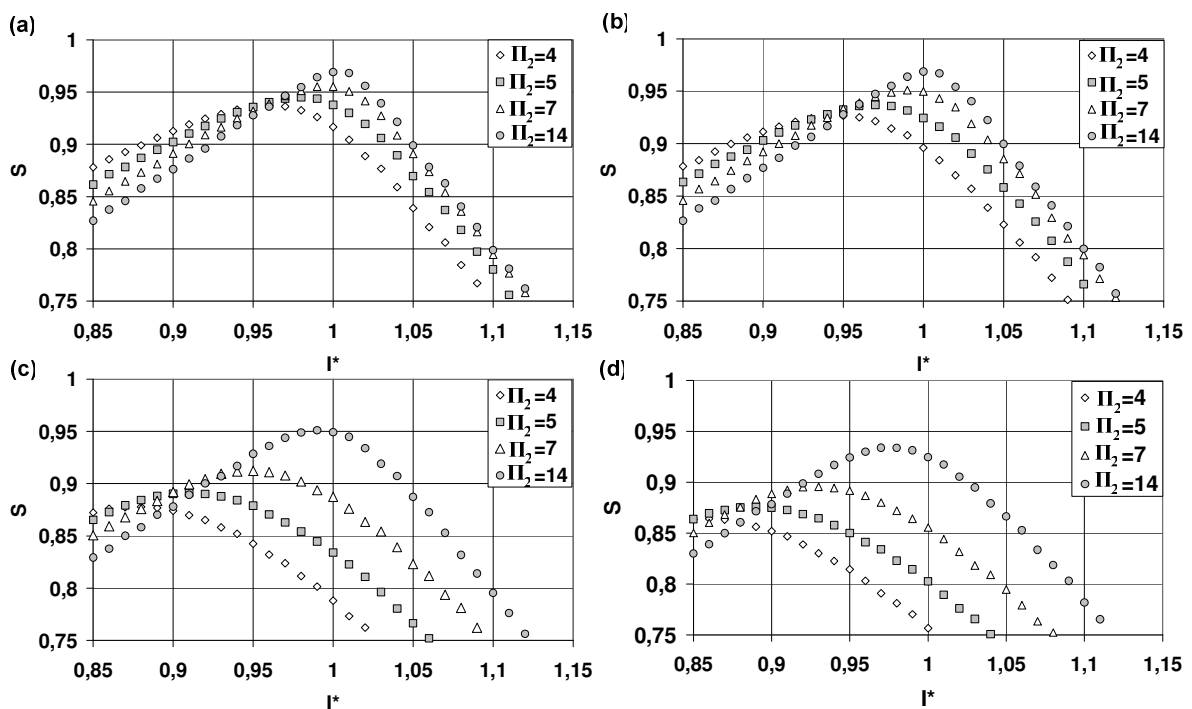


Figure 3-13 : Evolution de la sélectivité en fonction de I^* , pour $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14 , et $\Pi_1 = 0$ (a), 3 (b), 30 (c) ou 100 (d).

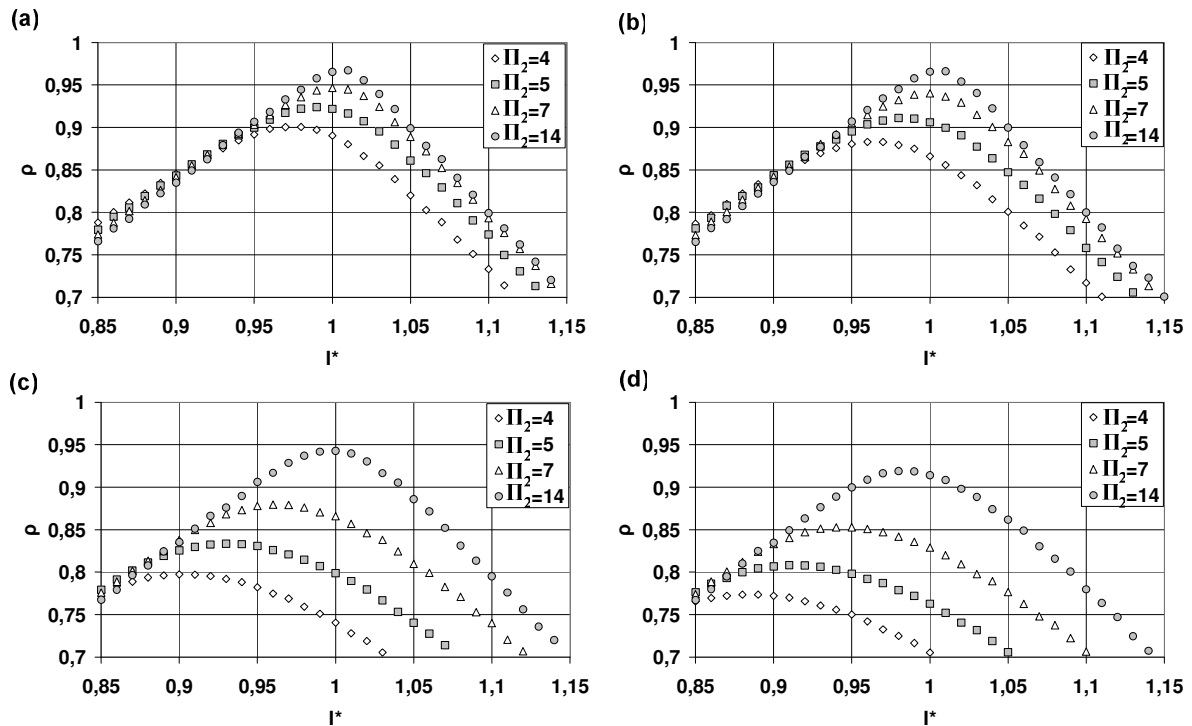


Figure 3-14 : Evolution du rendement chimique en fonction de I^* , pour $\Pi_2 = 4, 5, 7$ et 14 , pour $\Pi_1 = 0$ (a), 3 (b), 30 (c) ou 100 (d).

La sélectivité et le rendement atteignent un maximum pour I^* compris entre 0,85 et 1. Au fur et à mesure que Π_2 croît, les maximums de sélectivité et de rendement croissent et sont obtenus pour des valeurs de I^* plus élevées. A même valeur de Π_2 , les maximums de sélectivité et de rendement baissent quand Π_1 augmente. Les valeurs maximales de sélectivité et de rendement chimiques sont obtenues pour des faibles valeurs de Π_1 , de fortes valeurs de Π_2 et pour I^* voisin de 1.

3.4. Conclusion

Le modèle, présenté dans ce chapitre, montre que les performances d'un réacteur électrochimique à une passe et à haute conversion dépendent, outre la cinétique du système réactionnel, de trois paramètres opératoires indépendants : le nombre de Wagner $1/\Pi_1$, le nombre d'unités du transfert Π_2 et le courant adimensionnel I^* . Les meilleurs rendements sont obtenus pour des faibles valeurs de Π_1 , de fortes valeurs de Π_2 et une valeur de I^* proche de 1.

Un réacteur segmenté possède un degré de liberté de plus qu'un réacteur non segmenté. C'est un réacteur dont il est possible de contrôler la distribution de courant et de ne pas la subir. L'hypothèse développée dans ce chapitre est qu'un réacteur infiniment segmenté à courants locaux optimisés est un cas particulier du réacteur non segmenté. Il s'agit d'un réacteur non segmenté à surtension constante, donc à Π_1 nulle. Dans ce cas, le facteur de densité de courant (rapport densité de courant locale sur densité de courant limite locale) est le plus proche de l'uniformité, c'est-à-dire un facteur f contrôlé le long du réacteur d'une façon à

ce que la densité de courant local suit l'évolution de la densité de courant limite, et par conséquent la concentration du réactif le long du réacteur [Rode et al. 2004].

Si les paramètres de travail dans un réacteur non segmenté entraînent une auto-régulation du courant, la segmentation de l'électrode de travail n'apporte aucun plus. Cela laisse à supposer que la segmentation ne peut apporter une amélioration au procédé que dans les conditions où le réacteur non segmenté n'est pas performant.

A fin de valider le modèle par l'expérience, on procédera dans un premier temps à des essais avec une électrode de travail non segmentée. Puis, l'intérêt de la segmentation de l'anode sera étudié avec différentes stratégies de distribution de courant : ces résultats, discutés avec les prévisions du modèle théorique, sont présentés au chapitre suivant.

Chapitre 4

Conception et étude du microréacteur

4. Conception et étude du microréacteur

4.1. Introduction

Le chapitre 2 présente la réaction d'oxydation du p-MT en p-MBDMA et les conditions opératoires utilisées. Dans le chapitre 3, une analyse théorique du comportement d'un réacteur électrochimique à haute conversion pour l'oxydation du p-MT en fonction des différents paramètres opératoires a été réalisée. Le chapitre 4 est consacré à la mise au point d'un nouveau concept de microréacteur combinant la technologie de cellule à faible distance anode-cathode et la segmentation permettant le pilotage local des conditions de fonctionnement. Nous présentons dans ce chapitre l'étude des performances du réacteur microstructuré pour la réaction test dans le cas d'une seule alimentation en courant. Ensuite, nous passons à l'évaluation des performances du réacteur à électrode de travail segmentée selon trois stratégies de distribution de courant : la distribution uniforme, la distribution basée sur le modèle théorique étudié dans le chapitre 3 et la dernière consiste à une optimisation expérimentale du courant à imposer sur chaque segment.

4.2. Dispositif expérimental et mise au point des méthodes

4.2.1. Le microréacteur

La prévision du comportement du procédé exige l'étude poussée de la géométrie, de la technologie du réacteur et des conditions de fonctionnement à l'échelle du laboratoire afin de déterminer tous les paramètres nécessaires pour de plus larges applications. Pour valider l'intérêt de ce nouveau concept, un réacteur de laboratoire à électrode segmentée a été conçu au LSGC et réalisé par l'Institut de Microtechnique de Mayence (IMM).

4.2.1.1. Conception du microréacteur

En se basant sur l'étude théorique de Rode et al. (2004) et grâce à l'aide de IMM, nous avons pu concevoir et dimensionner le microréacteur. Les résultats de cette conception peuvent être résumés comme suit :

- L'anode en carbone vitreux est segmentée en dix segments. Chaque segment est un carré de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ et de 1 mm d'épaisseur. Une bande isolante de 1 mm de largeur est insérée entre deux anodes voisines pour empêcher tout contact électrique
- Chaque segment doit avoir une alimentation en courant indépendante
- La résistance de contact électrique entre le fil conducteur et l'électrode doit être la plus faible possible
- La cathode n'est pas segmentée et elle est en acier inoxydable 316
- L'accessibilité et le remplacement des segments d'électrode en cas de problème de contact doivent être facilités

- La distance anode-cathode est fixée à 100 μm
- Le microréacteur doit être étanche ; de plus, le support et les joints doivent être d'une bonne résistance chimique au milieu méthanol

Le microréacteur doit offrir la possibilité d'imposer un courant sur chaque segment ou bien de court-circuiter deux ou plusieurs segments. Ceci laisse la possibilité à l'opérateur de faire fonctionner le microréacteur de plusieurs façons dans le but d'optimiser la stratégie d'alimentation électrique du microréacteur segmenté.

Le microréacteur est caractérisé ainsi par un rapport surface d'électrode sur volume de la cellule $A_v = 100 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est élevée en comparaison aux réacteurs classiques tels que les cellules monopolaires ($A_v \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$), les cellules bipolaires ($A_v \approx 1 \text{ cm}^{-1}$) et les réacteurs chimiques à lit fixe ($A_v \approx 20 \text{ cm}^{-1}$) [Ziogas et al. 2000].

4.2.1.2. Construction et description du microréacteur

Compte tenu de la difficulté technologique de fabrication des systèmes microstructurés, la construction du microréacteur a été faite à l'Institut Microtechnique de Mayence (IMM) en Allemagne. La construction du microréacteur a été faite en utilisant le programme de dessin ProEngineer[®]. Ce réacteur, dont une photo est présentée en figure 4-1, comporte notamment dix segments anodiques en carbone vitreux (SIGRADUR[®], HTW) de section carrée de 1 cm^2 de surface et de 1mm d'épaisseur.

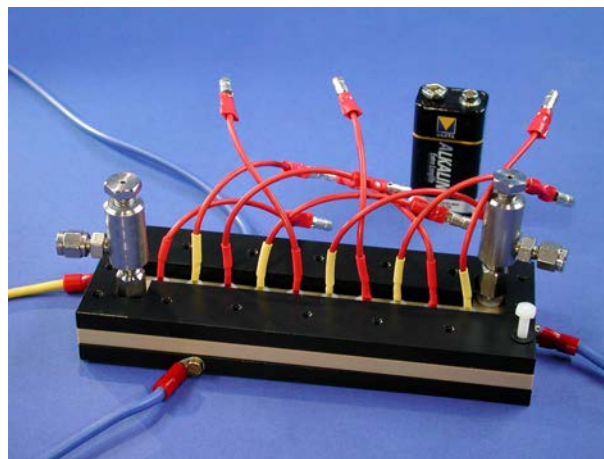


Figure 4-1: Prototype du microréacteur à électrode segmentée et à espace inter-électrodes mince. Dix segments anodiques de $1 \times 1 \text{ cm}^2$; distance inter-électrode : 0,1 mm; matériaux : anode en carbone vitreux, cathode en acier inoxydable 316.

Le carbone vitreux a été préféré au graphite en raison de sa faible porosité, ce qui permet d'éviter la fuite de l'électrolyte (chapitre 2). La cathode est une plaque unique en acier inoxydable à haute teneur en chrome [Ziogas et al. 2000]. L'acier inoxydable est le matériau d'électrode le moins cher pour la fabrication de la cathode pour les procédés fonctionnant avec des électrolytes neutres ou alcalins. Utilisé comme cathode pour la réaction de dégagement d'hydrogène, il est protégé cathodiquement (immunité) dans ces solutions pour

des surtensions de dégagement de l'hydrogène dépassant -200 mV/ERH (électrode réversible à hydrogène) [Wendt et Kreysa 2001].

Les segments anodiques sont logés dans un support constitué de PEEK (PolyEthyleneEthylKetone), matériau qui a été choisi pour ses qualités d'isolation électrique, sa stabilité chimique et son usinabilité [Ziogas et al. 2000, Küpper et al. 2003]. La distance séparant un segment d'un autre est égale à 1 mm. Le joint plat assurant l'étanchéité de la cellule est en Chemraz[®], élastomère offrant une grande résistance aux produits chimiques. Il combine l'élasticité et la force d'étanchéité d'un élastomère à une résistance chimique proche du Téflon[®].

Afin de fournir la fonctionnalité requise et d'éviter tout risque de contact anode-cathode, la cathode a d'abord été revêtue d'une couche de Téflon[®] d'environ 50 µm. Ensuite, une partie du Téflon[®] a été enlevée par le fraisage du secteur électrochimiquement actif tout en laissant sur la cathode dix portions carrées de 1 mm² de surface empêchant tout risque de court-circuit par contact anode-cathode. Le dos de chaque portion de carbone vitreux est revêtu d'une fine couche d'or pulvérisée à la surface. Afin de minimiser la résistance de contact, le contact entre le fil de courant et la surface du carbone vitreux est assuré par un piston ressort, type PISTON S00C (UWE Electronic), fixé dans une vis isolant en polyamide (voir caractéristiques du piston ressort en annexe V). Grâce à cette technologie, la résistance de contact est entre 2 et 3 Ω. Des vues internes du microréacteur sont présentées dans la figure 4-2.

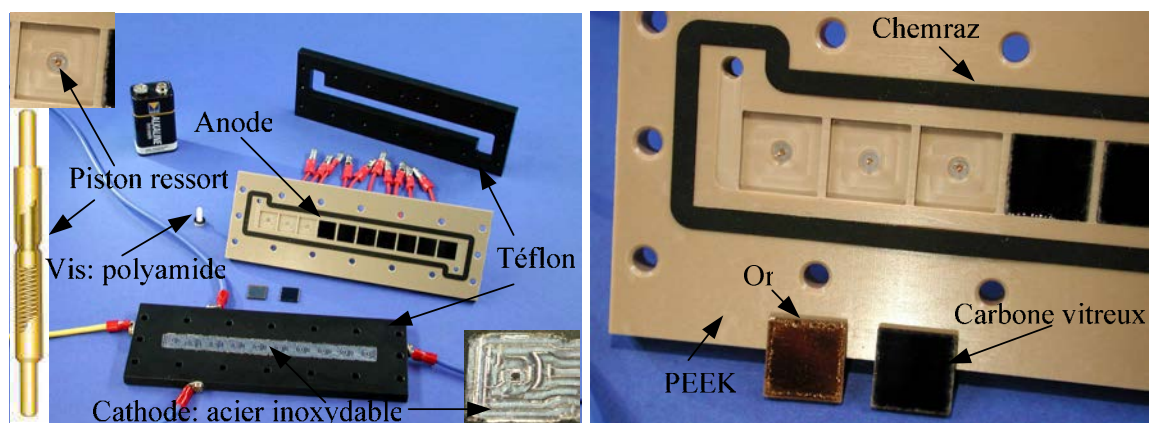


Figure 4-2: Vue interne du microréacteur.

Les principales étapes effectuées lors de la construction sont le fraisage du PEEK et de l'acier inoxydable par une machine CNC (Computer Numerical Control) et le découpage des sections du carbone vitreux et du Chemraz[®] par le laser pour avoir la forme exacte et dans le souci d'éviter toute cassure indésirable de ces matériaux (voir techniques de microfabrication en annexe I).

Les figures 4-3 et 4-4 montrent respectivement les représentations schématiques du réacteur, de l'anode et de la cathode.

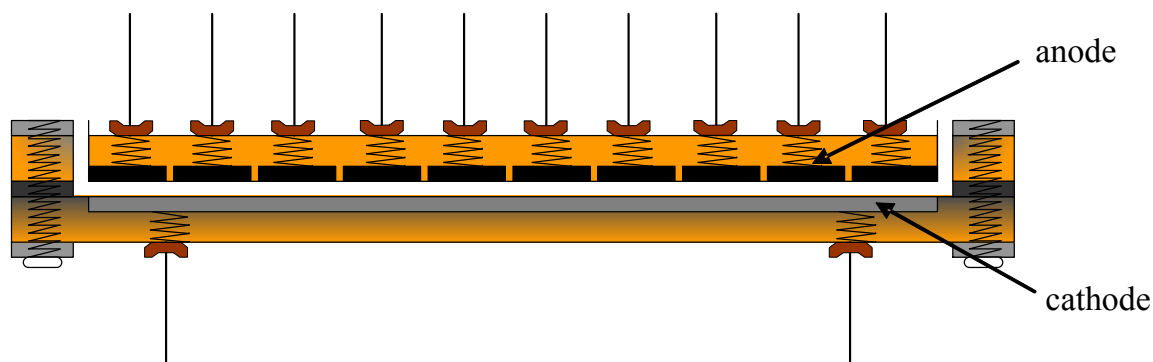


Figure 4-3: Représentation schématique du microréacteur.

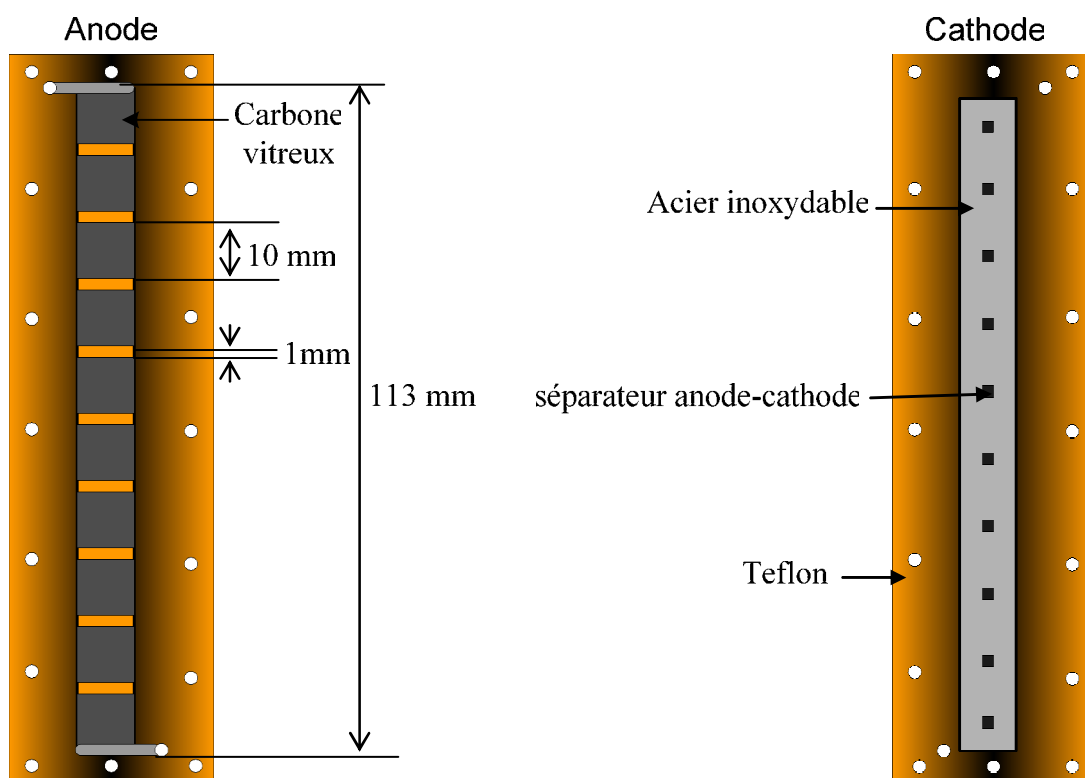


Figure 4-4: Représentation schématique de l'anode et de la cathode.

4.2.2. Dispositif expérimental et techniques de mesure

Le réacteur microstructuré, dont les caractéristiques générales ont été décrites ci-dessus, peut être utilisé aussi bien en réacteur non segmenté, c'est-à-dire en court-circuitant les anodes, qu'en réacteur segmenté. Dans le dernier cas, chaque anode est alimentée par un générateur de courant indépendant.

Un des problèmes les plus importants dans la conception des cellules électrochimiques est celui de l'augmentation de la résistance ohmique. De plus, la gestion des flux d'électrolyte doit être pensée de façon à ce qu'il y ait toujours du réactif à la surface des électrodes. Dans le cas présent, les électrodes ont été disposées verticalement afin de faciliter l'évacuation des

gaz. En effet, un dégagement gazeux est essentiellement dû à la formation d'hydrogène à la contre électrode. Afin d'éviter la création de bouchons de gaz à l'intérieur du microréacteur, il est préférable que l'écoulement de l'électrolyte se fasse vers le haut.

Le réacteur microstructuré est alimenté en électrolyte par un pousse-seringue à deux canaux (Fisher Bioblock) munie de deux seringues en verre borosilicaté (Hamilton Company) de 100 ml de volume maximal chacune. Le piston de la seringue est en Téflon[®] ainsi que l'embout, ce qui donne plus d'étanchéité et de résistance aux produits chimiques. Ce système permet d'obtenir un débit très régulier et faible, compris entre 0,05 et 2 ml/min. Le tube utilisé pour la conduite de la solution est un tube en Téflon[®] 1/16", 0,8×1,6 mm (Fisher Bioblock), très résistant aux produits chimiques utilisés. Après avoir traversé le réacteur, l'électrolyte ainsi que les gaz produits sont dirigés par une vanne trois voies vers un flacon de collecte de déchets en PTFE 250 ml ou vers un collecteur de fractions 30 tubes (Fisher Bioblock) permettant de faire les prélèvements automatiques dans des tubes en verre borosilicaté (Fisher Bioblock) pour analyse.

Un capteur de pression est situé en amont du réacteur pour la mesure de la perte de charge au sein du réacteur. Afin d'assurer un contrôle permanent de la variation de température, parce que la réaction est exothermique et qu'il y a un risque d'échauffement de la solution par la chute ohmique, deux thermocouples type T sont installés en amont et en aval du réacteur. Le générateur de courant est un galvanostat à dix sorties indépendantes de courant mis au point au SEMI (Service Electronique et Mesures Informatisées) du laboratoire (voir annexe VI). Grâce à cet appareil, on peut utiliser de 1 à 10 alimentations selon nos besoins lors des manipulations. Ce générateur est capable de débiter des courants de 0,02 à 3 A pour une tension comprise entre 0 et 9 V. Le système d'acquisition Testpoint[®] permet de réguler le générateur, d'imposer différents courants et de récupérer les réponses en tension ainsi que les valeurs des températures et de la pression. Les fils électriques reliant la cellule au générateur sont en cuivre et ont un diamètre voisin de 1 mm.

Avant chaque manipulation, un contrôle du contact électrique pour chaque segment anodique du réacteur se fait par mesure de la résistance ohmique par spectroscopie d'impédance, en utilisant le PGSTAT 10 et le système d'acquisition Autolab. Une résistance de contact ohmique élevée traduit l'existence d'un problème de contact électrique. Le changement du segment anodique et/ou du piston ressort incriminés est alors nécessaire.

Après réglage des courants appliqués et du débit d'alimentation en électrolyte, on attend que le régime permanent s'établisse. Le temps nécessaire à l'obtention du régime permanent dépend du débit du liquide appliqué. Une étude préliminaire était nécessaire pour estimer ce temps.

Après expérience, le microréacteur est rincé par du méthanol. La solution du rinçage est récupérée dans le flacon de collecte. La figure 4-5 montre un schéma détaillé du dispositif expérimental.

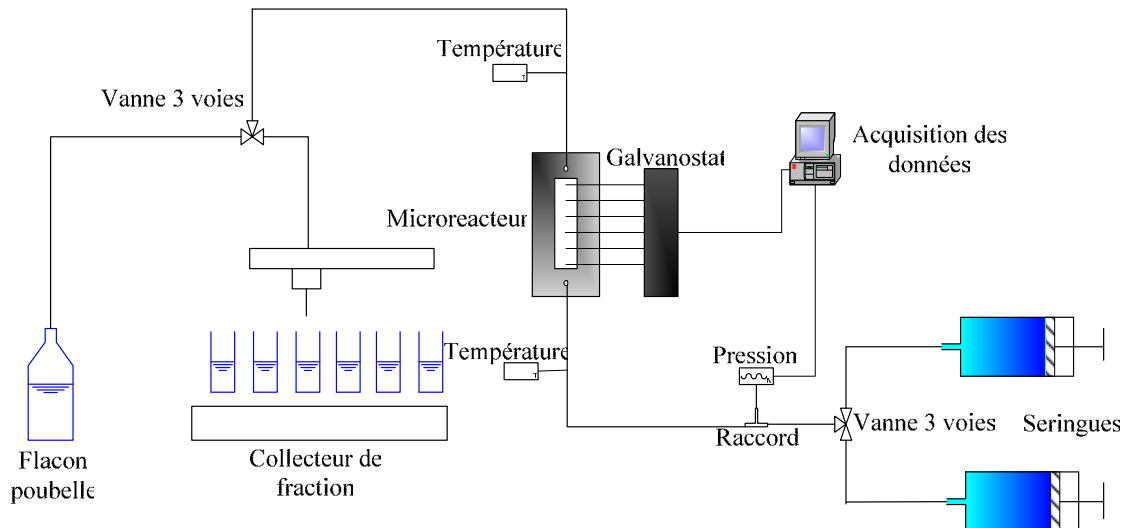


Figure 4-5: Dispositif expérimental.

Le solvant (méthanol for HPLC, Acros Organics) et le réactif (4-méthylanisole 99%, Acros Organics) sont de haute pureté. Les concentrations du réactif, du produit intermédiaire et des produits finaux, le 4-méthoxy-benzaldéhyde-diméthylacétal et l'anisaldéhyde (sigma-aldrich) sont déterminées par HPLC (Shimadzu, avec détecteur UV). La colonne est une Inertsil ODS-3, 250×4,6 mm à 5 μm de diamètre intérieur (ThermoElectron). La longueur d'onde du détecteur ultraviolet est fixée à 230 nm. Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes : débit isocratique de 0,9 ml/min, éluant à 55/45 acétonitrile (Carloerba-SDS)/eau (distillée) (la méthode d'analyse est décrite de manière détaillée en annexe III).

4.2.3. Grandeurs et paramètres

Tout au long de l'exploitation, différents paramètres sont utilisés :

- Le courant adimensionnel I^* : c'est le rapport entre le courant appliqué et le courant nécessaire pour convertir 100% de réactif

$$I^* = \frac{I}{n_e F Q_V C_{A0}} \quad (4-1)$$

- La conversion du 4-méthylanisole θ : il s'agit du rapport entre la concentration du réactif transformé et sa concentration à l'entrée

$$\theta = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{C_{A0}} \quad (4-2)$$

- La sélectivité S : c'est le rapport entre la concentration des produits cibles (p-MBDMA+p-AH) à la concentration du réactif transformé

$$S = \frac{C_{p\text{-MBDMA}} + C_{p\text{-AH}}}{C_{A0} - C_{Af}} \quad (4-3)$$

- Le rendement chimique de la réaction ρ : Il s'agit de la fraction de la concentration des produits cibles (p-MBDMA+p-AH) divisée par la concentration initiale du réactif

$$\rho = \frac{C_{p\text{-MBDMA}} + C_{p\text{-AH}}}{C_{A0}} \quad (4-4)$$

- Le rendement faradique Φ est défini comme la fraction du courant utilisé pour la formation des produits cibles sur le courant total. La fraction du courant intervenant dans la formation du produit intermédiaire qui n'a pas encore été transformé en acétal n'est pas incluse dans le calcul

$$\Phi = \frac{n_e F Q_V (C_{p\text{-MBDMA}} + C_{p\text{-AH}})}{I} \quad (4-5)$$

- La concentration adimensionnelle C_j^* est le rapport entre la concentration du produit j et la concentration initiale du réactif

$$C_j^* = \frac{C_j}{C_{A0}} \quad (4-6)$$

- La chute ohmique dans la cellule (la méthode de calcul de l'estimation de la chute ohmique est présentée en annexe VII)

$$U_{ohm} = U - E_0 - U_{cond} - U_{ohm} - \eta \quad (4-7)$$

Les paramètres opératoires étudiés sont résumés dans le tableau 4-1. Les premiers essais avaient été réalisés avec le PGSTAT10. Une fois le générateur mis au point par le SEMI était prêt, il a été utilisé lors des manipulations. Nous avons fait varier six paramètres opératoires : la concentration du réactif, la concentration et la nature de l'électrolyte support, le débit du liquide, la densité de courant et la stratégie d'alimentation en courant.

Tableau 4-1: Valeurs des paramètres opératoires pour les essais effectués en microréacteur.

N°	Concentration initiale du réactif (mol/l)	Nature de l'électrolyte support	Concentration de l'électrolyte support(mol/l)	Débit de l'électrolyte (ml/min)	I* (-)	Stratégie d'alimentation en courant	Appareil d'alimentation en courant
1	0,01	KF NaClO ₄	0,1 0,4	0,6	0-2	Alimentation unique	PGSTAT 10
2	0,01	KF	0,1	0,1-1,2	0-2	Alimentation unique	PGSTAT 10
3	0,1	KF	0,1	0,05-1,2	0-2	Alimentation unique	PGSTAT 10
4	0,1	KF	0,0025-0,1	0,2	0,3-1,4	Alimentation unique	Générateur
5	0,1	KF	0,01-0,1	0,2	0,093-0,93	Segment par segment Distribution uniforme	Générateur
6	0,1	KF	0,01; 0,1	0,2	0,6-1,1	Alimentation unique Distribution uniforme Distribution non uniforme	Générateur
7	0,1	KF	0,1	0,2	0-2	Segment par segment	Générateur

L'étude de la conversion dans le réacteur segment par segment a été réalisée de deux manières différentes, la première consiste à suivre la réaction dans l'espace en alimentant différents nombres de segments adjacents avec la même densité de courant (manipulation n°5) et la deuxième consiste à optimiser le courant à imposer sur chaque segment (manipulation n°8).

4.3. Caractérisation de la cellule électrochimique

4.3.1. Perte de charge

Nous avons mesuré la perte de charge de la solution électrolytique de 0,01 M de p-MT et de 0,1 M de KF dans le méthanol sans application de courant pour différents débits du liquide. La perte de charge dans le circuit dépend de la vitesse d'écoulement. La figure 4-6 montre une évolution linéaire de la perte de charge ΔP avec le débit Q_V , observation parfaitement cohérente avec le régime laminaire de l'écoulement dans la cellule. Lors de notre étude, nous avons travaillé à un débit ne dépassant pas 1,2 ml/min, ce qui correspond à une perte de charge maximale de 27 mbar.

En imposant un courant global en mode court-circuité variant de 5 à 60 mA (correspondant à I^* entre 0,2 et 2,3) à un débit de 0,4 ml/min, la perte de charge varie de 17 à 20 mbar. Cette variation n'est pas très grande en comparaison avec la pression atmosphérique. La perte de charge dans le microréacteur peut donc être considérée comme négligeable.

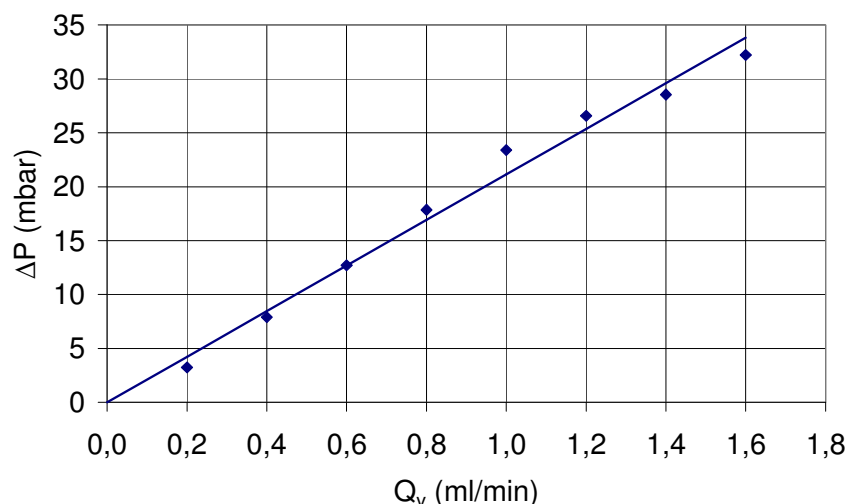


Figure 4-6: Perte de charge en fonction du débit du liquide Q_v à courant nul, pour une concentration initiale en p -MT de 0,01 M et une concentration en KF de 0,1 M.

4.3.2. Echauffement du microréacteur

En absence d'échangeur de chaleur dans le réacteur électrochimique, il était impossible de contrôler la température dans le réacteur. Afin de pouvoir limiter l'échauffement excessif du réacteur, il était nécessaire de déterminer l'importance de ce phénomène.

La chaleur dégagée par la réaction électrochimique est égale à la puissance électrique à laquelle il convient de retrancher la variation d'enthalpie de l'ensemble des réactions, c'est-à-dire intégrant le dégagement d'hydrogène et l'oxydation. Cette variation d'enthalpie est proportionnelle à la tension thermoneutre de la cellule, U_{th} , c'est à dire la tension minimale permettant l'apparition des réactions aux deux électrodes, sans dégagement ou absorption de chaleur [Coeuret et Storck 1993].

$$Q_T = I(U - U_{th}) \quad (4-8)$$

L'estimation de la tension thermoneutre est présentée en annexe VIII. La valeur retenue par la suite est de $U_{th} = 1,7$ V.

La chaleur dégagée par effet Joule et les surtensions aux électrodes (irréversibilité de la réaction) se traduisent par une élévation de la température du réacteur qui va absorber en premier lieu cette chaleur. Si la température du réacteur atteint la température du solvant (64°C), qui est le premier produit susceptible d'être évaporé, alors une fraction du méthanol pourrait s'évaporer. Si l'échauffement est modéré, la température des fluides sortants est inférieure à la température d'ébullition du méthanol, et le bilan de chaleur entre entrée et sortie du réacteur s'écrit selon :

$$Q = I(U - U_{th}) = \rho_{Meth} Q_V c_{p,Meth} (T_s - T_e) + U_{cond} I + Q_{réacteur} \quad (4-9)$$

Si on suppose que la totalité de la chaleur dégagée par effet Joule est absorbée par le matériau du réacteur (supposé en acier inoxydable dans sa totalité) sans échange avec l'atmosphère, la variation de la température du réacteur peut être calculée connaissant, le courant I , la tension de la cellule U , la concentration initiale en réactif C_{A0} , la durée d'une manipulation t , la chaleur massique du réacteur $c_{p,R}$ et la masse du réacteur m_R :

$$\Delta T = \frac{I (U - U_{th}) t}{m_R c_{p,R}} \quad (4-10)$$

Pour une masse du réacteur de 700 g, une concentration de réactif de 0,1 M et une durée de manipulation de 20 min, on a voulu estimer la variation de température maximale que le réacteur peut avoir dans les conditions les plus critiques testées lors des manipulations :

- Dans le premier cas (figure 4-7), la concentration en fluorure de potassium a été fixée à 0,1 M alors que les débits étaient variables. Pour chaque débit, la tension de cellule pour le maximum de courant testé a été relevée. Les paramètres opératoires étudiés sont résumés dans le tableau 4-2

Tableau 4-2: Les maximums de courants testés et leurs tensions respectives pour différents débits étudiés.

Q_V (ml/min)	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	1,2
I (A)	0,06	0,12	0,25	0,5	0,7	1,4
U (V)	3,55	3,8	4,4	4,6	5,3	5,8

- Dans le deuxième cas (figure 4-8), le débit et le courant sont fixés respectivement à 0,2 ml/min et 0,14 A. Pour différentes concentrations de fluorure de potassium, nous avons relevé la tension de la cellule. Les paramètres opératoires étudiés sont résumés dans le tableau 4-3

Tableau 4-3: Les concentrations en KF et les tensions mesurées pour un débit de 0,2 ml/min.

C_{KF} (M)	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,1
U (V)	8	6,2	5	4,4	3,6

Pour atteindre les rendements souhaités, l'augmentation du débit nécessite une augmentation du courant. En considérant les courants maximaux testés, le maximum de variation de température est atteint pour le plus fort débit testé (1,2 ml/min) et correspond à 19°C. Pour les autres débits, la variation de la température du réacteur ne dépasse pas les 5°C (figure 4-7).

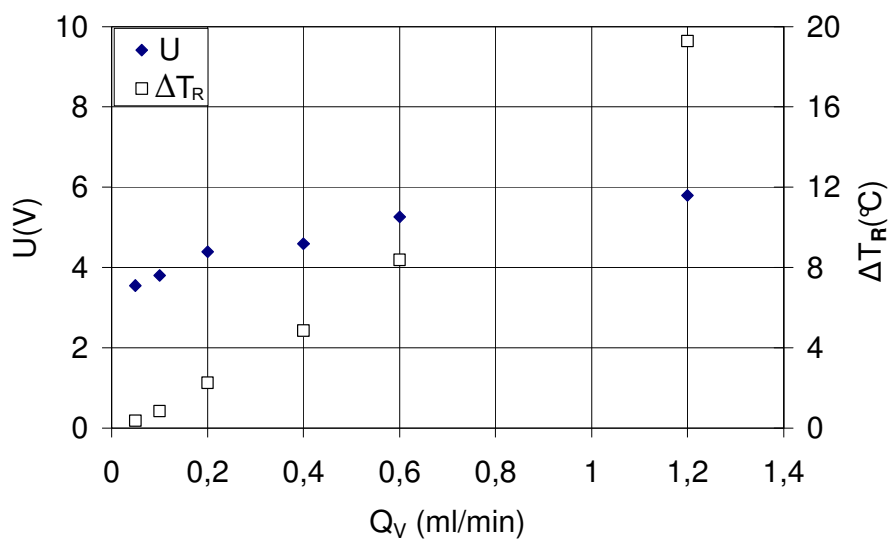


Figure 4-7: Tension U de cellule et variation de la température ΔT_R du réacteur en fonction du débit du liquide Q_V , pour une concentration de l'électrolyte support KF de 0,1 M et pour une concentration initiale de *p*-MT de 0,1 M.

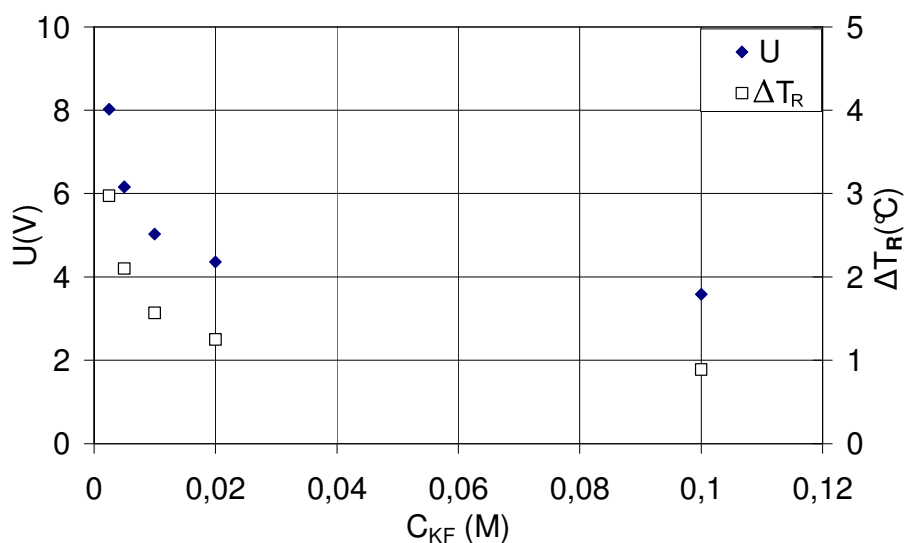


Figure 4-8: Tension U de cellule et variation de la température ΔT_R du réacteur du méthanol en fonction de la concentration de l'électrolyte support KF, pour une concentration initiale de *p*-MT de 0,1 M et pour un débit du liquide de 0,2 ml/min.

La diminution de la conductivité des solutions induit une augmentation de la tension de cellule, se traduisant par un échauffement du réacteur avec une variation de la température pouvant atteindre un maximum de 3°C (figure 4-8).

Dans les conditions extrêmes, la totalité de la chaleur de l'effet joule est absorbée par le réacteur sans atteindre la température d'évaporation du solvant. Au cours de la majorité des manipulations faites sur le microréacteur, les mesures de la température en amont et en aval

du microréacteur ont indiqué une différence de température ne dépassant pas 3°C. Ceci est en parfait accord avec nos conclusions.

Au cours des manipulations, et pour éviter l'échauffement de la cellule, nous avons préféré travailler à une concentration initiale de p-MT qui ne dépasse pas 0,1 M. Cette concentration est suffisamment élevée pour permettre des productivités intéressantes tout en évitant d'appliquer des courants trop élevés conduisant à l'échauffement de la cellule et à l'évaporation du solvant. Un arrêt entre deux manipulations était utile pour éviter tout risque d'échauffement excessif du réacteur.

4.4. Incertitudes de mesures et reproductibilité des expériences

Les incertitudes de mesures sont de plusieurs ordres : la masse réelle du réactif, les masses mesurées lors de la dilution des échantillons et les incertitudes de mesures au niveau de l'appareil d'analyse HPLC. Ces incertitudes cumulées ont des répercussions sur les valeurs des concentrations et l'écart relatif maximum de la concentration est inférieur à 5%.

La reproductibilité des résultats expérimentaux dépend essentiellement de la qualité du contact électrique et de l'état de surface de l'électrode de travail qui peut changer au cours des manipulations (vieillesse de la surface). Les expériences d'une même série ont toujours été réalisées successivement. Par contre, plusieurs mois ont pu s'écouler entre deux séries différentes d'expériences.

Au cours des manipulations, nous avons rencontré souvent un problème de contact électrique dû au dysfonctionnement des pistons ressort assurant le contact entre le fil de courant et la surface anodique en carbone vitreux, d'où la nécessité de changement du piston ressort défectueux. En effet, et malgré que le fabricant indique que ces pistons ressort peuvent être utilisés jusqu'à un courant de 3 A, les pistons défectueux présentent des traces de brûlures causés par le chauffage local dû à la résistance de contact bien que le courant n'a pas dépassé 1,4 A. Il s'est également parfois avéré nécessaire de remplacer un segment anodique qui n'était plus parfaitement enchâssé dans le support en PEEK ou dont la couche en or s'est décollée par échauffement. Malgré les contrôles permanents des contacts électriques, les segments ont cependant présenté des résistances de contact et des résistances ohmiques mesurées par spectroscopie d'impédance différentes. Dans un souci de reproductibilité, chaque manipulation a été répétée deux fois et en cas de problème de reproductibilité, d'autres essais étaient nécessaires pour valider nos résultats. La moyenne des valeurs obtenues a été ensuite effectuée. Les figures qui suivent sont présentées pour des valeurs expérimentales moyennes.

4.5. Choix de l'électrolyte support

L'étude dans un réacteur discontinu présentée dans le chapitre 2 a montré, dans le cas où l'électrode de travail est en carbone vitreux, que le fluorure de potassium (KF) à 0,1 M permet une meilleure sélectivité de la réaction que le perchlorate de sodium (NaClO₄) à 0,4 M. Dans

le cas du microréacteur, et puisque les conditions expérimentales étaient différentes, il était nécessaire de réaliser un test comparatif entre ces deux sels pour vérifier le résultat qualitatif obtenu en batch.

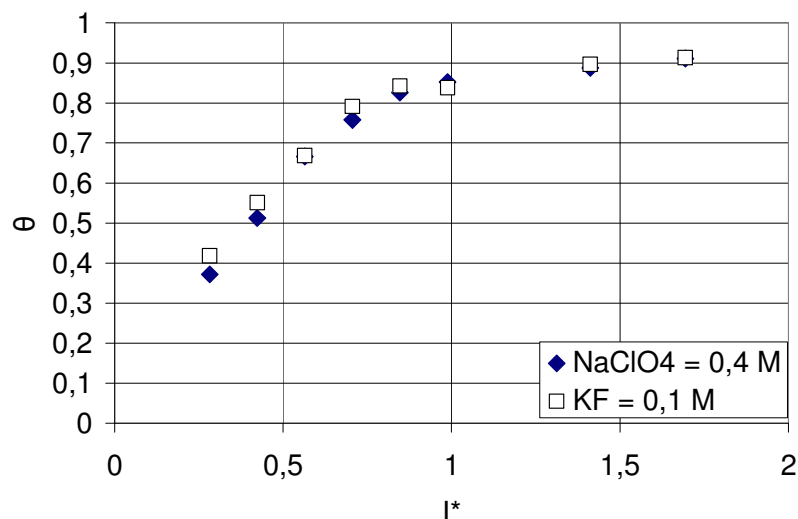


Figure 4-9: Variation de la conversion en p-MT en fonction de I^* pour une concentration initiale en réactif de 0,01 M dans le méthanol en présence de 0,1 M de KF ou de 0,4 M de NaClO₄ et pour un débit de liquide de 0,6 ml/min.

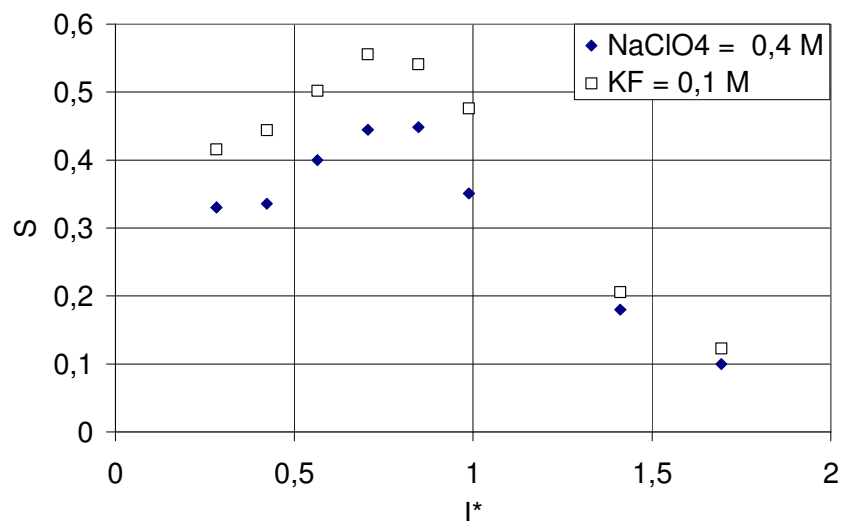


Figure 4-10: Variation de la sélectivité en fonction de I^* pour une concentration initiale en réactif de 0,01 M dans le méthanol en présence de 0,1 M de KF ou de 0,4 M de NaClO₄ et pour un débit du liquide de 0,6 ml/min.

Ces essais ont été réalisés avec le PGSTAT10 comme générateur de courant (manipulation n°1). Le réacteur était en mode non segmenté (segments anodiques court-circuités). Les figures 4-9 et 4-10 illustrent respectivement les évolutions de la conversion et de la sélectivité avec le courant adimensionnel I^* , en présence de KF (0,1 M) ou bien de

NaClO₄ (0,4 M), pour une concentration initiale en p-MT de 0,01 M et pour un débit de 0,6 ml/min. La disparition du 4-méthylanisole en fonction du courant adimensionnel I^* (figure 4-9) ne dépend que faiblement de la nature de l'électrolyte support. En revanche, la sélectivité en acétal-aldéhyde est fortement affectée par la nature du sel. La sélectivité avec le fluorure de potassium est supérieure à celle obtenue avec le perchlorate de sodium (figure 4-10). Le maximum de sélectivité est observé pour les deux sels au même courant adimensionnel $I^* = 0,7$, et il est voisin de 45 % avec NaClO₄ et de 56 % avec KF. Ces résultats confirment bien les résultats obtenus en batch. Le choix de l'électrolyte support à utiliser lors de l'étude dans le microréacteur s'est porté donc sur le fluorure de potassium.

4.6. Influence du débit sur les performances du réacteur

4.6.1. Cas d'une faible concentration de p-MT

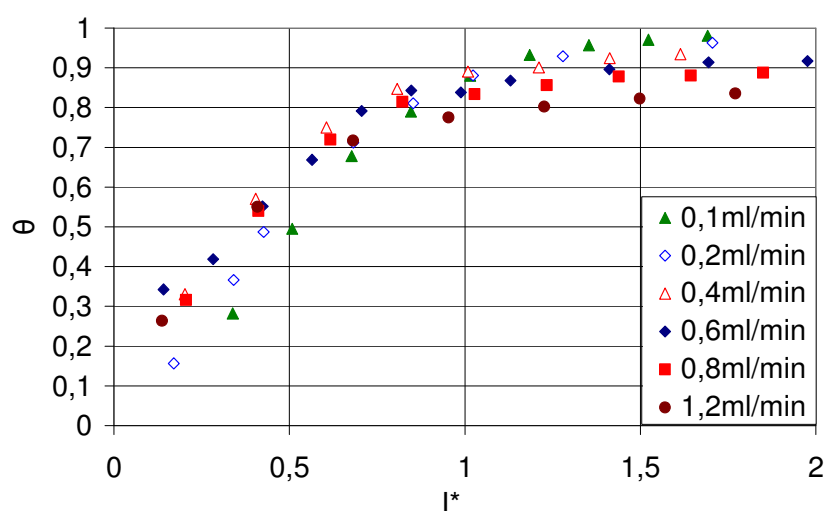


Figure 4-11: Evolution de la conversion en p-MT en fonction de I^* , à différents débits, pour une concentration en électrolyte support KF de 0,1 M et pour une concentration initiale en p-MT de 0,01 M.

Après avoir fixé le type d'électrolyte support, nous avons testé l'influence du débit à faible concentration en réactif (0,01 M) et pour une concentration fixe en KF de 0,1 M (manipulation n°2). Le générateur du courant utilisé est le PGSTAT10. La figure 4-11 présente l'évolution de la conversion en fonction du courant adimensionnel I^* pour différents débits du liquide. Pour des valeurs élevées en I^* ($I^* > 1$), la conversion est d'autant plus élevée que le débit du liquide est faible. En effet, à faible débit, le temps de séjour de la solution dans le réacteur est plus long, donc le produit a plus de temps pour se convertir. Pour les forts débits, il semble que la réaction est limitée par la cinétique de transfert de matière et pour des courants adimensionnels I^* supérieurs à 1, la conversion tend vers un palier. A fort débit (1,2 ml/min dans le cas présent), la conversion atteint au maximum 84 % alors qu'elle peut être totale aux débits les plus faibles.

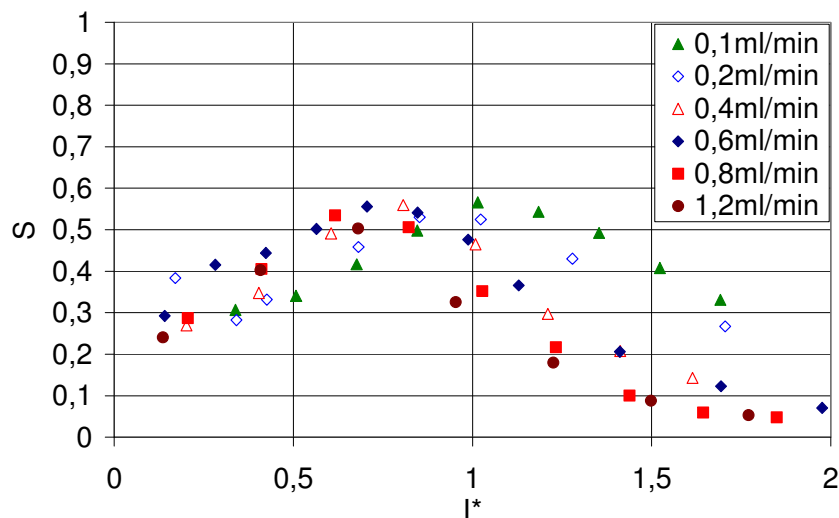


Figure 4-12: Evolution de la sélectivité en fonction de I^* , à différents débits, pour une concentration en électrolyte support KF de 0,1 M et pour une concentration initiale en p-MT de 0,01 M.

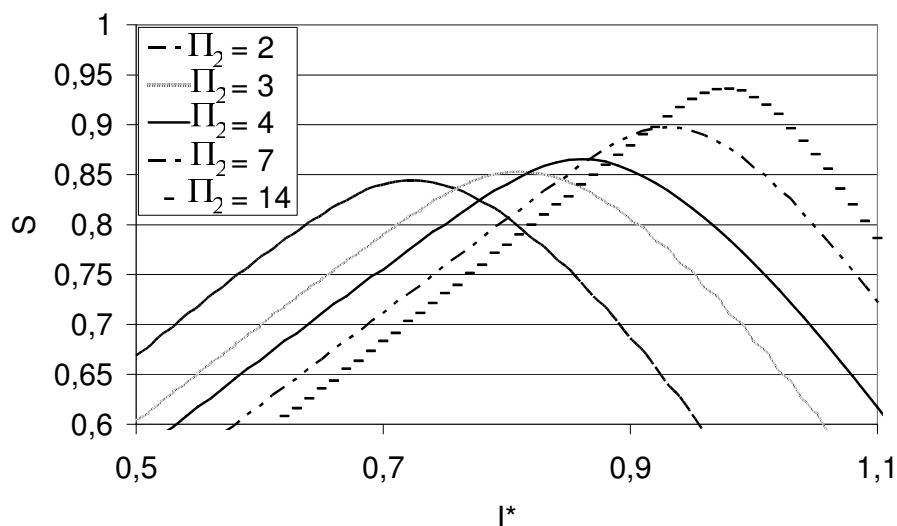


Figure 4-13: Evolution de la sélectivité en fonction de I^* pour $\Pi_1 = 80$ et pour $\Pi_2 = 2, 3, 4, 7$ et 14 .

En ce qui concerne la sélectivité (figure 4-12), le maximum atteint est du même ordre de grandeur pour les différents débits testés (55%). Même si les sélectivités expérimentales sont inférieures à celles prédites par le modèle, une comparaison qualitative est possible. En effet, comme on voit sur la figure 4-13 qui présente l'évolution de la sélectivité en fonction de I^* à $\Pi_1 = 80$ et pour différents valeurs de Π_2 (2, 3, 4, 7 et 14), des sélectivités ayant un maximum du même ordre de grandeur correspond à des valeurs de NUT (Π_2) relativement faibles ($\Pi_2 < 3$). Cela signifie que le transfert de matière pour une concentration initiale en réactif de 0,01 M est relativement faible.

Quand le débit du liquide baisse, la position du maximum de sélectivité est déplacée vers des valeurs de I^* plus élevées (figure 4-12). Ceci est en accord avec le modèle qui prévoit des

maximums de sélectivité à des courants adimensionnels I^* de plus en plus élevés au fur est à mesure que Π_2 croît (Q_v baisse).

4.6.2. Cas d'une concentration élevée de p-MT

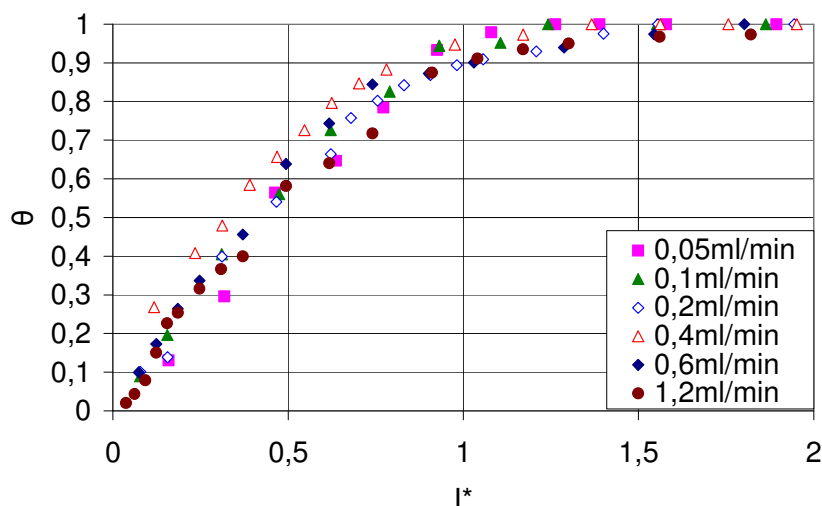


Figure 4-14: Evolution de la conversion en p-MT en fonction de I^* , à différents débits, pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M, en milieu KF 0,1M et pour une concentration initiale de p-MT de 0,1M.

Afin d'accroître la productivité et de se rapprocher des conditions industrielles, il était utile de travailler à des concentrations en p-MT plus élevées. En raison du problème d'échauffement de la cellule au fur et à mesure qu'on monte en concentration initiale en réactif, à cause de l'augmentation de la chute ohmique, on a préféré travailler avec une concentration dix fois plus grande (0,1 M) et ne pas travailler au-delà de cette concentration pour ne pas endommager le réacteur et pour ne pas évaporer le solvant. Afin de choisir le débit pour lequel le microréacteur fonctionne dans les meilleures conditions tout en assurant une bonne productivité, nous avons étudié, dans un premier temps, l'influence du débit sur les performances du réacteur (manipulation n°3).

Le générateur de courant utilisé est le PGSTAT10. La figure 4-14 présente l'évolution de la conversion en fonction du courant adimensionnel I^* pour différents débits du liquide. Contrairement à ce qu'on avait observé à faible concentration en réactif et pour les fortes valeurs de I^* ($I^* > 1$), le réactif est totalement converti pour tous les débits testés. Ceci peut être expliqué par des conditions de transfert de matière tout à fait différentes de celles pour une faible concentration en p-MT (0,01M). En effet, le transport de matière peut être remarquablement amélioré si le dégagement du gaz est assez intense pour perturber l'écoulement de l'électrolyte le long de l'électrode [Wendt et Kreysa 2001]. A même valeur de I^* , on impose plus de courant à une concentration initiale de p-MT de 0,1 M qu'à 0,01 M, et par conséquent il y a production de plus de gaz (hydrogène) à la contre électrode, ce gaz qui malgré son effet négatif sur la chute ohmique, peut favoriser localement le transfert de matière par les micro-turbulences locales qu'il provoque lors de la formation des bulles et de leur éjection depuis la surface de la contre électrode.

Pour la sélectivité (figure 4-15), et comme pour une concentration en réactif de 0,01 M, le maximum de la sélectivité est déplacée vers les valeurs de I^* plus élevées pour des débits de liquide de plus en plus faibles (ce qui est en accord avec le modèle théorique). Par contre, contrairement à ce qu'on avait observé à une faible concentration en réactif, le maximum de sélectivité est d'autant plus élevé que le débit est faible et atteint 77% pour le plus faible débit testé (0,05 ml/min). Le modèle prévoit une élévation du maximum de sélectivité pour les valeurs de Π_2 élevées ($\Pi_2 > 4$) (figure 4-13). Cela signifie que le flux de transfert de matière pour une concentration initiale en réactif de 0,1 M est relativement élevé.

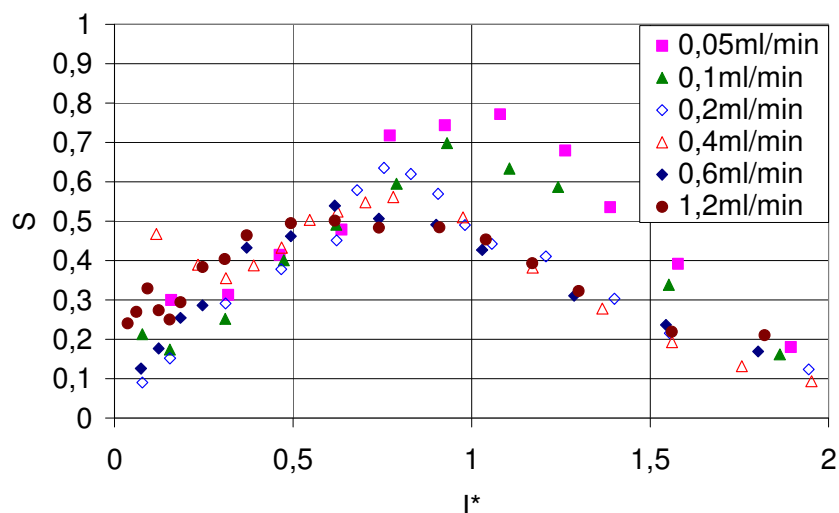


Figure 4-15: Variation de la sélectivité en fonction de I^* , à différents débits, pour une concentration initiale en *p*-MT de 0,1M, en milieu KF 0,1M et pour une concentration initiale en *p*-MT de 0,1M.

La figure 4-16 présente l'évolution de la concentration adimensionnelle des différents composés chimiques dans la solution en fonction du courant adimensionnel appliqué, respectivement pour un débit de 0,05 ml/min (figure 2-16-a) ou un débit de 1,2 ml/min (figure 2-16-b) et dans un milieu KF à 0,1 M. La disparition du réactif est presque identique pour un courant adimensionnel I^* compris entre 0 et 0,5. Au-delà, la disparition du réactif devient plus rapide avec un débit plus élevé. Comme prévu, l'éther apparaît comme produit intermédiaire. La formation simultanée du produit intermédiaire ainsi que des produits finaux (*p*-MBDMA et *p*-AH) est plus importante pour les faibles débits. Ce qui engendre moins de produits secondaires. Certains de ces produits ont pu être identifiés par spectroscopie de masse : ester, des dimères à faibles quantités et d'autres produits résultant de l'addition du radical méthoxyl au noyau benzénique tel que le 3,4-diméthoxy-benzaldéhyde-diméthylacétal. Les oligomères, les polymères et des produits résultants de l'oxydation du solvant tels que le formaldéhyde et l'acide formique n'ont pas été détectés, ce qui est en accord avec les observations de Ziogas et al. (2000).

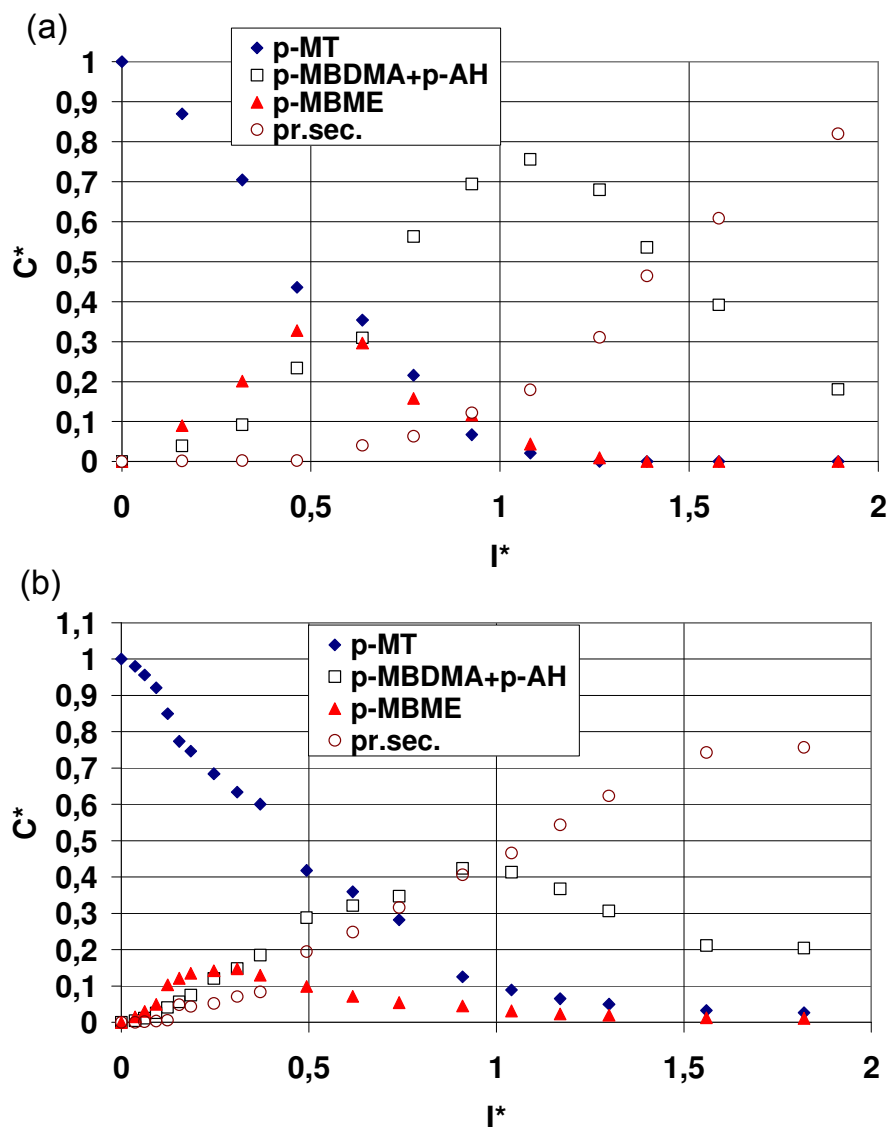


Figure 4-16: Evolution des concentrations adimensionnelles C^* des différents composés chimiques en fonction du courant adimensionnel I^* , pour une concentration initiale du réactif de 0,1 M en solution 0,1 M de KF et pour deux débits $Q_v = 0,05$ ml/min (a) ou $Q_v = 1,2$ ml/min (b).

La figure 4-17 présente l'évolution du produit intermédiaire (p-MBME) en fonction de I^* pour différents débits du liquide. Sa concentration adimensionnelle atteint un maximum compris entre 0,15 et 0,33 pour I^* entre 0,3 et 0,5. La disparition du produit intermédiaire apparaît au-delà de I^* égale à 1 (à conversion presque complète du p-MT). Plus le débit est faible, plus l'accumulation de l'éther est importante, ceci va de paire avec la formation de davantage de produits désirés (p-MBDMA+p-AH), ce qui signifie que la réaction d'oxydation du p-MT en produits clés est favorisée par les faibles débits.

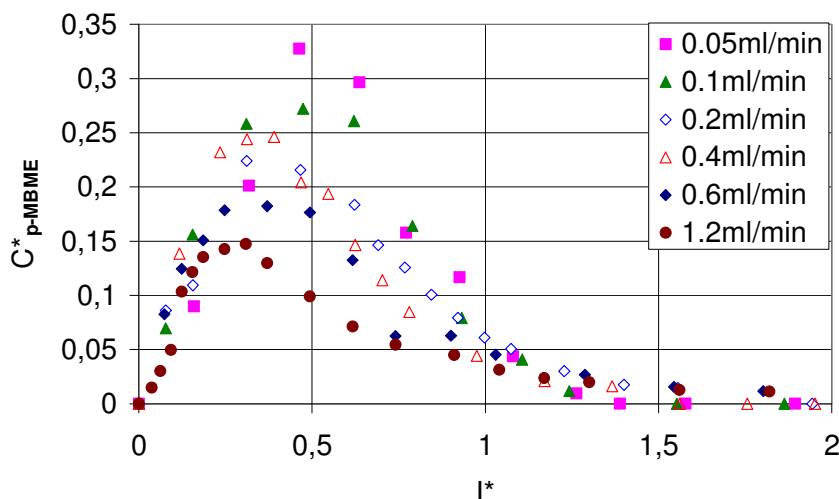


Figure 4-17: Variation de la concentration adimensionnelle du produit intermédiaire (p-MBME) en fonction du courant adimensionnel I^* , à différents débits, pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M, en milieu KF 0,1M.

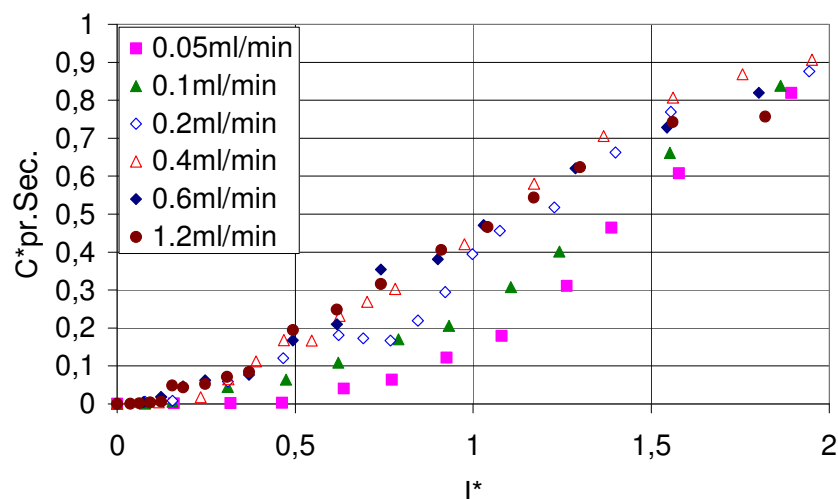


Figure 4-18: Variation des produits secondaires en fonction du courant adimensionnel I^* , à différents débits, pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M, en milieu KF 0,1M.

La figure 4-18 présente l'évolution des produits secondaires (pr.sec.) en fonction du courant adimensionnel I^* pour différents débits du liquide. La vitesse de formation des sous-produits dépend de la vitesse du liquide. Pour les forts débits, les sous-produits sont rapidement formés dès les faibles valeurs de I^* et évoluent d'une façon régulière en augmentant le courant adimensionnel. Au fur et à mesure que le débit baisse, les sous-produits apparaissent pour des courants adimensionnels plus élevés et la quantité de sous-produits formés est de plus en plus faible.

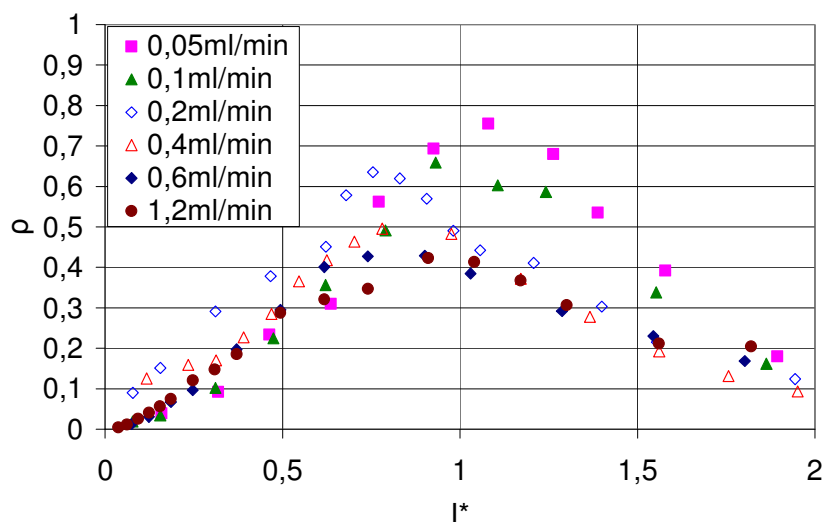


Figure 4-19: Variation du rendement chimique en fonction du courant adimensionnel I^* , à différents débits, pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M, en milieu KF 0,1M.

Une augmentation du débit du liquide nécessite un courant plus important, et par conséquence des tensions de cellule de plus en plus élevées (chutes ohmiques plus élevées). De plus, en augmentant le débit, le rendement chimique devient de plus en plus faible (figure 4-19). Pour les faibles débits, le rendement en (p-MBDMA + p-AH) est meilleur mais la productivité globale est plus faible. Pour obtenir un rendement relativement élevé et une productivité satisfaisante, on a choisi de continuer à travailler à débit de 0,2 ml/min.

- **Chute ohmique et conductivité apparente du milieu**

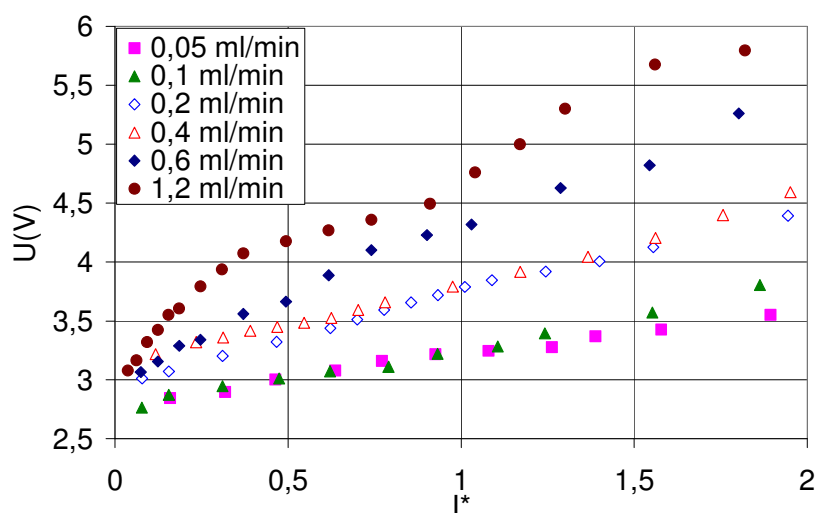


Figure 4-20: Variation de la tension de la cellule en fonction du courant adimensionnel I^* , à différents débits du liquide Q_v , pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M, en milieu KF 0,1M.

Pour une concentration en p-MT de 0,1 M et en KF de 0,1 M, nous avons mesuré la tension de la cellule au sein du microréacteur en mode court-circuité pour différents débits.

L'évolution de la tension de la cellule est reporté en fonction du courant adimensionnel I^* à la figure 4-20. La tension évolue linéairement avec I^* pour les faibles débits. A partir de 0,6 ml/min, cette variation n'est plus linéaire. La variation de la pente peut être attribuée au changement de la surtension anodique causé par l'oxydation d'autres produits que le réactif.

Vu que pour $I^* > 1$, le p-MT est totalement consommé, nous avons choisi d'exploiter nos résultats pour $I^* \leq 1$.

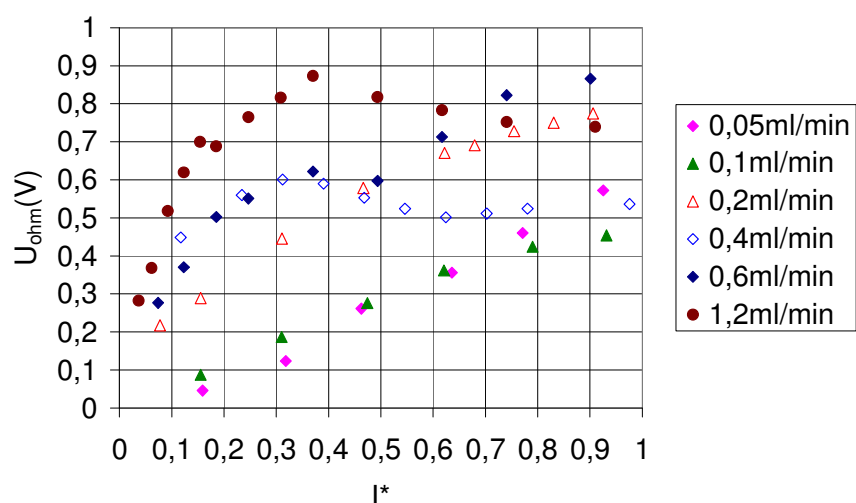


Figure 4-21: Variation de la chute ohmique en fonction du courant adimensionnel I^* à différents débits du liquide Q_v , pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M et en milieu KF 0,1M.

Comme montre la figure 4-21, la chute ohmique U_{ohm} dans l'électrolyte évolue de manière quasi-linéaire avec I^* pour les faibles débits (de 0,05 et 0,1 ml/min). En effet, le courant appliqué pour convertir le même nombre de mole de réactif est plus faible avec les faibles débits qu'avec les forts débits. Il y a donc moins de gaz qui se forme à la contre-électrode et par conséquent moins d'influence du gaz sur la chute ohmique. Pour les forts débits, plus I^* croît, plus la chute ohmique devient dépendante de la quantité d'hydrogène produite dans le réacteur. Ce qui explique la non-linéarité de la chute ohmique à forts débits et pour des courants adimensionnels I^* élevés.

Dans le cas présent, l'écoulement est biphasique. Par conséquent, la conductivité apparente du milieu κ est tout à fait différente de la conductivité du liquide κ_0 (annexe IV). La conductivité apparente est égale à :

$$\kappa = \frac{i d}{U_{ohm}} \quad (4-11)$$

La figure 4-22 présente l'évolution de la conductivité apparente du milieu κ en fonction du courant adimensionnel I^* à différents débits du liquide. Plus le débit du liquide est élevé, plus la conductivité apparente du milieu est élevée. Pour tous les débits, la conductivité apparente est très faible par rapport à la conductivité du liquide ($0,48 \text{ S m}^{-1}$ à 25°C). Ceci est dû à la présence de gaz généré à la contre-électrode. A même valeur de I^* , et bien qu'il y ait génération de plus de gaz avec un débit plus élevé, la conductivité du milieu augmente avec le débit du liquide. En effet, le dégagement du gaz se fait plus rapidement à débit du liquide plus élevé.

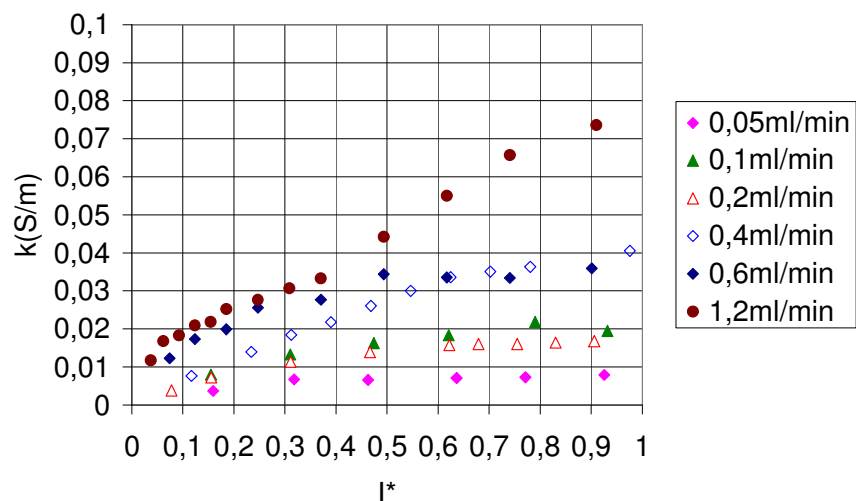


Figure 4-22: Variation de la conductivité apparente κ en fonction du courant adimensionnel I^* , à différents débits du liquide Q_v , pour une concentration initiale en réactif de $0,1\text{M}$ et en milieu $\text{KF } 0,1\text{M}$.

4.7. Influence de la concentration en électrolyte support

4.7.1. Choix de la concentration de l'électrolyte support KF

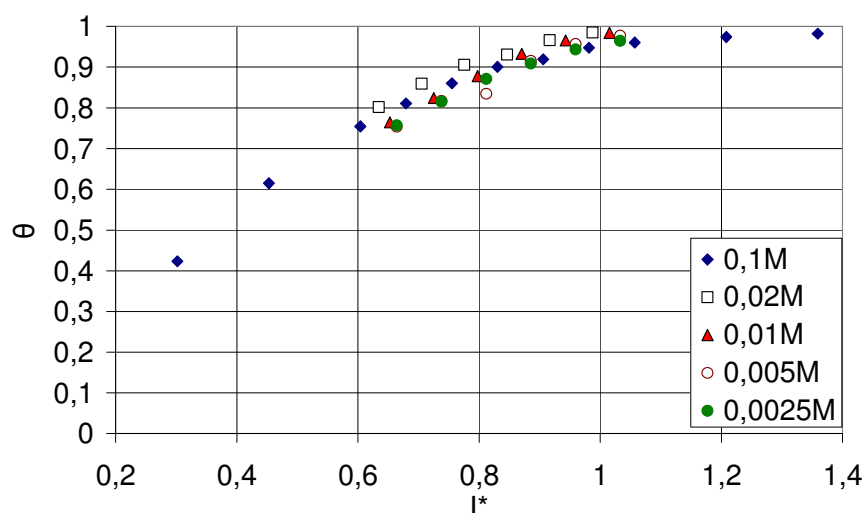


Figure 4-23: Variation de la conversion en fonction du courant adimensionnel I^* , pour une concentration initiale en $p\text{-MT}$ de $0,1\text{M}$, à un débit de $0,2 \text{ ml/min}$ et pour différentes concentrations de KF ($0,0025$, $0,005$, $0,01$, $0,02$ et $0,1 \text{ M}$).

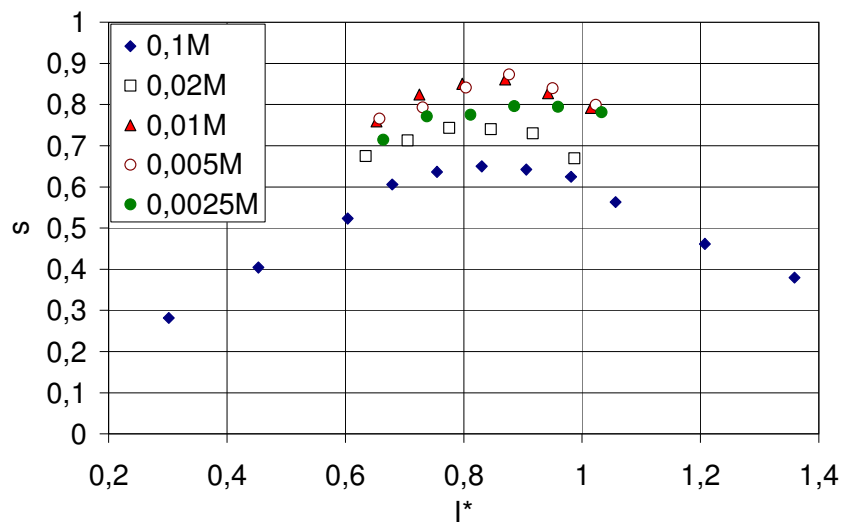


Figure 4-24: Variation de la sélectivité en fonction du courant adimensionnel I^* , pour une concentration initiale en *p*-MT de 0,1M, à un débit de 0,2 ml/min et pour différentes concentrations de KF (0,0025, 0,005, 0,01, 0,02 et 0,1 M).

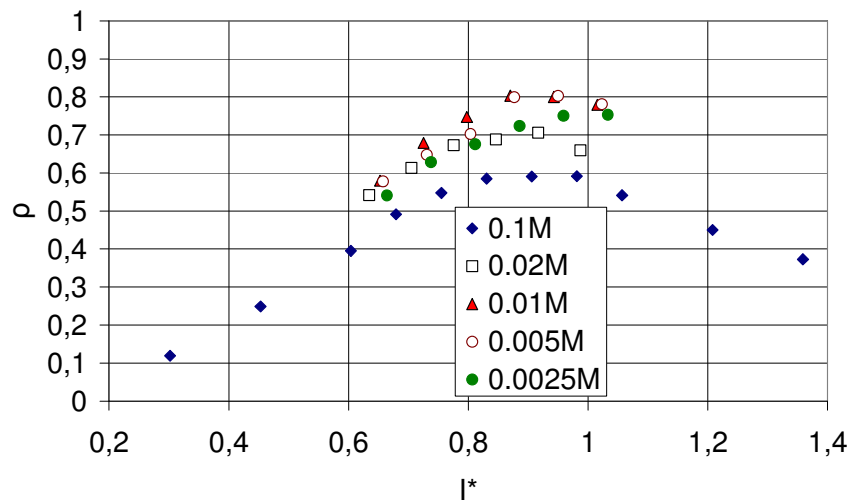


Figure 4-25: Variation du rendement chimique en fonction du courant adimensionnel I^* , pour une concentration initiale en *p*-MT de 0,1M, à un débit de 0,2 ml/min et pour différentes concentrations de KF (0,0025, 0,005, 0,01, 0,02 et 0,1 M).

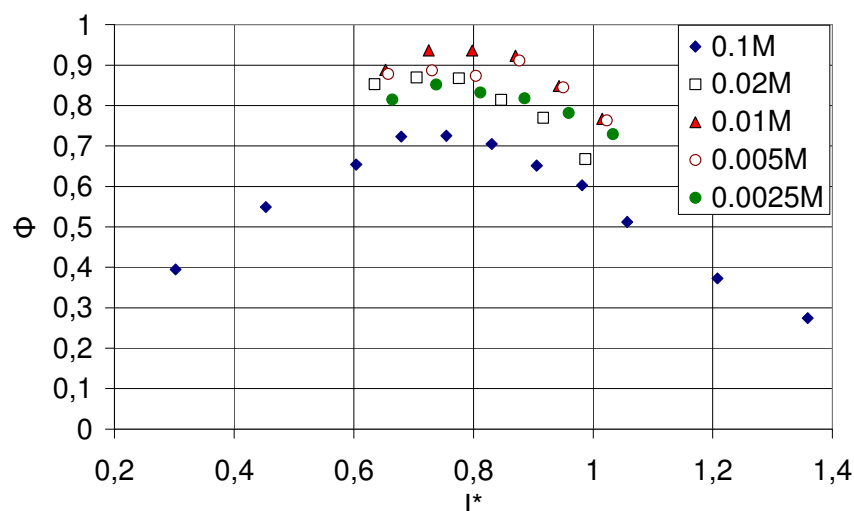


Figure 4-26: Variation du rendement faradique en fonction du courant adimensionnel I^* , pour une concentration initiale en *p*-MT de 0,1M, à un débit de 0,2 ml/min et pour différentes concentrations de KF (0,0025, 0,005, 0,01, 0,02 et 0,1 M).

L'influence de la concentration en électrolyte support a été étudiée pour une alimentation unique en courant, en court-circuitant les dix segments anodiques, et à 0,2 ml/min (débit permettant une conversion élevée et une productivité correcte du réacteur). L'appareil d'alimentation du courant est le générateur. Cinq concentrations de KF ont été étudiées : 0,0025, 0,005, 0,01, 0,02 et 0,1M. Pour chaque concentration, différents courants ont été appliqués (manipulation n°4).

Les figures 4-23, 4-24, 4-25 et 4-26 représentent respectivement l'évolution de la conversion, de la sélectivité, du rendement chimique et du rendement faradique en fonction du courant adimensionnel I^* et pour différentes concentrations de KF. La consommation du 4-méthylanisole (figure 4-23) dépend faiblement de la concentration de l'électrolyte support présent. Toutefois, la conversion présente une légère baisse avec la baisse de la concentration de KF. En revanche, la sélectivité, le rendement chimique et le rendement faradique sont fortement affectés par la concentration de l'électrolyte support KF (figures 4-24, 4-25 et 4-26).

Quelle que soit la concentration de KF, la sélectivité et le rendement chimique présentent un maximum assez net pour un courant adimensionnel compris entre 0,83 et 0,95. Le maximum du rendement faradique correspond à des valeurs de I^* comprises entre 0,7 et 0,9. La valeur des maximums est très sensible à la concentration en électrolyte support. De manière générale, plus la concentration de KF est faible, meilleures sont la sélectivité et les rendements. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des concentrations de KF de 0,005 et 0,01 M. Pour une concentration de KF encore plus faible (0,0025 M), la baisse de la sélectivité et des rendements peut être due à la chute ohmique trop importante, ce qui se traduit par un établissement plus difficile de la double couche au voisinage de l'électrode.

La présence de KF à concentration relativement élevée a une influence négative sur la sélectivité. Comme illustré sur la figure 4-27, la concentration adimensionnelle des produits secondaires, $C^*_{pr.sec.}$, décroît au fur et à mesure que la concentration de KF passe de 0,1 à 0,01M. Le fluorure de potassium favorise donc l'apparition des sous-produits.

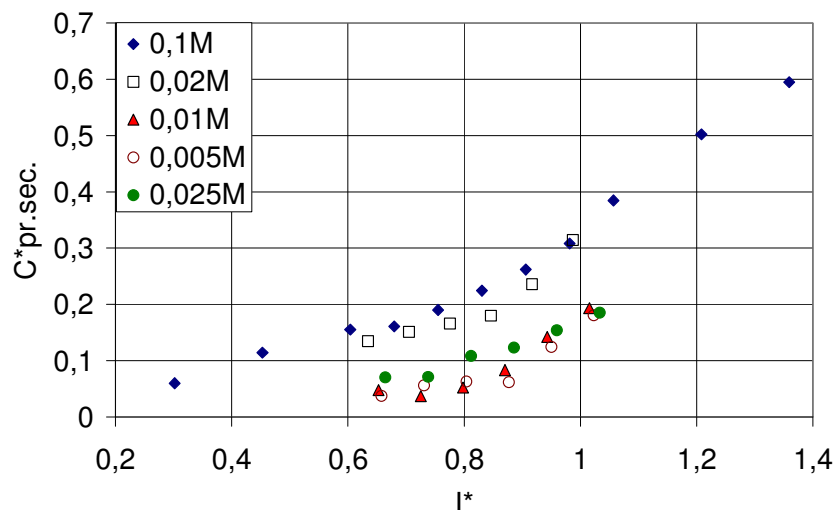


Figure 4-27: Variation de la concentration adimensionnelle en produits secondaires en fonction du courant adimensionnel I^* , pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M, pour différentes concentrations de KF et à un débit de 0,2 ml/min.

Toutefois, une très faible concentration en électrolyte support entraîne l'augmentation excessive de la chute ohmique au sein de la solution, et donc de la tension de cellule U , comme le montre la figure 4-28. Pour une concentration en KF de 0,005 M, la tension de cellule dépasse 5 V et excède de 1 V celle mesurée à 0,01M. Puisque les rendements en acétal obtenus à 0,005 M et à 0,01 M en KF sont très voisins, il est préférable de travailler à 0,01 M en KF, pour laquelle la tension de cellule est la plus basse.

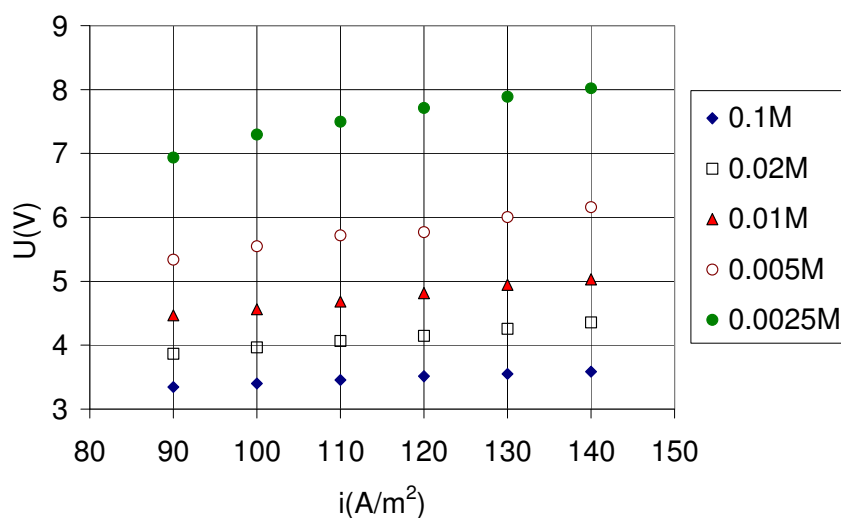


Figure 4-28: Evolution de la tension de cellule en fonction de la densité de courant, pour une concentration initiale en p-MT de 0,1 M, pour différentes concentrations de KF et à un débit de 0,2 ml/min.

- **Chute ohmique et conductivité apparente du milieu**

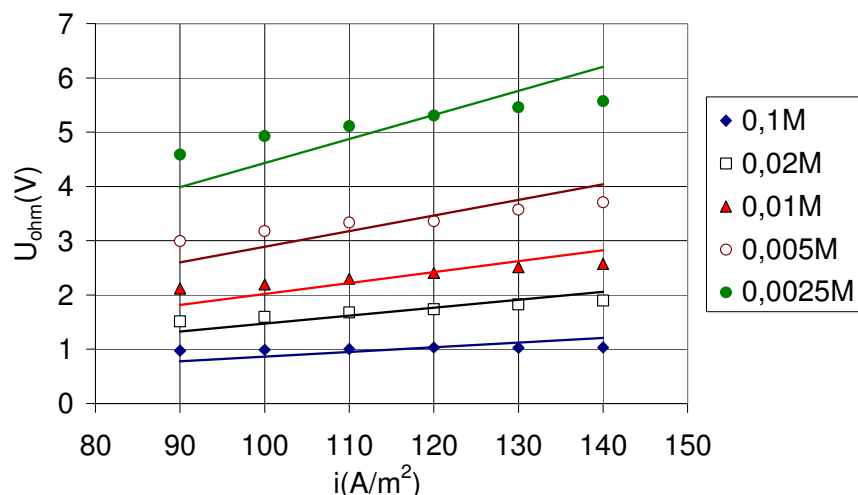


Figure 4-29: Evolution de la chute ohmique dans l'électrolyte en fonction de la densité de courant pour différentes concentrations de KF et à un débit de 0,2 ml/min.

L'évolution de la chute ohmique avec la densité de courant (correspondant à des valeurs de I^* comprises entre 0,7 et 1,1), pour différentes concentrations de KF et à 0,2 ml/min, est présentée sur la figure 4-29. Puisqu'on travaille dans un intervalle de courant relativement faible, l'évolution de la chute ohmique est linéaire. Nous pouvons alors évaluer pour chaque concentration en électrolyte support une valeur unique de d/k correspondant à la pente des droites observées sur la figure 4-29. Cette pente augmente lorsque la concentration en KF diminue, ce qui s'explique par la diminution de la conductivité de l'électrolyte allant de paire avec la diminution de la concentration en électrolyte support.

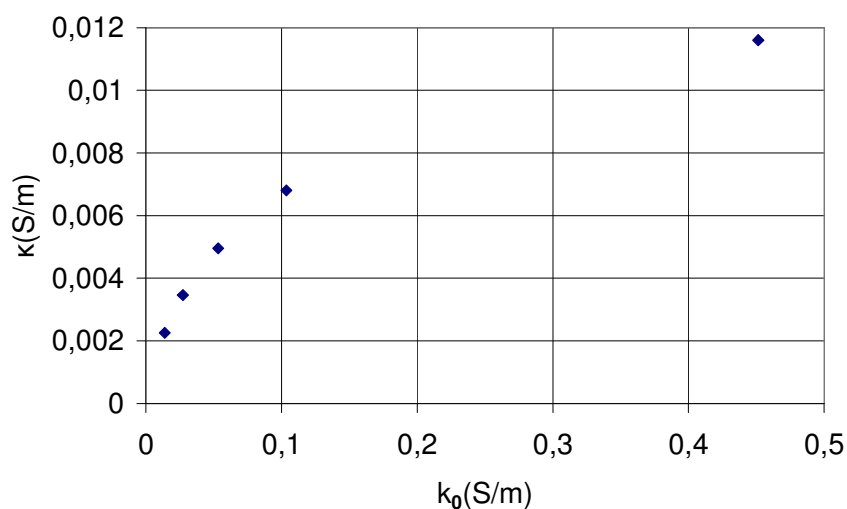


Figure 4-30: Variation de la conductivité apparente κ du milieu en fonction de la conductivité de l'électrolyte κ_0 , pour une concentration initiale en réactif de 0,1 M et un débit de 0,2 ml/min.

Néanmoins, la conductivité réelle de la solution κ déterminée expérimentalement est très faible par rapport à la conductivité de l'électrolyte κ_0 (à 25°C) pour toute concentration en KF (voir annexe 4), ce qui confirme que l'hydrogène généré à la contre électrode a un effet néfaste sur la conductivité du milieu (figure 4-30).

4.7.2. Suivi de la réaction dans l'espace

Afin de mieux comprendre l'effet de la concentration de l'électrolyte support étudié sur le déroulement de la réaction, la segmentation du réacteur était utile pour suivre le déroulement de la réaction tout au long du microréacteur dont une coupe schématique est présentée sur la figure 1-14.

Il s'agit d'alimenter séparément chaque section anodique par une même densité de courant d'une valeur de 12 mA/cm² pour différentes concentrations en électrolyte support (0,01, 0,02 et 0,1 M) et pour un débit de 0,2 ml/min (manipulation n°5). A chaque concentration en KF, dix expériences ont été réalisées en faisant varier le nombre de segments adjacents alimentés en courant. De ce fait, il était possible de suivre l'avancement de la réaction dans un réacteur à alimentation en courant uniforme. Le courant adimensionnel total I^* atteint lorsque les dix segments sont activés est de 0,93, valeur correspondant au maximum de rendement chimique en mode court-circuité.

La conversion et le rendement chimique lors des dix essais faits pour chaque concentration en électrolyte support sont présentés respectivement sur les figures 4-31 et 4-32. La conversion du réactif augmente régulièrement le long du réacteur et cela, quelle que soit la concentration de l'électrolyte support KF (figure 4-31). Le profil de conversion est faiblement affecté par la concentration en KF. Au contraire, l'électrolyte support a une influence sur le déroulement de la réaction désirée. Plus la concentration de l'électrolyte support est faible meilleur est le rendement chimique (figure 4-32), ce qui confirme les mesures présentées au paragraphe précédent. Le rendement chimique augmente régulièrement le long du réacteur quelle que soit la concentration de KF. L'influence de la concentration de l'électrolyte support sur les performances du réacteur est de plus en plus importante au fur et à mesure que la solution avance dans le réacteur, mais le rapport entre les concentrations des produits obtenu pour différentes concentrations d'électrolyte support et à différentes positions du réacteur reste relativement constant dans le réacteur. L'électrolyte support KF semble réagir uniquement avec le réactif, sans effet sensible sur les produits de la réaction. L'électrolyte support testé joue donc un double rôle : un rôle positif en permettant le transport des ions dans la solution et l'établissement de la double couche, et un rôle négatif en favorisant une réaction parallèle mettant en jeu le réactif. Bien que retenu, le fluorure de potassium n'est donc pas un électrolyte support inerte, même s'il est le « moins mauvais », comme nous l'avons montré dans le chapitre 2. Une optimisation de sa concentration était donc nécessaire pour avoir un maximum de sélectivité.

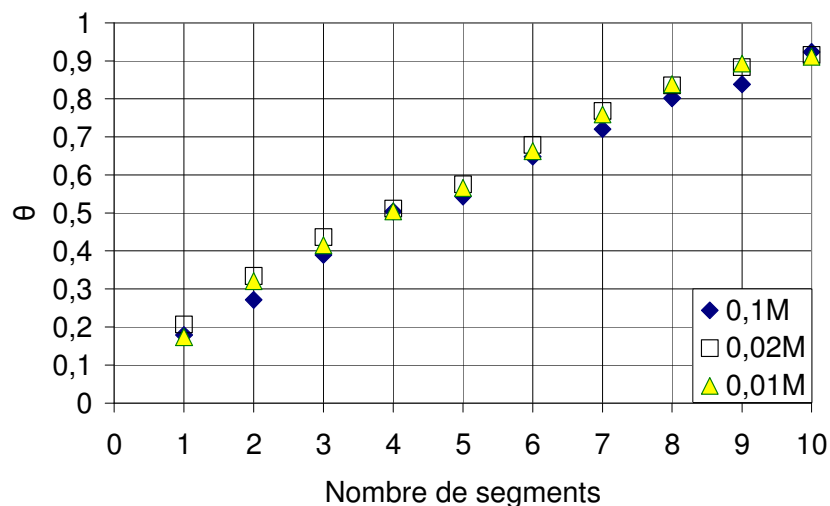


Figure 4-31: Evolution de la conversion en p-MT le long du réacteur pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M, une densité de courant uniforme $i = 12 \text{ mA/cm}^2$, différentes concentrations de KF (0,01 , 0,02 et 0,1 M) et à un débit de 0,2 ml/min.

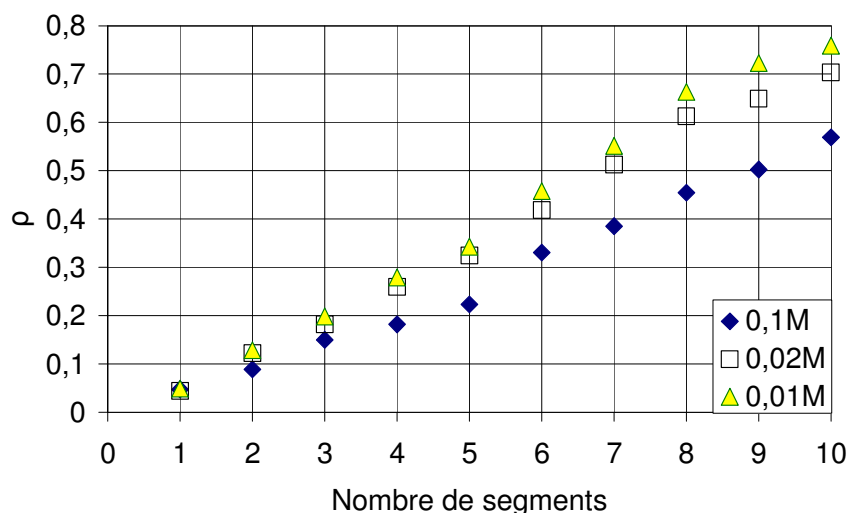


Figure 4-32: Evolution du rendement chimique le long du réacteur pour une concentration initiale en p-MT de 0,1M, une densité de courant uniforme $i = 12 \text{ mA/cm}^2$, différentes concentrations de KF (0,01 , 0,02 et 0,1 M) et à un débit de 0,2 ml/min.

4.8. Comparaison entre les mesures expérimentales et le modèle théorique

4.8.1. Cas d'une alimentation en mode court-circuité

Vu que le modèle théorique (chapitre 3) ne tient pas compte de la présence d'une réaction parallèle faisant intervenir le réactif et l'électrolyte support KF, nous avons choisi de faire la comparaison du modèle aux résultats expérimentaux faits avec la concentration optimale du fluorure de potassium correspondant à 0,01 M réalisée avec une alimentation unique et pour

un débit $Q_V = 0,2$ ml/min. En prenant comme valeur de la conductivité celle correspondant à la conductivité apparente du milieu ($\kappa = 0,005$ S/m), pour un coefficient de transfert de matière de l'ordre $1,08 \cdot 10^{-5}$ m/s (calculé à partir de l'Eq. 1-7 en prenant comme coefficient de diffusion $\mathcal{D} = 4 \cdot 10^{-10}$ m²/s et une constante cinétique $b_A = 19,47$ V⁻¹), le paramètre Π_1 est estimé à une valeur de l'ordre de 80. La figure 4-33 présente une comparaison entre les conversions expérimentales (présentées par des carrés) et celles données par le modèle (présentées par des traits) en fonction du courant adimensionnel I^* . La courbe expérimentale est proche des conversions correspondant aux faibles valeurs de Π_2 pour les faibles courants adimensionnels et se rapproche des conversions correspondant aux fortes valeurs de Π_2 au fur et à mesure que I^* augmente. Il semble que le paramètre Π_2 varie un peu avec le courant I^* . Plus le débit d'hydrogène formé à la contre-électrode est important, meilleur est le flux de transfert de matière.

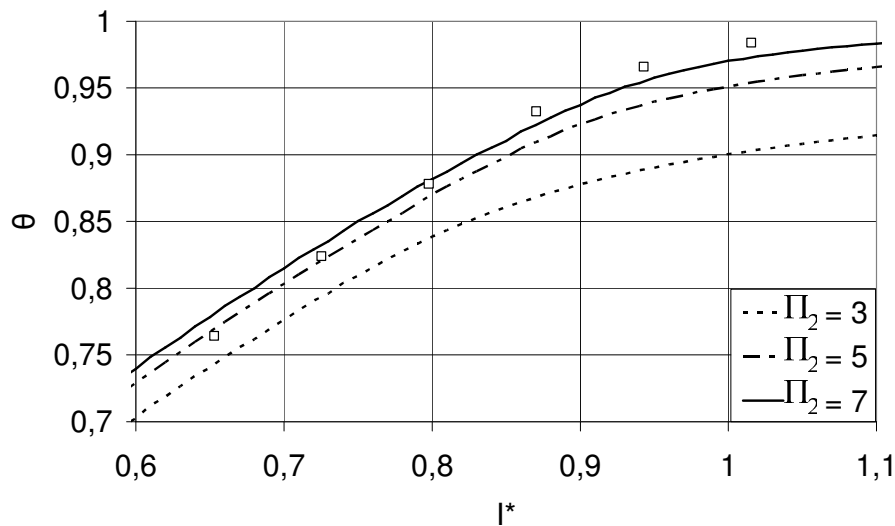


Figure 4-33: Comparaison entre les conversions à partir des mesures expérimentales (\square)- $C_{A0} = 0,1$ M, $Q_V = 0,2$ ml/min, $C_{KF} = 0,01$ M- et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1 = 80$ et pour $\Pi_2 = 3, 5$ et 7 , en fonction du courant adimensionnel I^* .

La figure 4-34 présente une comparaison entre les valeurs expérimentales (représentées par des carrés) et celles données par le modèle (présentées par des traits) de la sélectivité en fonction du courant adimensionnel I^* . Le maximum de sélectivité correspond à une valeur de Π_2 comprise entre 3 et 5. Néanmoins, la sélectivité expérimentale présente un profil plus étalé que celui correspondant au modèle. A faibles valeurs de I^* , la sélectivité expérimentale est en parfait accord avec le modèle pour les faibles valeurs de Π_2 . Plus le courant adimensionnel est élevé, plus la sélectivité expérimentale est proche des sélectivités du modèle correspondant à un NUT plus élevé.

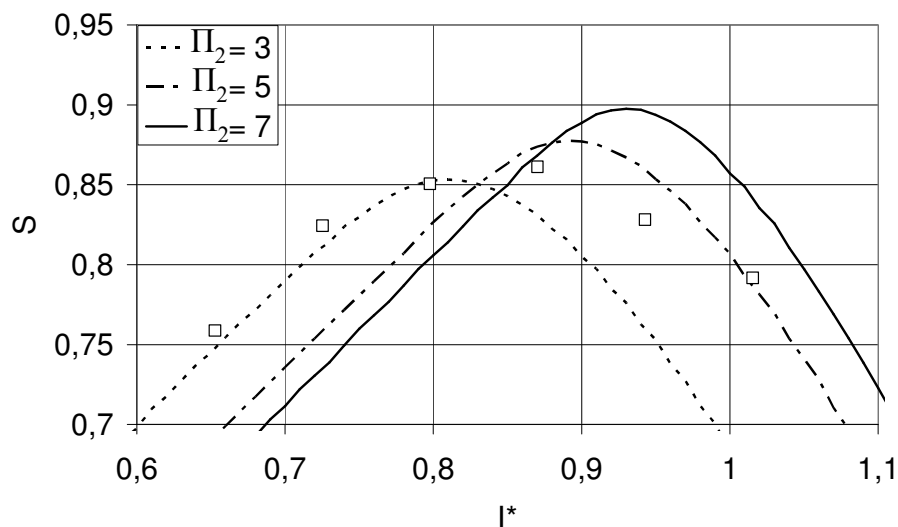


Figure 4-34: Comparaison entre les sélectivités obtenues à partir des mesures expérimentales (□)- $C_{A0}=0,1 M$, $Q_V = 0,2 \text{ ml/min}$, $C_{KF}=0,01 M$ - et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1 = 80$ et pour $\Pi_2 = 3, 5$ et 7 , en fonction du courant adimensionnel I^* .

La figure 4-35 compare l'évolution expérimentale de la concentration adimensionnelle du produit intermédiaire en fonction de I^* avec celle théorique. Les valeurs expérimentales sont au dessous de celles correspondant à $\Pi_2 = 3$.

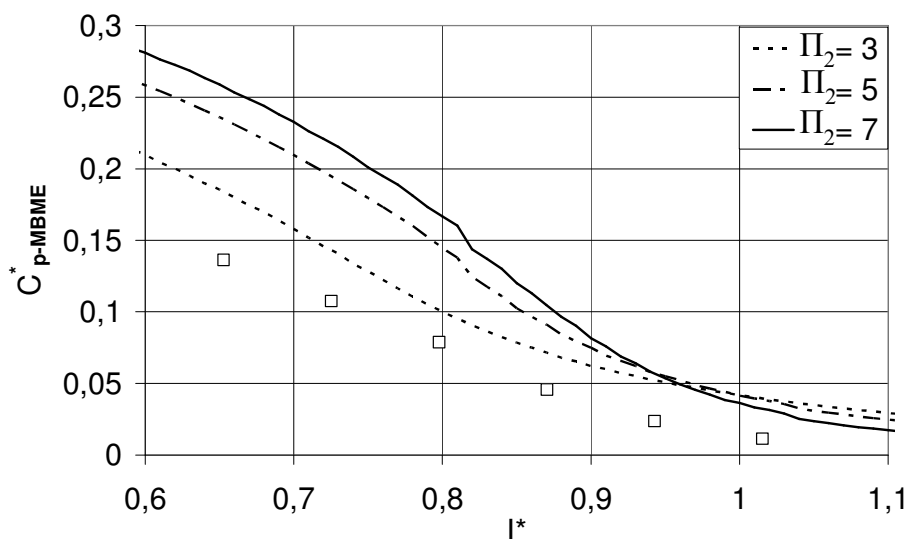


Figure 4-35: Comparaison entre les concentrations adimensionnelles du produit intermédiaire à partir des mesures expérimentales (□)- $C_{A0} = 0,1 M$, $Q_V = 0,2 \text{ ml/min}$, $C_{KF} = 0,01 M$ - et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1 = 80$ et pour $\Pi_2 = 3, 5$ et 7 , en fonction du courant adimensionnel I^* .

La figure 4-36 compare l'évolution expérimentale de la concentration adimensionnelle du produit final en fonction de I^* avec celle donnée par le modèle. A faible courant adimensionnel, les valeurs des concentrations expérimentales sont proches de celles

correspondant à des Π_2 faibles ($\Pi_2 < 3$). Au fur et à mesure que I^* croît, les concentrations expérimentales semblent davantage correspondre au cas $\Pi_2 = 5$.

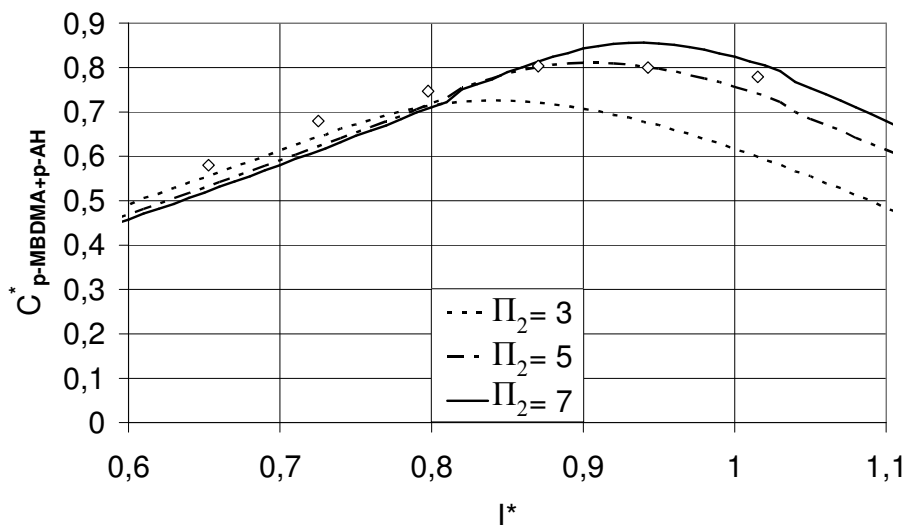


Figure 4-36: Comparaison entre les concentrations adimensionnelles du produit final à partir des mesures expérimentales (\square)- $C_{A0} = 0,1$ M, $Q_V = 0,2$ ml/min, $C_{KF} = 0,01$ M- et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1 = 80$ et pour $\Pi_2 = 3, 5$ et 7 , en fonction du courant adimensionnel I^* .

La figure 4-37 compare l'évolution expérimentale de la concentration adimensionnelle des produits secondaires en fonction de I^* avec celle donnée par le modèle. Il paraît que les sous-produits apparaissent dès les faibles valeurs de I^* , contrairement au modèle théorique. Ce qui justifie bien qu'il n'y a pas seulement des produits secondaires dus à une oxydation du produit désiré mais aussi formation de sous-produits provenant de la consommation d'une partie du réactif.

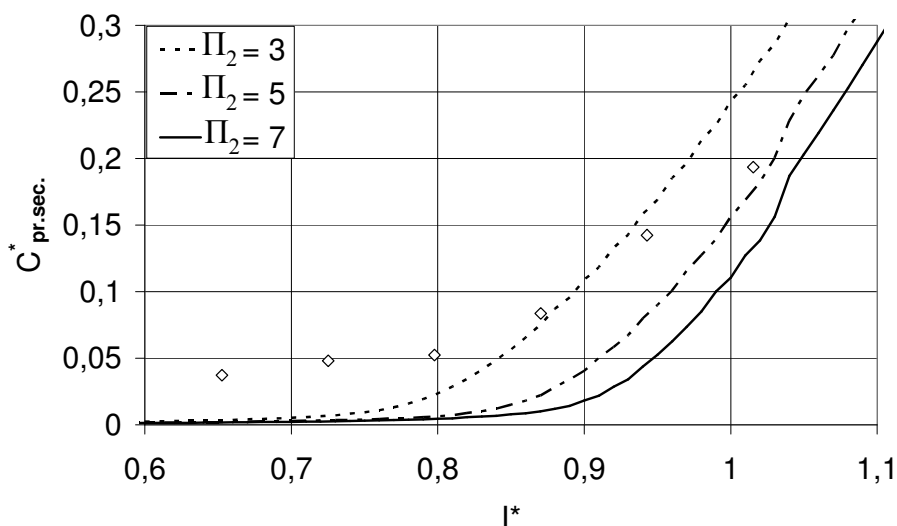


Figure 4-37: Comparaison entre les concentrations adimensionnelles des sous-produits à partir des mesures expérimentales (\square)- $C_{A0} = 0,1$ M, $Q_V = 0,2$ ml/min, $C_{KF} = 0,01$ M- et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1 = 80$ et pour $\Pi_2 = 3, 5$ et 7 , en fonction du courant adimensionnelle I^* .

Bien que le modèle soit simple, l'allure des courbes expérimentales n'est pas loin de la théorie. La différence peut être due à la présence de gaz et à l'existence de réactions parallèles négligées dans le modèle. D'une façon générale, nous avons remarqué que les performances du réacteur correspondent à des valeurs de Π_2 de plus en plus élevées pour des courants adimensionnels de plus en plus forts. Il semble donc que le transfert de matière soit meilleur quand il y a plus d'hydrogène formé à la contre électrode.

4.8.2. Cas d'une distribution uniforme du courant

Selon le modèle présenté au chapitre 3, la distribution du courant est uniforme pour des valeurs très élevées de Π_1 (voir paragraphe 3-3-3). Dans ce paragraphe, nous avons choisi de comparer nos résultats expérimentaux pour une distribution uniforme de courant (manipulation n°5) et pour une concentration d'électrolyte support de 0,01 M avec le modèle théorique à $\Pi_1 = 100$ (la plus grande valeur de Π_1 étudiée au chapitre 3) le long du réacteur et pour un courant adimensionnel total I^* de 0,93.

Les figures 4-38, 4-39, 4-40 et 4-41 présentent respectivement les évolutions expérimentales et théoriques de la concentration adimensionnelle du réactif, du p-MBME, des produits désirés (p-MBDMA + p-AH) et des sous produits le long du réacteur.

Comme pour la comparaison en mode court-circuité, l'allure de l'évolution des concentrations adimensionnelles est très voisine de celles données par le modèle. En particulier, l'accord est excellent pour la conversion en anisole (figure 4-38) et la concentration en produits désirés (figure 4-40).

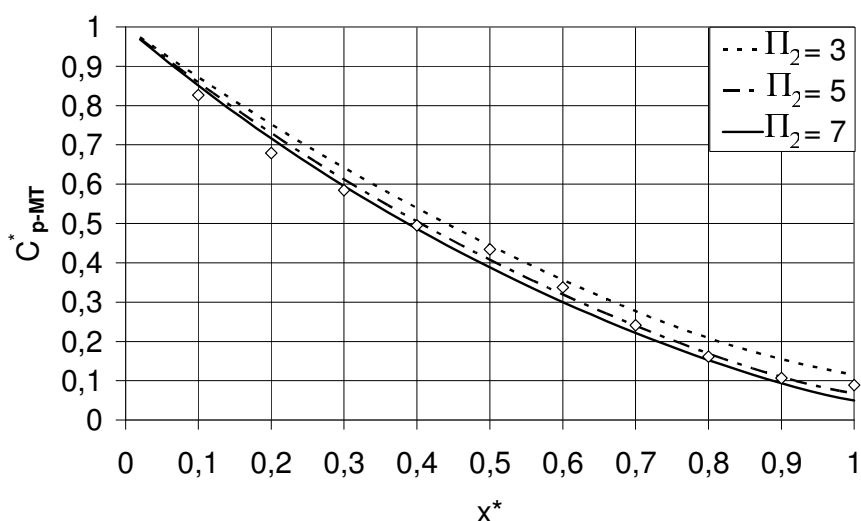


Figure 4-38: Comparaison entre les concentrations adimensionnelles du réactif à partir des mesures expérimentales (\square)- $C_{A0}=0,1$ M, $Q_V=0,2$ ml/min, $C_{KF}=0,01$ M- et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1=100$ et pour $\Pi_2=3, 5$ et 7 , le long du réacteur.

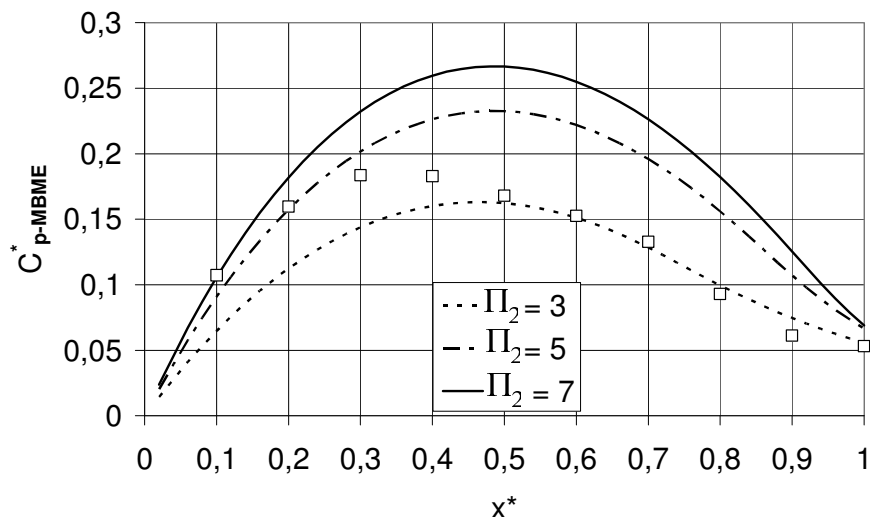


Figure 4-39: Comparaison entre les concentrations adimensionnelles du produit intermédiaire à partir des mesures expérimentales (\square)- $C_{A0} = 0,1$ M, $Q_V = 0,2$ ml/min, $C_{KF} = 0,01$ M- et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1 = 100$ et pour $\Pi_2 = 3, 5$ et 7 , le long du réacteur.

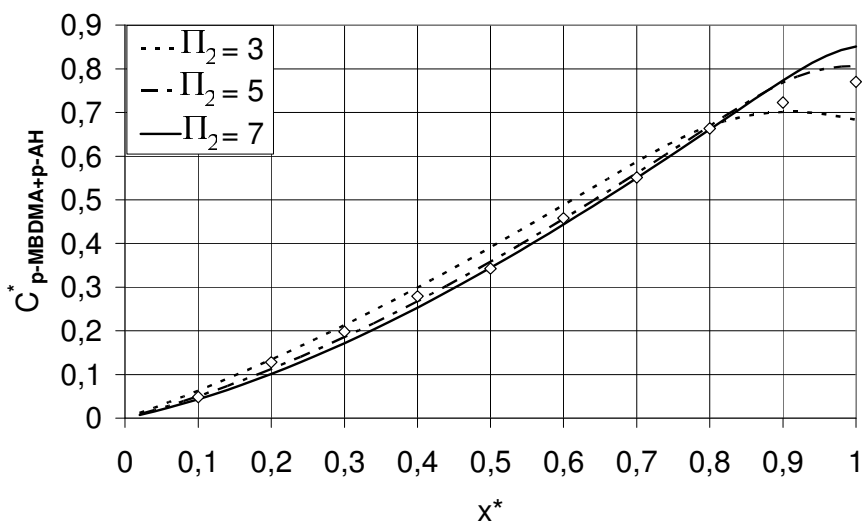


Figure 4-40: Comparaison entre les concentrations adimensionnelles du produit final à partir des mesures expérimentales (\square)- $C_{A0} = 0,1$ M, $Q_V = 0,2$ ml/min, $C_{KF} = 0,01$ M- et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1 = 100$ et pour $\Pi_2 = 3, 5$ et 7 , le long du réacteur.

Les sous-produits apparaissent dès les premières sections du réacteur, contrairement à ce que prédit le modèle (figure 4-41). Ceci semble confirmer la présence de réactions parallèles dans le réacteur.

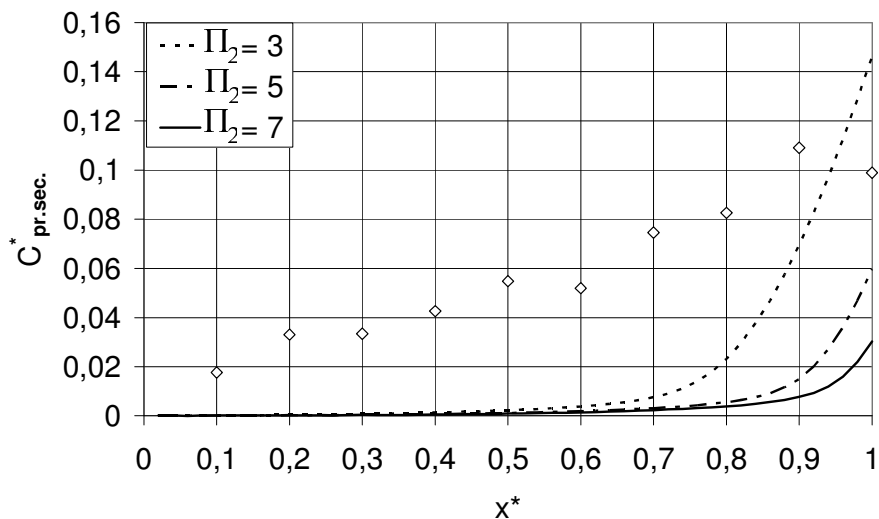


Figure 4-41: Comparaison entre les concentrations adimensionnelles des sous-produits à partir des mesures expérimentales (\square)- $C_{A0}=0,1$ M, $Q_V=0,2$ ml/min, $C_{KF}=0,01$ M- et celles obtenues à partir du modèle pour $\Pi_1=80$ et pour $\Pi_2=3, 4, 5, 7$ et 14 , le long du réacteur.

4.9. Evaluation des performances d'un réacteur à anode segmentée

4.9.1. Influence de la stratégie d'alimentation en courant

Nous allons comparer trois stratégies d'alimentation en courant (manipulation n°6):

- La première stratégie consiste à court-circuiter les anodes (notée non seg.)
- La seconde stratégie consiste à alimenter chaque anode avec un même courant, ce qui conduit à une distribution de courant uniforme (notée dist.unif)
- La troisième stratégie consiste à alimenter les différents segments par des courants différents et décroissants de l'entrée vers la sortie du réacteur (notée dist.non unif.). Le courant appliqué pour chaque segment a été déterminé à partir du modèle du réacteur électrochimique présenté dans le chapitre 3. D'après l'hypothèse développée au chapitre précédent, un réacteur segmenté à distribution de courant optimale est équivalent à un réacteur non segmenté à surtension constante (correspondant à $\Pi_1=0$): cette valeur de Π_1 est utilisée dans le calcul de la distribution de courant pour la troisième stratégie

Dans cette étude, le courant total appliqué est identique pour les trois stratégies, le débit est maintenu constant ($Q_V=0,2$ ml/min) ainsi que la concentration initiale du réactif ($C_{A0}=0,1$ M). La comparaison est faite pour deux concentrations de fluorure de potassium : 0,01 ou 0,1 M.

La figure 4-42 présente les courants moyens à imposer sur chaque segment anodique pour $\Pi_1 = 0$, pour $I^* = 1$ et pour différentes valeurs de Π_2 (4, 5, 7 et 14). C'est aux deux premiers segments que Π_2 influence le plus la distribution du courant. Pour les autres segments, les courants sont presque identiques. Pour la distribution non uniforme, nous avons choisi une distribution de courant correspondant à $\Pi_2 = 7$ (soit un coefficient de transfert de matière moyen de $2,33 \cdot 10^{-5}$ m/s).

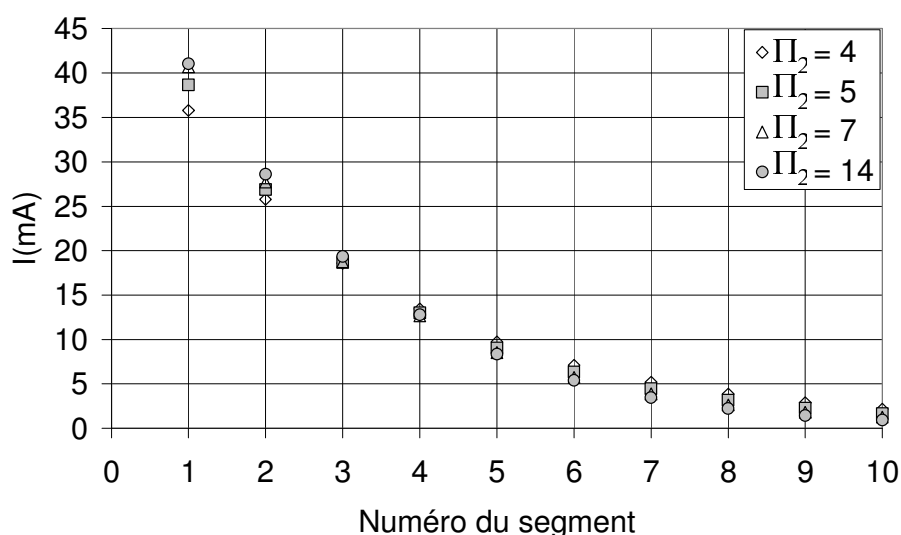


Figure 4-42: Distribution non uniforme du courant selon le modèle théorique pour $\Pi_1 = 0$, $I^* = 1$ et $\Pi_2 = 4, 5, 7$ ou 14.

Le tableau 4-4 ci-dessous présente les courants globaux appliqués ainsi que les courants locaux distribués sur chaque segment selon le modèle théorique pour $\Pi_1 = 0$ et $\Pi_2 = 7$.

Tableau 4-4: Courants totaux et courants locaux calculés à partir du modèle théorique pour $\Pi_1 = 0$ et $\Pi_2 = 7$.

$I_{\text{total}}(\text{A})$	$I_1(\text{A})$	$I_2(\text{A})$	$I_3(\text{A})$	$I_4(\text{A})$	$I_5(\text{A})$	$I_6(\text{A})$	$I_7(\text{A})$	$I_8(\text{A})$	$I_9(\text{A})$	$I_{10}(\text{A})$
0,09	0,013	0,012	0,011	0,01	0,009	0,008	0,008	0,007	0,006	0,006
0,1	0,016	0,014	0,013	0,012	0,01	0,009	0,008	0,007	0,006	0,005
0,11	0,021	0,018	0,015	0,013	0,011	0,009	0,008	0,006	0,005	0,004
0,12	0,028	0,022	0,018	0,014	0,011	0,009	0,006	0,005	0,004	0,003
0,13	0,043	0,029	0,020	0,013	0,009	0,006	0,004	0,003	0,002	0,001
0,14	0,061	0,033	0,018	0,01	0,006	0,004	0,003	0,002	0,002	0,001

Les figures 4-43 et 4-44 illustrent respectivement pour une concentration en KF de 0,1 M puis 0,01 M, l'évolution de la conversion et de la sélectivité pour les différentes stratégies d'alimentation en courant et pour une concentration initiale de réactif de 0,1 M. Vu que les

mesures obtenues pour différentes stratégies sont proches, nous avons présenté sur les figures les intervalles de confiance estimés en tenant compte de la reproductibilité des mesures.

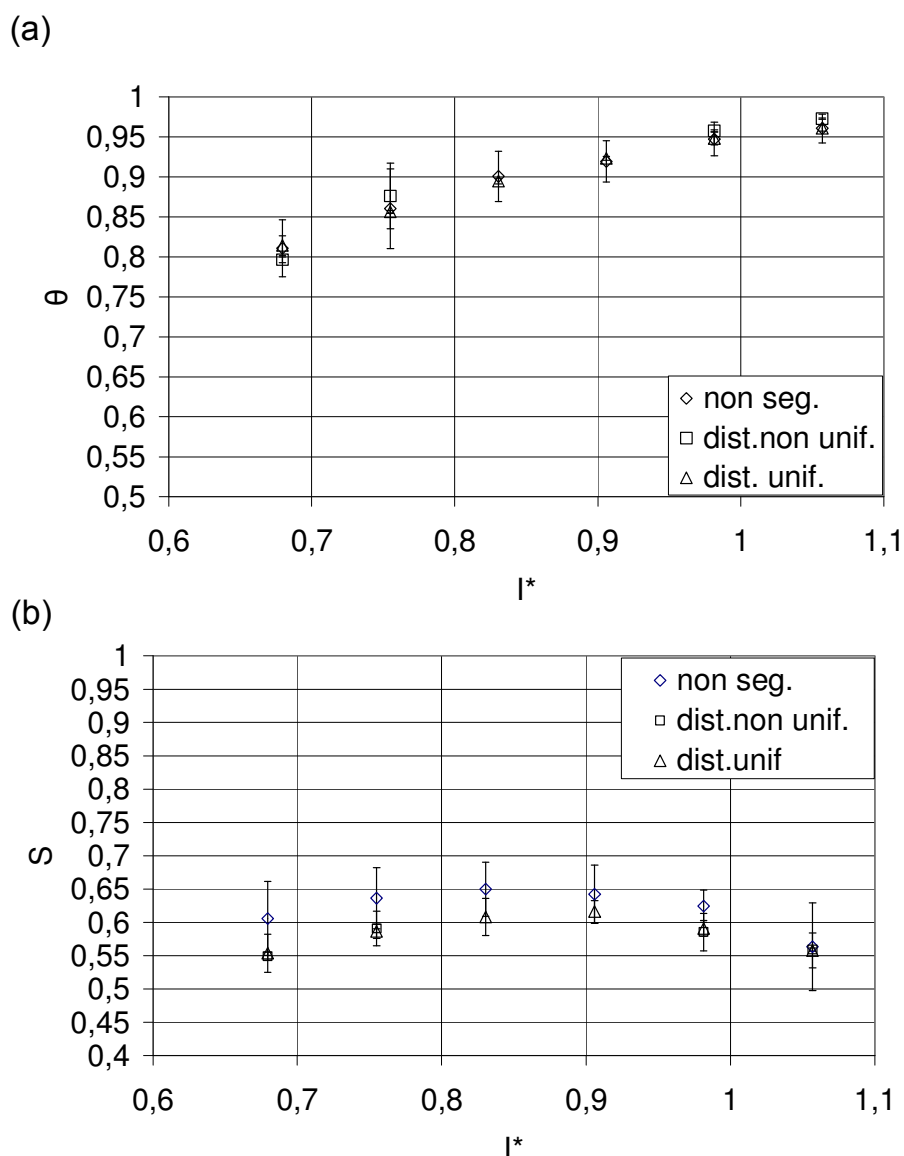


Figure 4-43: Evolution de la conversion (a) et de la sélectivité (b) en fonction de I^* pour différentes stratégies d'alimentation, une concentration initiale en p-MT de 0,1M, une concentration en électrolyte support KF de 0,1M et un débit de 0,2 ml/min.

Pour une concentration en KF de 0,1 M (figure 4-43(a)), la conversion de p-MT est la même quelle que soit la stratégie. Pour une concentration en KF de 0,01M (figure 4-44(a)), la conversion est la même en mode non segmenté et en mode distribution non uniforme et elle est plus faible en mode segmenté uniforme.

Pour la sélectivité (figure 4-43(b) et (figure 4-44(b))), et quelle que soit la concentration en électrolyte support, elle paraît meilleure en mode non segmenté.

Le modèle théorique ne tient pas compte de la réaction parallèle due à la présence de l'électrolyte support qui réagit avec le p-MT. De plus, un paramètre $\Pi_2 = 7$ n'est qu'une estimation et une valeur de Π_2 plus faible peut changer d'une façon significative la distribution du courant. De plus, comme on a vu lors de la comparaison des résultats expérimentaux au modèle, une augmentation du courant change le paramètre Π_2 (et par conséquent le coefficient de transfert de matière), ce qui rend le choix de la distribution selon le modèle à paramètre Π_2 fixe un peu éloigné de la réalité.

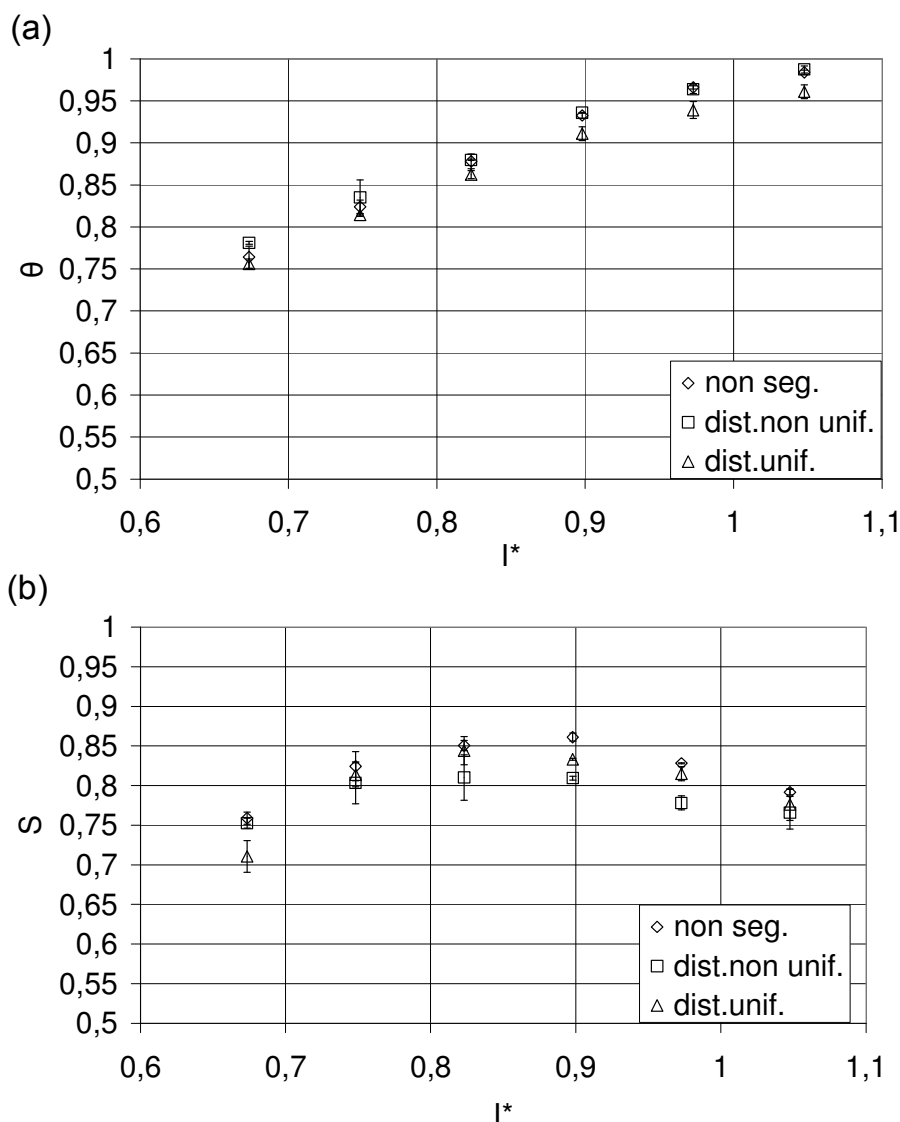


Figure 4-44: Evolution de la conversion (a) et de la sélectivité (b) en fonction de I^* pour différentes stratégies d'alimentation, une concentration initiale en p-MT de 0,1 M, une concentration en électrolyte support KF de 0,01M et un débit de 0,2 ml/min.

4.9.2. Etude de la stratégie d'alimentation: segment par segment

Il est difficile d'améliorer la productivité en se basant sur le modèle théorique élaboré au chapitre 3 car il ne tient pas compte de la réaction parallèle qui fait intervenir l'électrolyte

support. L'amélioration du modèle semble difficile en l'absence de toute donnée sur la réaction de KF avec le réactif. Nous avons cherché, à l'aide d'un protocole expérimental, de déterminer le courant optimal à imposer sur chaque segment. L'idée consiste à optimiser le courant sur chaque segment anodique de façon à avoir un meilleur rendement chimique. Cette stratégie est répétée en passant d'un segment à un autre tout en imposant les courants optimaux sur les segments qui le précèdent (manipulation n°7). Cette opération est réalisée autant de fois que le rendement chimique est meilleur.

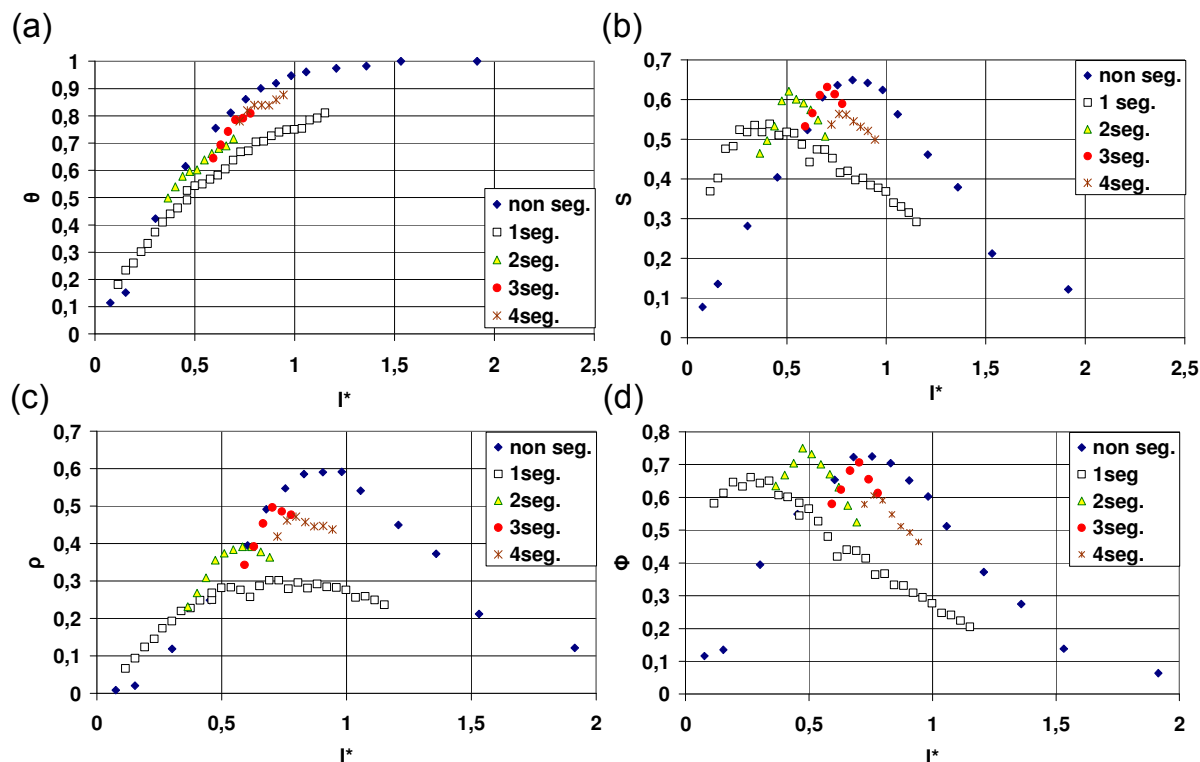


Figure 4-45: Evolution de la conversion (a), de la sélectivité (b), du rendement chimique (c) et du rendement faradique (d) en fonction de I^* selon la stratégie d'alimentation segment par segment à un débit de 0,2 ml/min, une concentration en électrolyte support KF de 0,1M et une concentration initiale en p-MT de 0,1M.

Pour ces essais, le débit du liquide est fixé à 0,2 ml/min. Comme la résistance ohmique au niveau d'un segment est élevée en travaillant en mode segmenté, il était impossible de travailler à la concentration optimale en KF correspondante à 0,01 M ou même à une concentration de 0,02 M. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler à une concentration de 0,1 M en KF (valeur maximale testée aux études précédentes).

La figure 4-45 présente l'évolution de la conversion, de la sélectivité, du rendement chimique et du rendement faradique en fonction du courant adimensionnel total I^* , en mode non segmenté et en travaillant respectivement sur un seul, deux, trois ou quatre segments dans les conditions optimales de courant imposé sur chaque segment.

En imposant un courant uniquement sur le premier segment entre 0,015 et 0,15 A, nous constatons que la sélectivité et les deux rendements chimique et faradique croissent régulièrement, tendent vers un maximum puis décroissent. Le maximum est atteint pour un courant de 0,045 A. La conversion est inférieure à celle correspondant au mode non segmenté.

En fixant le courant au premier segment à 0,0045 A, nous avons imposé sur le deuxième segment un courant entre 0,005 et 0,05 A. La conversion est supérieure à celle correspondant à un seul segment anodique de travail. La sélectivité et les deux rendements atteignent un maximum supérieur à celui avec un seul segment de travail. Le maximum est atteint pour un courant de 0,025 A au deuxième segment.

En fixant le courant au premier segment à 0,045 A et au deuxième segment à 0,025 A, nous avons imposé sur le troisième segment un courant entre 0,005 et 0,035 A. La conversion est supérieure à celle correspondant à deux segments anodiques de travail. La sélectivité et les deux rendements atteignent un maximum supérieur. Le maximum est atteint pour un courant de 0,025 A au troisième segment.

En fixant le courant au premier segment à 0,045 A, au deuxième segment à 0,025 A et au troisième segment à 0,025 A, nous avons imposé sur le troisième segment un courant entre 0,005 et 0,035 A. La conversion est supérieure à celle correspondant à trois segments anodiques de travail. Par contre, le maximum de sélectivité et des deux rendements baissent. Le maximum est atteint pour un courant de 0,015 A au quatrième segment.

Le tableau 4-5 récapitule les courants optimaux imposés sur chaque segment pour avoir une meilleure productivité.

Tableau 4-5: Courant optimal imposé sur chaque segment anodique pour obtenir un maximum de rendement.

Nombre de segments anodiques de travail	I_1 (A)	I_2 (A)	I_3 (A)	I_4 (A)
1 segment	0,045			
2 segments	0,045	0,025		
3 segments	0,045	0,025	0,025	
4 segments	0,045	0,025	0,025	0,015

Le tableau 4-6 illustre le courant adimensionnel total I^* , la conversion, le rendement chimique et le rendement faradique obtenus dans les conditions optimales pour différents segments anodiques de travail.

Tableau 4-6 : Courant adimensionnel I^* , conversion, sélectivité, rendement en courant et rendement faradique optimaux pour différents segments anodiques de travail.

Nombre de segments anodiques de travail	I^*	θ	S	ρ	Φ
1 segment	0,34	0,41	0,54	0,22	0,65
2 segments	0,51	0,60	0,62	0,37	0,73
3 segments	0,7	0,79	0,63	0,50	0,71
4 segments	0,8	0,84	0,56	0,47	0,59

Avec cette stratégie de contrôle local de courant, il est possible d'atteindre un maximum de sélectivité à 63% pour une conversion de 79% à un courant adimensionnel I^* de 0,7 et pour seulement trois segments anodiques de travail. Au-delà de trois segments, les performances sont inférieures.

Le rendement chimique est 9% inférieur à celui obtenu en mode non segmenté qui nous permet d'atteindre une conversion meilleure de 11%.

4.10. Conclusion

Cette étude a permis de démontrer la faisabilité de la méthylation anodique du 4-méthylanisole dans un réacteur microstructuré fonctionnant sans recyclage et travaillant à forte conversion. Un faible espacement anode-cathode permet de diminuer la résistance ohmique au sein de la solution, ce qui permet de réduire la quantité d'électrolyte support dans la solution, et donc de simplifier l'étape de séparation en aval de la cellule. Par ailleurs, l'électrolyte support étudié KF a une certaine incidence sur le déroulement de la conversion de p-MT, et la réduction de la concentration de l'électrolyte support à 0,01 M a permis d'accroître sensiblement la sélectivité, tout en maintenant la chute ohmique à un niveau raisonnable. Pour mieux comprendre l'influence de l'électrolyte support sur le déroulement de la réaction, et grâce à la segmentation de l'électrode de travail, nous avons pu suivre la réaction dans l'espace. Les résultats expérimentaux ont permis de conclure que l'électrolyte support intervient dans une réaction parallèle et qu'il réagit avec le réactif, sans effet sensible sur les produits de la réaction.

Pour un débit optimal de 0,2 ml/min et en appliquant un courant égal à 85% du courant théorique nécessaire à convertir totalement l'anisole, la sélectivité atteint 86% (pour une conversion de 95%), alors qu'elle n'est que de 68% dans le procédé BASF (Küpper et al. 2003). La microstructuration a ainsi permis l'intensification du procédé par l'obtention d'un taux de conversion élevé et d'une bonne sélectivité. La production se fait en mode continu sans recyclage, contrairement au procédé industriel.

Par la suite, nous avons cherché à évaluer les performances du contrôle local du courant en comparant les résultats à ceux en mode court-circuité. Bien qu'on s'attende à ce que la distribution uniforme soit moins performante que le mode non segmenté, la distribution suivant le modèle théorique n'a pas amélioré la productivité du réacteur.

Malheureusement, la distribution de courant calculée selon le modèle théorique ne présente pas la distribution optimale à une meilleure productivité. En effet, le modèle est établi pour un écoulement monophasique et non biphasique, et la présence de gaz peut provoquer la variation locale du coefficient du transfert de matière, ce qui rend l'estimation du paramètre Π_2 difficile. Malgré la complexité du modèle, il est plus simple que la réalité puisqu'il ne tient pas compte de la réaction parallèle du réactif qui fait intervenir KF et, dans l'absence de toute donnée sur la réaction parallèle, il nous a été impossible de concevoir un meilleur modèle.

Néanmoins, comme on a vu lors de la comparaison entre nos résultats expérimentaux et le modèle, l'allure des courbes expérimentales (conversion, sélectivité et concentrations) n'est pas loin de celle donnée par le modèle à $\Pi_1 = 80$.

La stratégie d'alimentation segment par segment ne nous a pas permis d'améliorer la productivité de la réaction souhaitée.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Aujourd'hui, les microréacteurs sont devenus des outils scientifiques à part entière, et permettent de relever les défis du développement industriel. La synthèse électro-organique est un secteur dans lequel les dispositifs microstructurés sont particulièrement prometteurs.

La présente étude a pour objectif de mettre au point une méthodologie d'étude des procédés microstructurés et à contrôle local de courant pour l'amélioration de la productivité et de la sélectivité d'un procédé d'électrosynthèse organique. De manière plus précise, il s'agit de quantifier l'amélioration des performances apportées par la microstructuration et le sectionnement de l'électrode de travail lors de l'électrosynthèse organique. Un article théorique [Rode et al. 2004] antérieur à ces travaux avait montré que l'utilisation d'un microréacteur à électrode segmentée était bénéfique pour l'amélioration de la productivité d'un procédé d'électrosynthèse organique mettant en jeu la formation de produits secondaires par des réactions consécutives ou parallèles. La mise en œuvre de ce microréacteur nécessitait, dans un premier temps, le choix et l'étude d'une réaction modèle appropriée.

Après une étude bibliographique sur les avancées technologiques dans les procédés électrochimiques et la microstructuration, le choix de la réaction modèle s'est porté sur l'oxydation directe du 4-méthoxy-toluène (4-méthylanisole) en acétal (ou anisaldéhyde) correspondant en milieu méthanol. Nous avons caractérisé la cinétique de cette réaction électrochimique par voltammétrie linéaire à la surface d'un disque tournant et des essais d'oxydation préparative ont permis d'évaluer l'influence de la nature de l'électrode de travail et de l'électrolyte support sur les rendements et la sélectivité. Les variations expérimentales du courant d'oxydation sur disque tournant de graphite et de carbone vitreux avec le potentiel ont permis de représenter la cinétique de chacune des réactions en série (toluène → éther → acétal → ester) par une loi de Tafel couplée à une limitation diffusionnelle partielle. Les constantes cinétiques et les coefficients de diffusion ont été déterminés pour différents matériaux d'électrodes et électrolytes supports. Les essais de préparation d'acétal dans un réacteur discontinu et l'observation des matériaux d'électrode nous ont conduit à opter pour l'utilisation du carbone vitreux comme matériau d'électrode de travail pour le microréacteur.

Un nouveau modèle théorique incluant les cinétiques des principales réactions dans un réacteur électrochimique non segmenté à haute conversion a permis d'étudier les performances du réacteur en fonction de trois paramètres opératoires Π_1 , Π_2 et I^* . Les meilleurs rendements sont obtenus pour des faibles valeurs de Π_1 , de fortes valeurs de Π_2 et une valeur de I^* proche de 1. Suite à cette étude, le réacteur segmenté à courants locaux distribués d'une façon optimale apparaît comme un cas particulier d'un réacteur non segmenté correspondant à Π_1 nulle.

Cette première étape nous a permis d'aborder la conception, la réalisation et la validation d'un réacteur microstructuré continu et sans recirculation de la solution (single-pass) destiné à l'électrosynthèse organique. Il s'agit d'un microréacteur à très faible distance inter-électrode

(100 μm), permettant de faibles chutes ohmiques, même avec des milieux électrolytiques organiques de conductivité modeste, et d'uniformiser l'intensité des transferts de matière. L'anode est constituée de 10 segments anodiques en carbone vitreux identiques de 1 cm^2 de surface. La cathode, placée face à l'anode, est en acier inoxydable. Des connections électriques appropriées permettent de faire varier le nombre de sections dans l'électrode de travail. Ce réacteur a été conçu de manière à obtenir une haute conversion du substrat en fonctionnement continu et sans recyclage, et l'objectif à atteindre est une sélectivité maximale, en jouant notamment sur la distribution de courant imposé à chaque élément de l'anode (stratégie d'alimentation électrique). Le réacteur a été construit par l'Institut de Microtechniques de Mayence (IMM).

Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser conversion et sélectivité sans segmentation de l'anode, chaque élément étant relié au même potentiel, en jouant sur la nature et la concentration d'électrolyte support, les débits et les courants appliqués. Les premiers essais réalisés dans le microréacteur avec une concentration d'entrée en 4-méthoxy-toluène de 0,01M ont montré que la sélectivité en acétal passait de 45% à 56% en remplaçant le perchlorate de sodium par du fluorure de potassium à 0,1M. De plus, afin d'augmenter la productivité du réacteur et de s'approcher des conditions industrielles, la concentration du réactif a été augmentée à 0,1M –Il ne nous a pas été possible de travailler en milieu plus concentré à cause de l'échauffement excessif de la solution par effet Joule sans échangeur de chaleur. L'électrolyte support a une certaine incidence sur le déroulement de la réaction et abaisser la concentration de l'électrolyte support KF à 0,01M a permis d'accroître sensiblement la sélectivité, tout en maintenant la chute ohmique à un niveau raisonnable. Pour un débit optimal de 0,2 ml/min et en appliquant un courant égal à 85% du courant théorique nécessaire à convertir totalement l'anisole, la sélectivité atteint 86% (pour une conversion de 95%), alors qu'elle n'est que de 68% dans le procédé BASF (Küpper et al. 2003). De plus, la faible quantité d'électrolyte support simplifie l'étape de séparation en aval de la cellule pour la récupération d'acétal ou d'aldéhyde.

Une comparaison entre le modèle théorique à $\Pi_1 = 80$ et nos résultats expérimentaux a montré que l'allure des courbes théoriques n'est pas loin de celle expérimentale.

Par ailleurs, trois stratégies de distribution de courant à l'anode ont été appliquées : l'une d'entre elles résulte de l'utilisation du modèle (décrit au chapitre 3) pour $\Pi_1 = 0$ et $\Pi_2 = 7$, prenant en compte les phénomènes de transferts et d'écoulement ainsi que les cinétiques des différentes réactions électrochimiques étudiées au chapitre 2, l'autre consiste à une distribution uniforme du courant et la dernière consiste à une optimisation expérimentale du courant à imposer sur chaque segment. La comparaison des différentes modes électriques fait l'objet d'une discussion. Pour la réaction choisie, et probablement en raison des excellentes performances du réacteur avec anode non-segmentée et de la simplicité du modèle vis-à-vis de la réalité, la distribution contrôlée de courant à l'anode ne permet pas d'amélioration de la productivité.

L'investissement d'une unité pilote optimale pour l'électrosynthèse du p-MT, représentant une continuité du travail de thèse, est envisagée dans le cadre du projet IMPULSE (Task 2.3) en collaboration avec IMM. Il s'agit de deux microréacteurs à électrodes de travail en carbone vitreux, non segmentées qui peuvent fonctionner en série ou en parallèle, avec un espace inter-électrodes de 80 μm et équipé d'échangeurs de chaleur rendant possible le contrôle de la température du réacteur, et par conséquent la possibilité de travailler à des concentrations en réactif plus élevées. Ces réacteurs seront conçus de façon à pouvoir travailler à des pressions relativement élevées. La forte pression permet de diminuer fortement le débit volumique d'hydrogène dégagé à la cathode, ce qui pourrait permettre l'augmentation de la conductivité apparente du milieu.

D'autres perspectives sont également envisageables :

- **Utilisation des solvants ioniques**

Les solvants ioniques s'avèrent être des milieux électrolytiques adaptés à l'électrosynthèse [Mellah et al. 2003] et notamment l'oxydation anodique des composés aromatiques, et ils pourraient remplacer les solvants conventionnels [Mellah et al. 2005]. En fait, ils présentent l'avantage de remplacer les électrolytes supports dans la solution organique permettant l'amélioration de la conductivité du milieu. La recherche de l'utilisation des solvants ioniques à l'oxydation directe du p-MT, et en particulier dans le microréacteur est donc d'un grand intérêt. Dans le cadre du projet IMPULSE (Task 2.3), nos collègues tchèques (Institute of Chemical Technology), sont actuellement en train d'étudier cette voie.

- **Electrolyse à impulsion dans le cas de l'inhibition de l'électrode**

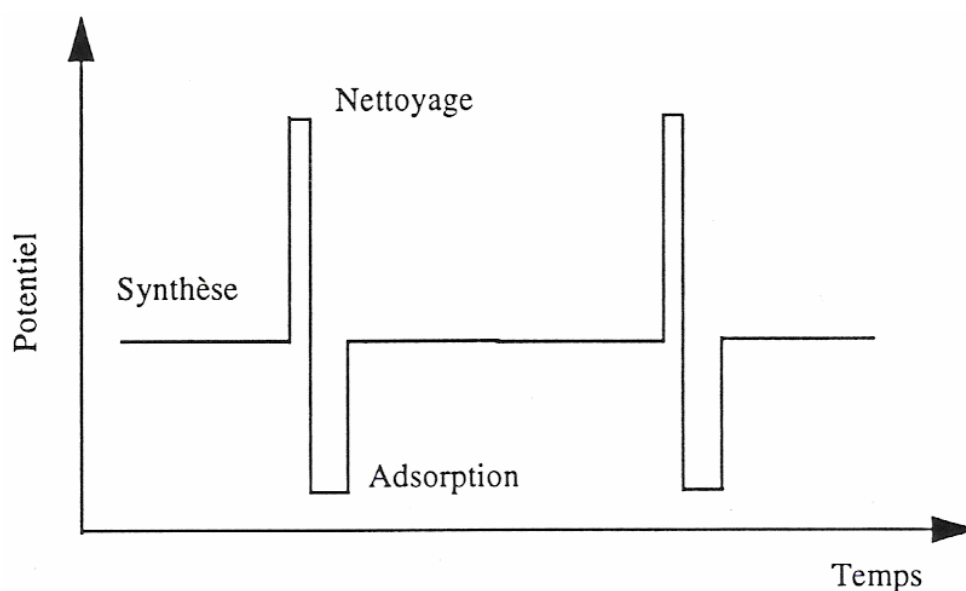


Figure 1 : Séquence de potentiels incluant une étape de nettoyage et une étape de régénération pour l'oxydation de l'acétaldéhyde [Hitmi et al. 1994].

Quelques systèmes électro-organiques présentent une forte inhibition réactionnelle de par l'adsorption des produits secondaires. Un exemple est l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde qui, conduite avec un catalyseur en platine, possède une sélectivité supérieure à 98 %. Le passage au pilote industriel est freiné par l'importante désactivation du catalyseur par l'adsorption de monoxyde de carbone, espèce indésirable formée par des réactions secondaires. Ce type de désactivation, souvent rencontrée en électrosynthèse, peut être évité par l'application de courants pulsés périodiques de courte durée [Beden et al. 1992, Hitmi et al. 1994].

La technique, présentée sur la figure 1, consiste à appliquer pendant un temps très court un potentiel anodique pour oxyder les espèces bloquant la surface du catalyseur, puis un potentiel cathodique pour favoriser l'adsorption du composé à transformer, avant la phase de synthèse plus longue et au potentiel de travail souhaité. L'utilisation de la pulsation de potentiel détaillée ci-dessous à une fréquence de 0,1 Hz a permis d'effectuer la synthèse préparative dans une cellule à électrode plane [Hitmi et al. 1994].

L'utilisation du microréacteur segmenté, en régime de courant pulsé, pourrait être un développement intéressant pour ce prototype [Matlosz 1995]. En effet, l'électrode segmentée offre la possibilité du "nettoyage" avec la production continue du produit. Le principe de la technique consiste à imposer une distribution de densité de courant uniforme ou non le long du réacteur et à nettoyer périodiquement et successivement chaque segment de l'électrode en surimposant un échelon de courant pendant un temps très court permettant d'oxyder les espèces bloquant la surface et de permettre ainsi sa réactivation, comme montre la figure 2. L'amélioration des performances pour une électrode dans une telle configuration compense les frais d'investissement ainsi que les coûts d'énergie électrique supplémentaires.

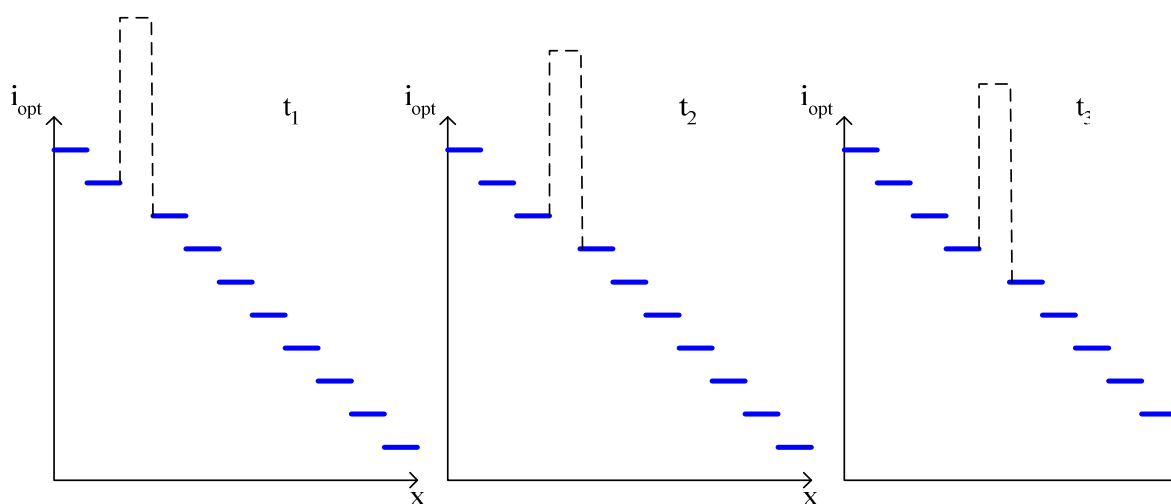


Figure 2 : Technique de réactivation de la surface par désorption de produits secondaires par courant pulsé sur une électrode segmentée

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

Abraham, M., W.Ehrfeld, V.Hessel, K.P.Kämper, M.Lacher, and A.Picard, *Microsystem technology: between research and industrial application*. Microelectronic Engineering, 1998. **41/42**: p. 47-52.

Atkinson, N., *Process Engineering*, 1988. **49**.

Attour, A., S.Rode, F.Lapicque and M.Matlosz, *Comparaison between segmented and non segmented tin-gap flow cells for organic electrosynthesis*. in *Proceedings of the 7th European symposium on electrochemical engineering*. 3-5 october (2005). Toulouse FRANCE.

Baizer, M., *Organic electrochemistry*. 1973, New York: Marcel Dekker.

Baizer, M.M. and H. Lund, *Organic Electrochemistry, Introduction and Guide*. 1983, New York: Marcel Dekker.

Bard, A.J. and L.R.Faulkner, *Electrochemical methods*. 1980, New York: John Wiley & Sons. p.291

Bersier, P.M., L.Carlson, and J.Bersier, in *Topics in current chemistry*. 1994, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. p. 114.

Bechtold, T., E.Burtscher, A.Turcanu, and O.Bobleter., *Multi-cathode cell with flow-through electrodes for the production of iron(II)-triethanolamine complexes*. J.Appl.Electrochem., 1997. **27**: p. 1021-1028.

Bechtold, T. and A.Turcanu, *Electrochemical vat dyeing: Combination of an electrolyzer with a dyeing apparatus*. J.ElectroChem.Soc., 2002(149): p. D7-D14.

Beck, F., *Organic electrosynthesis*, in *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. 1987, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim.

Beck, F., *Industrial organic electrosynthesis in Europe*, Kagaku to kogyo, 1990. **43**: p. 1997-2001.

Beden, B., J.M.Léger, and C.Lamy, *Electrocatalytic oxidation of oxygenated aliphatic organic compounds at noble metal electrodes*, Modern Aspects of Electrochemistry, 1992. **22**: p. 97-264.

Bejan, D. and A.Savall, *Electrochemical oxidation of p-methoxytoluene in acetic acid saturated by molecular oxygen*. J.Electroanal. Chem., 2001. **507**: p. 234-243.

Belmont, C. and H.H.Girault, *Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis Part I: Ohmic loss evaluation*. J. of Applied.Electrochem., 1994. **24**: p. 475-480.

Belmont, C. and H.H.Girault, *Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis Part II: Methoxylatio of furan*. J. of Applied.Electrochem., 1994. **24**: p. 719-724.

Belmont, C.and H.H.Girault, *Coplanar interdigitated band electrodes for electrosynthesis Part III: Epoxidation of propylene*, Electrochem.Acta, 1995. **40**: p. 2505-2510.

Brown, A.P., M.Krumplet, R.O.Loutfy, and N.P.Yao, *The effect of surface roughness on the hydrogen evolution reaction kinetics with mild steel and nickel cathodes*. Electrochim.Acta, 1982. **27**: p. 557-560.

Buhmann, H.R., D.Arlt, and M.Jautelat, *Process for the preparation of optionally substituted Benzaldehyde dialkyl acetals*, in 4318783, US20459. 1982, Bayer Aktiengesellschaft: Germany.

Cao, E., A.Gavriilidis, and W.B.Motherwell, *Oxidative dehydrogenation of 3-methyl-2-buten-1-ol in microreactors*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**: p. 4803-4808.

Chin, D.T., N.R.K.Vilambi, and C.Y.Cheng, *Oxidation of phenol to benzoquinone in a CSTER with modulated alternating voltage*, J.Appl.Electrochem., 1989. **19**: p. 459-461.

Chryssolouris, G., *Laser machining: theory and practice*. 1991, New York: Springer-Verlag.

Coeuret, F. and A.Stork, *Elément de génie électrochimique*. second ed, ed. T. Documentation-Lavoisier. 1993, Paris.

Commengé, J.M., L.Falk, J.P.Couriou, and M.Matlosz, *Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors*. AIChE Journal, 2002. **48**: p. 345-358.

Commengé, J.M., L.Falk, J.P.Couriou, and M.Matlosz, *Intensification des procédés par microstructuration*. C.R.Physique, 2004. **5**: p. 597-608.

Commengé, J.M., T.Obein, G.Genin, X.Framboisier, S.Rode, V.Schanen, P.Pitiot, and M.Matlosz, *Gas-phase residence time distribution in falling film microreactor*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**: p. 597-604.

Danel, J.A., *Micro-usinage des matériaux monocristallins*. Techniques de l'ingénieur. **BM 7290**: p. 1-18.

Degner, D., *Organic electrochemistry in industry*, in *Topics in current chemistry*. 1988, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg.

Degner, D., M.Barl, and H.Siegl, *4-Substituted benzaldehyde-dialkylacetal*, US Patent 4284825, DE2848397 CA93:56963d. 1980, BASF Aktiengesellschaft: Germany.

Dobos, D., *Electrochemical Data*. 1975, Amsterdam: Elsevier.

Ebersson, L., J.Hlavaty, L.Jönsson, K.Nyberg, R.Servin, H.Sternerup, and L.G.Wistrand, *Large-scale laboratory electrolyses in organic systems.IV.Anodic methoxylation and acetoxylation*. Acta Chemica Scandinavica, 1979. **B 33**: p. 113-115.

- Ehrfeld, W., *Microfabrication for process intensification*. Proceedings of Fifth Int.Conf on Microreaction Technologie, Stasbourg, France, 27-30 mai, 2001: p. 3-12.
- Ehrfeld, W., V.Hessel, and H.Löwe, *Microreactors: New technology for modern chemistry*. first ed. 2000: WILEY-VCH Verlag, Weinheim. p. 166-172.
- Eklund, J.C., F.Marken, D.N.Waller, and R.G.Compton, *Voltammetry in the presence of ultrasound: a novel sono-electrode geometry*. *Electrochem.Acta*, 1996. **41**: p. 1541-1547.
- Esteve, D. and J.Simonne, *Microsystèmes*. Techniques de l'ingénieur. **E 2305**: p. 1-17.
- Falgayrac, G. and A.Savall. *Alkylaromatics auto-oxxydation improved by electrochemistry*. in *Applied electrochemical technologie. Technologies 9th international forum on electrolysis in the chemical industry*. 1995.
- Falgayrac, G. and A.Savall, *Autoxidation of methoxytoluene in acetic acid: electrochemical assistance of the catalytic effect of cobalt*. *Catalysis Today*, 1995. **24**: p. 189-194.
- Falgayrac, G. and A.Savall, *Anodic oxidation of p-methoxytoluene in acetic acid on graphite*. *J. Appl. Electrochem.*, 1998. **28**: p. 1137-1140.
- Fleischmann, M., J.R.Mansfield, and W.Wynne-Jones, *The anodic oxidation of aqueous solutions of acetate ions at smooth platinum electrodes : Part II. The non-steady state of the kolbe synthesis of ethane*, *J.Electroanal.Chem.*, 1965. **10**: p.522-537.
- Fleischmann, M., J.R.Mansfield, H.R.Thirsk, H.G.E. Wilson, and W.Wynne-Jones, *The investigation of the kinetics of electrode reactions by the application of repetitive square pulses of potential*, *Electrochem. Acta*, 1967. **12**: p. 967-982.
- Frumkin, A., L. Nekrasov, B. Levich, and Ju. Ivanov, *Die anwendung der rotierenden scheibenelektrode mit einem ringe zur untersuchung von zwischenprodukten elektrochemischer reaktionen*. *J. Electroanalytical Chem.*, 1959. **1**: p. 84-90.
- Gavriilidis, A., P.Angeli, E.Cao, K.K.Yeong, and Y.S.S.Wan, , *Technology and applications of microengineered reactors*. *Trans IChem E*, 2002. **80(A)**: p. 3-30.
- Ge, H., G. Chen, Q. Yuan, and H.Li, *Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in microchannel reactor*. *Catalysis Today*, 2005. **110**: p. 171-178.
- Geschke, O., H.Klank, and P.Telleman, *Microsystem engineering of lab-on-a-chip Devices*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH.
- Girault, H.H., *Electrochimie physique et analytique*. 2001, Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Gosh, J.C., *Alternating current electrolysis*, *J.Am.Chem.Soc.*, 1914. **36**: p. 2333 - 2346.
- Gunther, H. and M.Claud, *Process for electrochemical oxidation of organic compounds, US2001019020*. 2001, BASF Aktiengesellschaft: Germany.

Guo, C.C., Q.Liu, X.T.Wang, and H.Y.Hu, *Selective liquid phase oxidation of toluene with air*. Appl.Catalysis, 2005. **282**: p. 55-59.

Haj Said, A., F.M. Mhalla, C. Amatore and J.N. Verpeaux, *Mechanistic investigation of the anodic oxidation of p-methoxytoluene in dry and wet acetonitrile*. J.Electroanal. Chem., 1999. **464**: p. 85-92.

Hamann, C.H., A.Hamnett, and W.Vielstich, *Electrochemistry*. 1998, Weinheim, New York: Wiley-VCH.

He, P., P.Watts, F.Maken, and S.J.Haswell, *Electrolyte free electro-organic synthesis: the cathodic dimerisation of 4-nitrobenzylbromide in a micro-gap flow cell*. Electrochem.Com., 2005. **7**: p. 918-924.

Heitz, E. and G.Kreysa, *Grundlagen der technischen electrochemie*.1978, Weinheim, New York: Verlag Chemie.

Hine, F., *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, 1985, New-York Plenum Press.

Hitmi, H., E.M.Belgair, J.M.Léger, C.Lamy, and R.O.Lezna, *A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium*, Electrochim. Acta, 1994. **39**: p. 407-415.

Horri, D., M.Atobe, T.Fuchigami, and F.Marken, *Self-supported electrosynthesis of 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran using a thin layer flow cell without intentionally added supporting electrolyte*. Electrochem. Com., 2005. **7**: p. 35-39.

Iwakura, C., T.hayashi, S.kikkawa, and H.Tamura, *Electrolytic behaviour of non-aqueous systems in methanol*. Electrochim. Acta, 1972. **17**: p. 1085-1093.

Jensen, K.F., *Microreaction engineering - is small better ?* Chem. Eng. Sci., 2001. **56**: p. 293-303.

Jiang, J.H., B.L.Wu, and C.S.Cha, *Electrosynthesis of p-methoxybenzaldehyde on Graphite/Nafion membrane composite electrodes*. Electrochim. Acta, 1998. **43**: p. 2549-2552.

Kämper, K.-p., W.Ehrfeld, J.Döpfer, V.Hessel, H.Lehr, H.Löwe, and T.Richter in *Proceedings of MEMS*. 1997. Nagoya, Japan : p.338.

Katz, E.Y. and A.A.Solov'ev, *Chemically modified electrodes with affinity to sulphhydryl compounds*. J.Electroanal.Chem., 1989. **261**: p. 217-222.

Kovacs, G., *Micromachined transducers sourcebook*. 1998, Boston: WCB/McGraw-Hill.

Kramer, K., P.M. Robinson, and N. Ibl, *Indirect electrolytic oxidation of some aromatic derivatives*. J. Appl. Electrochem., 1980. **10**: p. 29-36.

Kreh, V. and R.M.Spotnitz, *Oxidation of organic compounds using ceric ions in aqueous methanesulfonic acid*, in US4639298. 1987, W.R.Grace & Co., New York: US.

Kreysa, G. and H.Medin, *Indirect electrosynthesis of p-methoxybenzaldehyde*. J.Appl.Electrochem., 1986. **16**: p. 757-767.

Küpper, M., V. Hessel, H.Löwe, W.Stark, J.Jinkel, M.Michel, and H.Schmidt-Traub, *Micro reactor for electroorganic synthesis in the simulated moving bed-reaction and separation environment*. Electrochim. Acta, 2003. **48**: p. 2889-2896.

Levich, V.G., Acta physicochim.URSS, 1942. **17**: p. 257.

Levich, V.G., *Physico-chemical hydrodynamics*. 1969, Englewood Cliffs: Prentice Hall.

Lindermeir, A., C.Horst, and U. Foffmann, *Ultrasound assisted electrochemical oxidation of substituted toluenes*. Ultrasonics Sonochemistry., 2003. **10**: p. 223-229.

Löwe, H. and W.Ehrfeld, *State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications*. Electrochim.Acta, 1999. **44**: p. 3679-3689.

Löwe, H., M.Küpper, and A.Ziogas, *Reactor and method for carrying out electrochemical reactions, US6607655*. 2003, Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM): Germany.

Lund, H. and O. Hammerich, *Organic Electrochemistry*, fourth ed, ed. M. Dekker. 2001, New York.

Malloy, T.P. and M.A. Halter, *Electrochemical oxidation of alkyl aromatic compounds, US 4354904*. 1982, UOP Inc.

Marken, F., U.K.Sur, B.A.Coles, and R.G.Compton, *Focused microwaves in electrochemical process*, Electrochim.Acta., 51, 2006: p.2195-2203.

Matlosz, M., *Electrochemical engineering analyses of multisectioned porous electrodes* J. Electrochem.Soc., 1995. **142**: p. 1915-1924.

Matlosz, M. and J.M. Commenge, *From process miniaturisation to structured multiscale design : The innovative, high-performance chemical reactors of tomorrow*. Chimia 2002. 56: p. 654.

Matlosz, M., S. Rode, and J.M. Commenge, *Microstructures for smart reactors: precision performance in industrial production*, in *Microreaction technology. IMRET 5: Proceedings of the Fifth International Conference of Microreaction Technology: Strasbourg (France)*, M. Matlosz, W.Ehrfeld, and J.P.Baselt, Editors. 2001, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg.

Mellah, M., S. Gmouh, M. Vaultier, and V. Jouikov, *Electrocatalytic dimerisation of PhBr and PhCH₂Br in [BMIM]⁺NTf₂⁺ ionic liquid*, Electrochem.Com., 2003. **5**: p. 591-593.

Mellah, M., J.Zeitouny, S.Gmouh, M.Vaultier, and V.Jouikov, *Oxidative self-coupling of aromatic compounds in ionic liquids*. Electrochem. Com., 2005. **7**: p. 869-874.

Miomandre, F., S.Sadki, P.Audebert, and R.Méallet-Renault., *Electrochimie, Des concepts aux applications*. 2005, Paris: Dunod.

- Newman, J., *Resistance for flow of current to a disk*. J. Electrochem. Soc., 1966: p. 501-502.
- Newman, J., *Electrochemical systems*. Second ed. 1991, New Jersey: Prentice-Hall.
- Nishiguchi, I. and T.Hirashima, *Electroorganic synthesis. 4. Facile synthesis of aromatic aldehydes by direct anodic oxidation of para-substituted toluenes*. J.Org.chem., 1985. **50**: p. 539-541.
- Noftle, R.E. and D.Pletcher, *The mechanism of electrodeposition of composite polymers including polypyrrole*. J. Electroanal. Chem., 1987. **227**: p. 229-235.
- Ogibin, Y.N., A.I. Ilovaisky, V.M. Merkulova, and G.I. Nikishin, *Izvestiya Akademii Nauk*. Vol. 16. 1995: Seriya Khimicheskaya: p.524-527.
- Okamoto, K., S.Narayama, A.Katsuo, I.Shigematsu, and H.Yanase, *Biosynthesis of p-Anisaldehyde by the White-Rot Basidiomycete Pleurotus ostreatus*. J.Bioscience and bioengineering, 2002. **93**: p. 207-210.
- Oroskar, A.R., K.M. Van den Bussche, and S.F. Abdo. *Intensification in microstructured unit operations performance comparison between mega and micro scale*. in *Microreaction Technology : Proceedings of IMRET 5*. 2001. Strasbourg, France, 27-30 mai: Springer-Verlag, Berlin.
- Paddon, C.A., C.E.Banks, I.G.Davies, and R.G.Compton, *Oxidation of anthracene on platinum macro- and micro-electrodes: Sonoelectrochemical, cryoelectrochemical and sonocryoelectrochemical studies*. Ultrasonics Sonochemistry, 2006. **13**: p. 126-132.
- Paddon, C.A., G.J.Pritchard, T.Thiemann, and F. Marken, *Paired electrosynthesis: micro-flow cell processes with and without added electrolyte*. Electrochem. Com., 2002. **4**: p. 825-831.
- Pletcher, D., *Industrial Electrochemistry*. 1982, London, New York: C.a. hall.
- Pletcher, D. and F.C.Walsh, *Industrial electrochemistry*. second ed, ed. C.a. hall. 1990, London-New York. p.295-330.
- Pickett, D.J., *Electrochemical reactor design*. Second ed. 1979, Holland: Elsevier.
- Prentice, G., *Electrochemical Engineering Principles*. 1991, New Jersey: Prentice-Hall.
- Rabah, M.A., A.A. Abdul Azim, and A. Ismail, *The role of impregnants in determining the behaviour of graphite anodes*. J.Appl.Electrochem., 1981. **11**: p. 49-54.
- Reddy, B.M., K.N. Rao, G.K. Reddy, and P.Bharali, *Characterization and catalytic activity of V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ for selective oxidation of 4-methylanisole*. Journal of Molecular Catalysis, 2006. **253**: p. 44-51.
- Ref: <http://www.nedlac.org.za/research/fridge/aroma/part3/>, 2004. Fridge.
- Rode, S., S.Altmeyer, and M.Matlosz, *Segmented thin-gap flow cells for intensification in electrosynthesis*. J.of Appl. Electrochem., 2004. **34**: p. 671-680.

Schwalbe, T., V. Autze, and G. Wille, *Chemical synthesis in microreactors*. *Chimia*, 2002. **56**: p. 636-646.

Siddiqi, M.A. and M. Lucas, *Correlations for prediction of diffusion in liquids*. *Can. J. Chem. Eng.*, 1986. **64**: p. 839-843.

Sim, B.A., P. H. Milne, D. Griller, and D. D. M. Wayner, *Thermodynamic Significance of ρ^+ and ρ^- from Substituent: Effects on the Redox Potentials of Arylmethyl Radicals*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990. **112**: p. 6635-6638.

Sur, U.K., F. Marken, N. Rees, B.A. Coles, R.G. Compton, and R. Seager, *Microwave enhanced electrochemistry: mass transport effects and steady state voltammetry in the sub-millisecond time domain*. *J. Electroanal. Chem.*, 2004. **573**: p. 175-184.

Tafel, J., *über die polarisation bei kathodischer wasserstoffentwicklung*. *Z. Physik. Chem.*, 1905. **50 A**: p. 641.

Tarasevich, M.R. and E.I. Khrusheva, *Electrocatalytic properties of carbon materials*, in *Modern aspects of electrochemistry*, B.E. Conway, J.O.M. Bockris, and R.E. White, Editors. 1989, Plenum Press: New York and London. p. 295-358.

Teuschel, U., *What is a microreactor? It is a miniature version of the traditional, large-scale reactor that most people are familiar with*. *Molecular Biotechnology*, 2001. **82**: p. 87-88.

Torii, S., S. Nakane, T. Shirakawa, and M. Akada, *I-Process for preparing anisaldehyde*, in 4339607, DE 3028758 CA95:24553v. 1982, K.Y. Otsuka: Japan.

Torii, S., H. Tanaka, T. Inokuchi, S. Nakane, M. Akada, N. Saito, and T. Shirakawa, *II- Indirect electrooxidation (an ex-cell method) of alkylbenzenes by recycle use of $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in various systems*. *J. Org. Chem.*, 1982. **47**: p. 1647-1652.

Tyn, M.T. and W.F. Calus, *Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures*. *J. Chem. Eng. Data*, 1975. **20**: p. 106-109.

Vallières, C., *Electrodes volumiques multisectionnées: Conception, étude et développement appliqués à l'électrosynthèse du D-arabinose*, thèse. 1997, INPL: Nancy.

Vallières, C. and M. Matlosz, *A multisectioned porous electrode for synthesis of D-arabinose*. *J. Electrochem. Soc.*, 1999. **146**: p. 2933-2939.

Vansteenkiste, P., T. Verstraelen, V. van Speybroeck, and M. Waroquier, *Ab initio calculation of entropy and heat capacity of gas-phase n-alkanes with hetero-elements O and S: Ethers/alcohols and sulfides/thiols*. *Chemical Physics* 2006 **328**: p. 251-258.

Venkatachalapathy, M.S., R. Ramaswamy, and H.V.K. Udupa, *Kinetic study of the oxidation of toluene by manganic sulfate*. *Bull. acad. polon. sci., Ser. sci., Chim.*, 1958. **6** p. 487-491.

Vetter, K.J., *Electrochemical Kinetics, Experimental and theory*. 1967, New York Academic Press.

Vogel, A., M.Küpper, H.Hauer, and J.W.Shultze. *A new microcell concept for local electrochemical investigations*. in *Proceedings of the second international conference on Microreaction technologie*. 1998. New Orleans.

Watts, P., S.J.Hasswell, and E.Pombo-Villar, *Electrochemical effects related to synthesis in micro reactors operating under electrokinetic flow*. *Chemical Engineering Journal*, 2004. **101**: p. 237-240.

Weast, R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Edition. 1985-1986, Boca Raton: CRC Press.

Weinberg, N.L., J.D.Genders, and D.J.Mazur, *Method for paired electrochemical synthesis with simultaneous production of ethylene glycol*, in *US335894*. 1990, The Electrosynthesis Co.

Wendt, H., *Electrocatalyses in organic electrochemistry*. *Electrochimica Acta*, 1984. **29**: p. 1513-1525.

Wendt, H. *Reaction kinetics and reaction techniques for benzaldehyde production by mediated oxidation*. in *Journées Internationales d'automne "Génie des procédés d'électrosynthèse organique"*. 1985. Perpignan (France).

Wendt, H., *Reaction techniques for the anodic preparation of benzaldehyde*, in *Recent advances in electroorganic synthesis. Proceedings of the 1st international symposium on electroorganic synthesis, 1986*, S.Torri, Editor. 1987, Elsevier: Amsterdam.

Wendt, H. and S.Bitterlich, *Anodic synthesis of benzaldehyde-I. Voltammetry of the anodic oxidation of toluenes in non-aqueous solution*. *Electrochim. Acta*, 1992. **37**: p. 1951-1958.

Wendt, H. and S.Bitterlich, *Principles and process technology of anodic synthesis of benzaldehyde by direct and indirect anodic oxidation of toluenes*. Dechema monographien, 1989. **112**: p. 339-350.

Wendt, H., S.Bitterlich, and R.krüger, *Synthesis of benzaldehydes by anodic oxidation of toluenes. Comparison of direct and mediated anodic oxidation*. Dechema monographien, 1992. **125**: p. 613-629.

Wendt, H., S. Bitterlich, E. Lodowicks, and Z. Liu, *Anodic synthesis of benzaldehydes - II. optimization of the direct anodic oxidation of toluenes in methanol and ethanol*. *Electrochim. Acta*, 1992. **37**: p. 1959-1969.

Wendt, H. and G.Kreysa, *Génie électrochimique, principes et procédés*. 2001, Paris:Dunod.

Wendt, H. and H. Schneider, *Reaction kinetics and reaction techniques for mediated oxidation of methylarenes to aromatic ketones*. *J. Appl. Electrochem.*, 1986. **16**: p. 134-146.

Wilson, C.L. and W.T.Lippincott, *Anodic Reactions. II. The Mechanism of the Kolbe Electrosynthesis*, *J.Am.Chem.Soc.*, 1956. **78**: p. 4290- 4294.

Wise, K.D. *Special issue on integrated sensors, microactuators, and micrsystems (MEMS). Proceedings of the IEEE.* 1998. **86** : p.1531-1533.

Woodard, F.E. and C.N.Reilly, *Thin layer cell techniques*, in *compr. treatise of elect.*, Yeager, Bochriss, Conway, and Sarangpani, Editors. 1984, The Plenum Press: New York.

Yaws, C.L., *Chemical Properties Handbook*, ed.McGraw-Hill Handbook 1999.

Zhang, J., T.Thampan, and R.Datta, *Influence of anode flow rate and cathode oxygen pressure on CO poisoning of proton exchange membrane fuel cells.* J.of Electrochem.Soc., 2002. **149**: p. A765-A772.

Ziogas, A., H.Löwe, M.Küpper, and W.Ehrfeld, *Electrochemical microreactors: a new approach for microreaction technology*, in *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, W. Ehrfeld (ed.), IMRET3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology. 2000. Berlin: Springer-Verlag: p.136-156.

Annexes

Annexe I

Les techniques de microfabrication

Les avancées récentes des microtechniques en Génie des Procédés découlent des méthodes de microfabrication utilisées par les industries de l'électronique [Abraham et al. 1998, Wise 1998]. La technologie des microsystèmes est devenue la clé de l'avancement technique du 21^{ème} siècle.

En Europe, aux Etats-Unis et au Japon, des millions de dollars sont investis chaque année dans le développement des techniques de microfabrication [Ref 2004]. Diverses technologies sont utilisées actuellement pour la fabrication de réacteurs microstructurés en travaillant avec des matériaux divers tels que les métaux, les céramiques, le silicium, le verre et les polymères [Ehrfeld et al. 2000]. Le choix d'une technique de microstructuration se fait selon les dimensions, les formes, la rugosité des surfaces, les facteurs de forme et les matériaux des structures à graver [Ehrfeld 2001]. Parmi ces techniques, on trouve [Danel, Esteve et Simonne, Gavriilidis et al. 2002]:

I.1. Photolithographie et gravure

La photolithographie est une technique de base issue de l'électronique. Elle permet essentiellement de travailler le silicium mais son principe a été étendu à d'autres matériaux. La photolithographie produit la forme du masque ou son négatif sur le substrat. Les zones à nu peuvent alors être gravées. Plusieurs techniques de gravure existent et sont décrites ci-dessous [Kovacs 1998].

I.1.1. Gravure humide (Wet Chemical Etching)

Les procédés de gravure humide font intervenir plusieurs étapes susceptibles d'influencer la vitesse et la qualité de la gravure : le transport des réactifs jusqu'à la surface, la réaction de surface et le transport des produits. Les solutions permettant de réaliser ces attaques ont généralement en commun de faire intervenir des oxydants (H_2O_2 , HNO_3 ,...), des acides et des bases pour dissoudre la surface oxydée (H_2SO_4 , NH_4OH , ...) et les solvants (H_2O , CH_3COOH).

a- Gravure du silicium

Les substrats en silicium sont des monocristaux et leur structure cristalline va influencer le type de gravure possible. On distingue la gravure isotrope, pour laquelle la vitesse d'attaque est la même dans toutes les directions, et la gravure anisotrope, pour laquelle certains plans cristallographiques sont plus vite attaqués que d'autres.

b- Gravure des métaux

La même technique peut être appliquée pour la microstructuration de surface de plaques métalliques, à un prix raisonnable et en grandes séries. De nombreux métaux, alliages et aciers inoxydables peuvent ainsi être structurés (Ni, Co, Cu, Mo, W, Ti, Al, alliages Ni-Fe, Ni-Fe-Cr, Ni-Cr,...). Cependant la gravure est isotrope et les facteurs de forme restent relativement faibles. Le choix des formes est réduit et l'attaque chimique manque encore de précision. Ainsi, les surfaces attaquées peuvent présenter une rugosité élevée, qui influence alors fortement l'hydrodynamique dans les canaux.

c- Gravure du verre

Le verre est un matériau très intéressant pour la chimie fine ou des applications pharmaceutiques, en raison de son caractère inerte. Il peut être gravé par une solution tamponnée HF/NH₄F. Cependant, cette solution endommage également la résine photosensible qui protège les zones à ne pas graver. Afin de prolonger la durée de vie de la résine, il est possible d'ajouter de l'acide chlorhydrique concentré dans la solution tamponnée, ce qui permet de graver des motifs d'une profondeur pouvant atteindre jusqu'à 70 µm. Les zones gravées ont alors des formes arrondies car le verre est un matériau isotrope.

I.1.2. Gravure sèche (Dry Etching)

La gravure sèche repose sur la formation d'espèces chimiques hautement réactives dans la phase gazeuse en contact avec le substrat à graver. Elles réagissent alors avec la surface de l'échantillon, généralement en silicium pour former des produits volatils.

I.2. Technologie LIGA

Le procédé LIGA (LIGA en allemand signifie Röntgen Lithographie, GALvanische Abformung) soit : copie galvanique de modèles creux produits par photolithographie aux rayons X. Ce procédé avait été développé en premier lieu au centre de recherches de Karlsruhe pour la production d'orifices microniques destinés à la séparation isotopique des isotopes de l'uranium par diffusion gazeuse [Wendt et Kreysa 2001]. Ce procédé est développé par la suite par Ehrfeld, fondateur de l'Institut des Microtechniques de Mayence (IMM, MAINZ, Allemagne) [Löwe et Ehrfeld 1999]. Il est historiquement un des procédés les plus courants pour la fabrication des réacteurs microstructurés. Il permet en effet de travailler avec de nombreux matériaux, d'obtenir des facteurs de forme élevés et avec de bons états de surface [Kämper et al. 1997]. Le procédé combine trois étapes :

On commence par couler une couche mince de photoresist, généralement en poly-méthyle méthacrylate (PMMA), d'une épaisseur allant du micron aux millimètres, sur un support métallique plan. L'étape suivante consiste à irradier le photoresist, à travers les trous d'un masque opaque aux rayons X, produit par le rayonnement d'un synchrocyclotron. Cette irradiation détruit le photoresist exposé qui sera dissout puis éliminé : il reste un modèle en

positif. La troisième étape consiste à effectuer un dépôt électrochimique d'un métal (argent, nickel, cuivre ou or) autour de ce modèle isolant électrique, puis, le cas échéant, de dissoudre et d'éliminer le polymère qui formait le modèle positif. Le métal subsiste avec les vides qui reproduisent avec précision le modèle du photoresist non irradié. Ce modèle peut servir par exemple de moule ou pour l'extrusion de polymères à des géométries de faibles dimensions avec une grande précision. Les structures microniques peuvent être reproduites par le procédé LIGA avec une précision meilleure que $0.1 \mu\text{m}$ [Wendt et Kreysa 2001].

Beaucoup d'objets microstructurés ont pu être réalisés par le procédé LIGA : pompes, échangeurs, extracteurs, microcolonnes à bulles, actionneurs, mélangeurs....

I.3. Dépôt et croissance de couches minces

Le dépôt de couches minces est utilisé dans les réacteurs microstructurés pour la création de masques en photolithographie, pour des membranes, des couches de catalyseurs ou des couches sacrificielles. Le dépôt est réalisé par des méthodes chimiques ou physiques.

Dans les procédés à Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD), des espèces en phase gazeuse réagissent sur une surface solide pour former un film uniforme qui épouse la surface.

Les techniques de dépôt physique (PVD) se classent en deux variantes : l'évaporation et le ciblage. Dans les procédés par évaporation, des métaux sont vaporisés par chauffage, par des canons à électrons ou encore par des lasers. Les particules en phase vapeur forment le film à la surface du substrat dès qu'elles entrent en collision avec lui. Dans les procédés par criblage, la cible est maintenue à un potentiel négatif. Les ions positifs d'un gaz ionisé sont attirés par cette cible et en vaporisent la surface après impact, ce qui forme des ions négatifs en phase vapeur. Ceux-ci sont accélérés vers le substrat sur lequel ils forment le film.

I.4. Usinage au laser [Chryssolouris 1991]

Le micro-usinage au laser peut être utilisé pour enlever de la matière à un substrat. Les lasers les plus courants pour les microtechniques utilisent soit le CO_2 et fonctionnent dans l'infrarouge, soit un mélange néodyme/yttrium/aluminium/grenat (Nd : YAG) et fonctionnent dans le proche infrarouge. Les lasers les plus précis et les plus puissants utilisent des gaz rares et opèrent dans l'ultra-violet.

Selon l'impulsion du laser, la matière peut être enlevée dans un champ magnétique intense par fusion, évaporation, décomposition ou ablation. Les lasers Nd : YAG permettent de creuser des orifices de 30 à $50 \mu\text{m}$ de diamètre avec une faible rugosité et des facteurs de forme jusqu'à 50 . Les lasers les plus précis permettent d'atteindre le micron. Des matériaux aussi durs que le tungstène et le diamant peuvent être travaillés au laser. D'autres applications utilisent le laser pour construire des structures couche par couche, à partir des résines liquides en les polymérisant, ou à partir des poudres métalliques en les frittant, comme le fait l'équipe de J. Corbel du DCPR.

Le laser peut être utilisé en conjonction avec d'autres méthodes de microstructuration. Il permet d'accélérer les opérations de gravure par voie sèche et humide. Un des avantages du laser est sa flexibilité car une même machine peut faire de l'ablation et du dépôt, de manière précise sans affecter les zones situées autour du point d'impact. Malgré cela, ces méthodes ne peuvent pas créer plusieurs microstructures en parallèle et sont relativement lentes.

I.5. Usinage mécanique de précision

Pour des applications en chimie, l'utilisation de matériaux résistants à des conditions agressives, tels que l'acier inoxydable, est préconisée. Sachant que ces matériaux peuvent être fortement et irréversiblement soudés par diffusion à haute température ou au laser, des techniques de micro-usinage mécanique ont été développées pour créer des motifs microstructurés à la surface des plaques métalliques avant de les assembler.

La structuration de surface peut être effectuée en gravant des canaux de section rectangulaire grâce à des outils à pointe de diamant ou de céramique. Des techniques, comme le fraisage, le perçage et le tournage, ont été adaptées à des échelles de l'ordre de la centaine de micromètres.

I.6. EDM (Electrical Discharge Machining)

L'EDM ou usinage par décharge électrique est une technique bien connue pour structurer les matériaux électriquement conducteurs. Cette méthode utilise une décharge électrique entre une électrode et le support mécanique à graver. L'électrode et le support sont plongés dans un milieu diélectrique et sont séparés par un espace de l'ordre de 25 μm . En appliquant une différence de potentiel de l'ordre de 80 V entre les deux pièces, la décharge génère une température locale de 1200°C qui vaporise la surface du support. Comme l'EDM est particulièrement adapté pour les métaux durs, les objets ainsi structurés sont souvent utilisés en tant que matrice de réplique, pour l'embossage par exemple. Enfin, cette technique permet de créer des structures tridimensionnelles.

I.7. Photogravure du verre

Une autre méthode existe pour graver le verre, mais elle ne s'applique qu'à un verre photosensible : le Forturan[®]. Ce verre est exposé à une lumière UV à travers une plaque en quartz sur laquelle un masque en chrome a été déposé. Il se forme alors des noyaux d'argent dans la matrice de verre. Un traitement thermique à une température entre 500 et 900 °C provoque une cristallisation autour des noyaux d'argent. Une attaque chimique à l'acide fluorhydrique à 10 % dissout les zones cristallisées 20 fois plus vite que les zones non-exposées. Par cette technique, la longueur de la gravure peut atteindre 25 μm avec une rugosité importante. Enfin, l'inconvénient majeur de cette méthode est l'utilisation de Forturan[®] qui reste relativement cher.

Annexe II

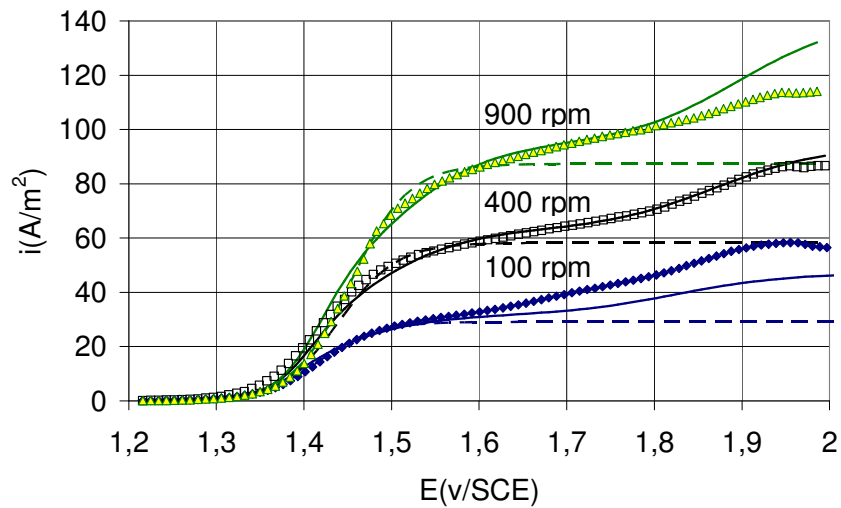
Courbes de polarisation mesurées sur E.D.T., simulées selon le modèle globale et simulées selon une approche plus fine

Figure II-1 : Courbes de polarisation mesurées (symboles), simulées selon le modèle globale (traits pointillés) et simulées selon le nouveau modèle de $5 \cdot 10^{-3}$ M de p-MT dans une solution 0,8 M LiClO_4 dans le méthanol avec le CV coupé comme matériau anodique.

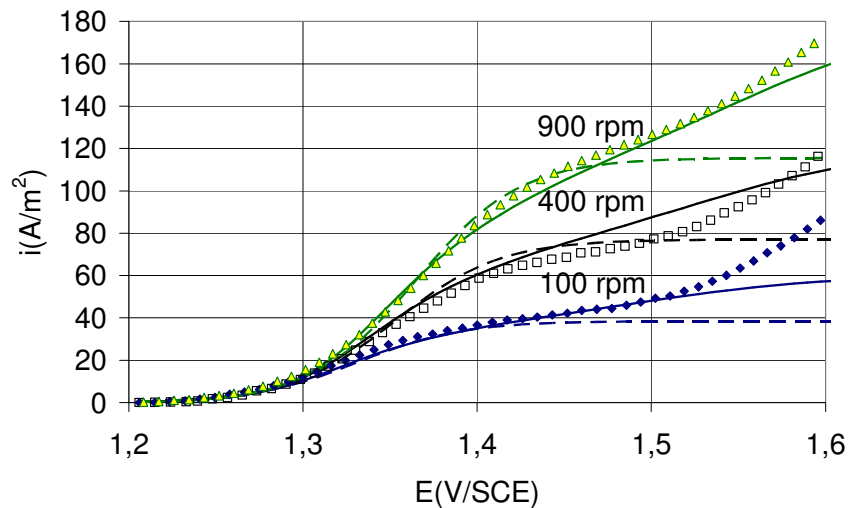


Figure II-2 : Courbes de polarisation mesurées (symboles), simulées selon le modèle globale (traits pointillés) et simulées selon le nouveau modèle de $5 \cdot 10^{-3}$ M de p-MT dans une solution 0,8 M NaClO_4 dans le méthanol avec le GR comme matériau anodique.

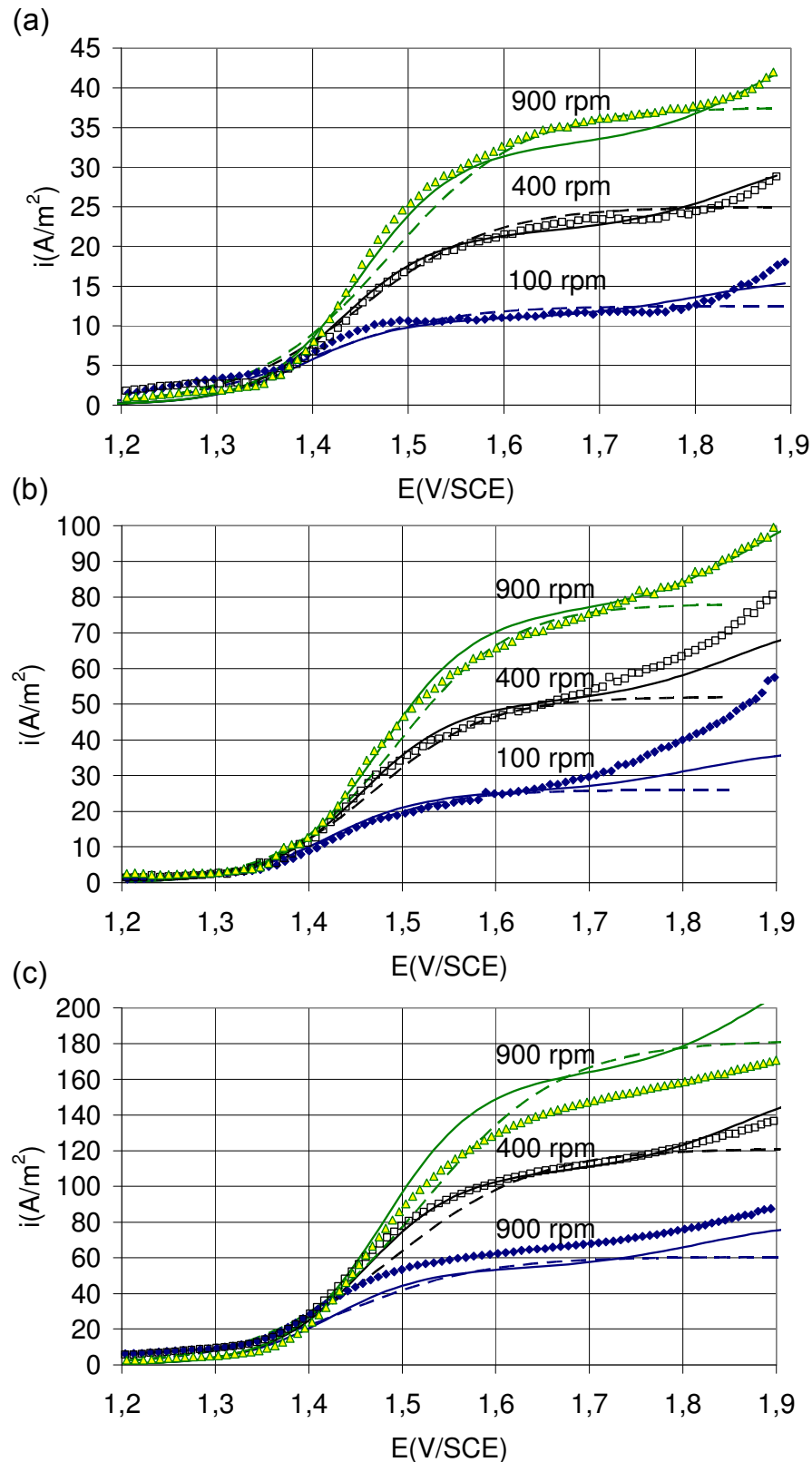


Figure II-3 : Courbes de polarisation mesurées (symboles), simulées selon le modèle globale (traits pointillés) et simulées selon le nouveau modèle de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M (a), $5 \cdot 10^{-3}$ M (b) et 10^{-2} M (c) de *p*-MT dans une solution 0,8 M NaClO₄ dans le méthanol avec le CV lisse comme matériau anodique.

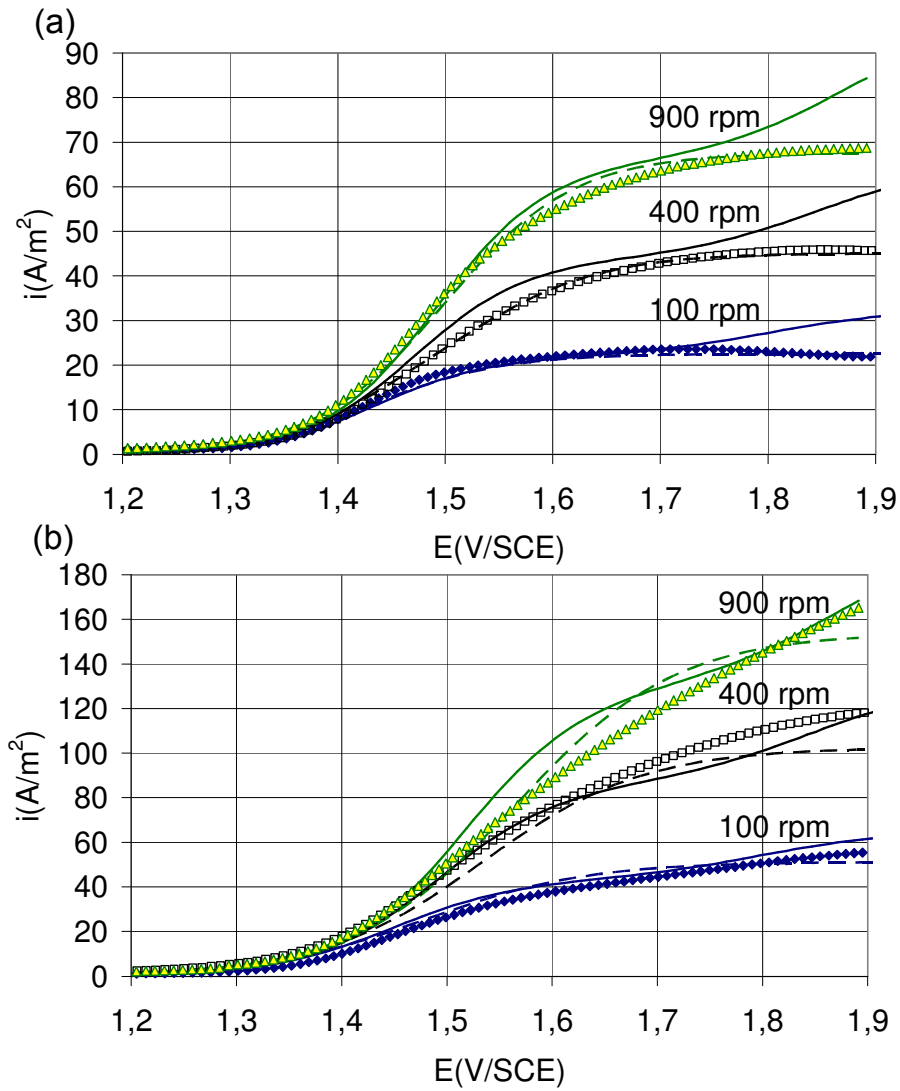


Figure II-4 : Courbes de polarisation mesurées (symboles), simulées selon le modèle globale (traits pointillés) et simulées selon le nouveau modèle de $5 \cdot 10^{-3} M$ (a) et $10^{-2} M$ (b) de p-MT dans une solution 0,2 M KF dans le méthanol avec le CV lisse comme matériau anodique.

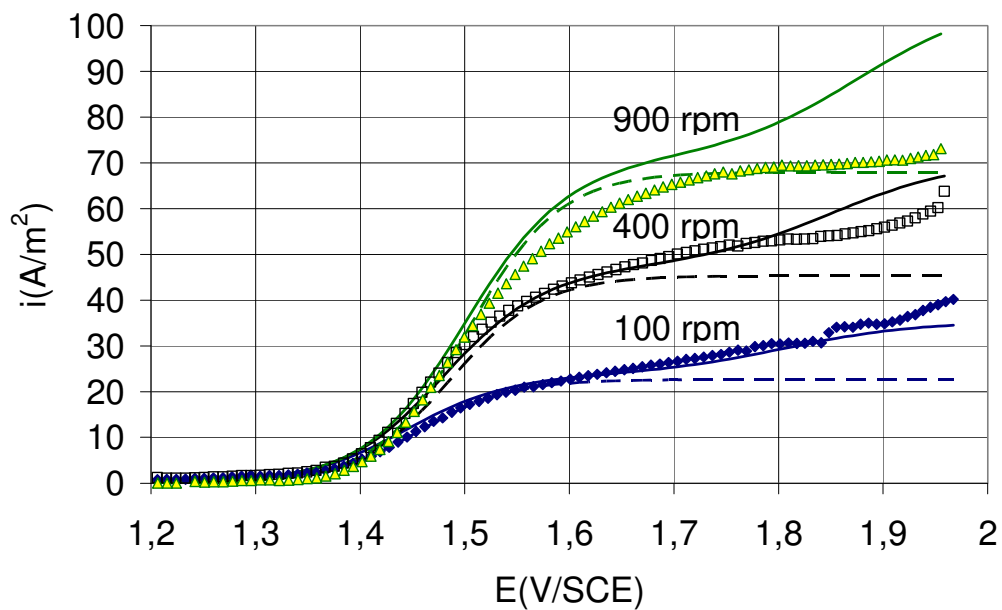


Figure II-5 : Courbes de polarisation mesurées (symboles), simulées selon le modèle globale (traits pointillés) et simulées selon le nouveau modèle de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de *p*-MT dans une solution $0,8 \text{ M LiClO}_4$ dans le méthanol avec le CV lisse comme matériau anodique.

Annexe III

Méthode d'analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance

III.1. HPLC

La HPLC ou High Performance Liquid Chromatography, dont le principe est représenté sur la Figure II-1, est facilement utilisable pour déterminer les concentrations des différents produits présents dans nos échantillons.

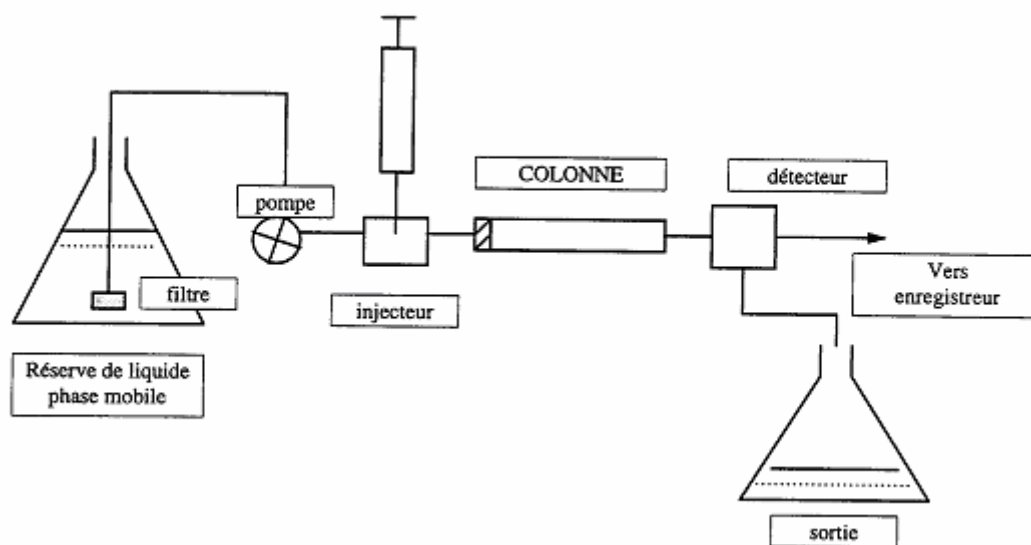


Figure III-1 : Principe de fonctionnement du H.P.L.C.

La colonne est appelée phase stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne.

Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De part ce phénomène appelé rétention, il résulte que les constituants du mélange injectés se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement peuvent différer les uns des autres. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne, couplé à un enregistreur, permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. En effet, il envoie sur un enregistreur un signal électrique constant appelé ligne de base en présence du fluide porteur seul. Au passage de chaque soluté séparé, il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic.

Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté) caractérise qualitativement un produit. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire délimitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

Dans notre cas, la phase stationnaire est inverse. Elle est majoritairement composée de silice greffée par des chaînes linéaires de 8 ou 18 atomes de carbones (C₈ et C₁₈). Cette phase est apolaire et nécessite donc un éluant polaire (ACN, H₂O). Dans ce cas, ce sont les composés polaires qui seront élués en premier. Une interaction plus ou moins forte entre la phase mobile et la phase stationnaire à polarité inversée se répercute sur les temps de rétention des solutés.

III.2. Matériel d'analyse

Les analyses HPLC sont réalisées sur un poste Shimadzu. Il est composé de cinq éléments, classés par ordre de traverser par l'éluant :

- ✓ Vanne de sélection 5 voies (4 entrées, 1 sortie) FCV-10AL
- ✓ Dégazeur DGU-14A
- ✓ Ensemble de 2 pompes alternées LC-10AD
- ✓ Passeur d'échantillon automatique SIL-10AD
- ✓ Détecteur UV à 2 longueurs d'ondes et lampe D2 SPF-10A

Ces cinq éléments sont reliés à un système de contrôle SCL-10A, lui-même connecté à un ordinateur. Ces différents éléments peuvent donc être pilotés par un logiciel de Shimadzu « LC solution ».

III.3. Méthode analytique

IMM (Institut de Microtechnique de Mayence-Allemagne) a mis au point une méthode d'analyse des échantillons en chromatographie liquide. Cette méthode a servi de base à la méthode qui sera utilisée pour analyser les produits d'oxydation du 4-méthoxy-toluène.

Une première étape de la mise au point de la méthode analytique a consisté à adapter la méthode initialement proposée par IMM à notre poste HPLC et à nos étalons.

Les caractéristiques chromatographiques sont :

- ✓ Colonne : Inertsil ODS-3 250×4,6 mm à 5µm de diamètre intérieur (ThermoElectron)
- ✓ Eluant : CH₃CN 80% / Eau distillée 20% v/v
- ✓ Débit Eluant : 0,9 ml/min

- ✓ Volume injecté : 5 μ l
- ✓ Détection : 230 nm/ 254 nm

Les composés suivants ont servis comme étalons :

Tableau III-1 : Références et caractéristiques des étalons utilisés.

N°	Abréviation	Nom	Qualité	Fournisseur	Pureté (%)
1	p-MT	4-methoxy-toluène	-	Acros Organic	99
2	p-MBDMA	4-methoxy-benzaldéhyde-dimethylacetale	puriss.p.a. standard for GC	Fluka	$\geq 98,5$
3	p-AH	anisaldehyde	puriss.p.a. standard for GC	Fluka	$\geq 99,5$

III.3.1. Régulation de la température

En l'absence de régulation de la température de la colonne, les temps de rétention des différentes espèces pourraient varier avec la température ambiante. Afin d'éviter le problème de la variation de temps de rétention, un four « Croco-col » pour colonne HPLC a été installé sur le poste d'analyse. La température est réglée à 26°C, température relativement supérieure à la température ambiante. Les temps de rétention sont ainsi stables.

III.3.2. Gamme de concentrations à injecter dans la colonne

Notre premier objectif était de déterminer la gamme de concentration à injecter dans la colonne. Nous avons commencé par injecter des étalons de 0,01 M de produits, mais des essais de répétitivité ont montré un décalage des temps de rétention des pics. Ceci constitue un problème pour la détermination des aires de chaque pic, et par conséquent pour l'analyse quantitative que nous voulons réaliser.

La division au dixième la concentration des étalons a permis de résoudre ce problème : la concentration injectée dans la colonne ne doit pas dépasser 0,001 M.

III.3.3. Préparation des échantillons

Chaque échantillon est dilué dans le méthanol avant d'être analysé en HPLC. Etant donné l'utilisation de deux concentrations différentes de réactif (0,01 M et 0,1 M), deux méthodes de dilution sont effectuées :

- ✓ Préparation à forte dilution : 50 μ l d'échantillon sont prélevés au moyen d'une seringue chromatographique et sont placés dans un flacon. Ensuite ce flacon est complété avec 5 ml de méthanol au moyen d'une seringue en verre.

- ✓ Préparation à faible dilution : 100 μ l d'échantillon sont prélevés au moyen d'une seringue chromatographique et sont placés dans un vial de 1,5 ml. Ensuite ce vial est complété avec 1 ml de méthanol qualité HPLC au moyen d'une seringue Eppendorf.

Dans les deux cas, les masses introduites sont pesées au moyen d'une balance de précision, ce qui permet de connaître la dilution de l'échantillon. La composition d'un échantillon est déterminée à partir des résultats des analyses des deux préparations.

III.3.4. Longueur d'onde du détecteur

Afin de déterminer la longueur d'onde correspondant à la meilleure séparation des pics, une comparaison entre les deux longueurs d'onde proposées par IMM (230 et 354 nm) a été faite sur un échantillon relevé à la sortie du microréacteur.

Les chromatogrammes présentés sur la figure III-2 montrent que la ligne de base est moins linéaire avec 254 nm qu'avec 230 nm ; de plus la résolution de la sensibilité est meilleure à 230 nm qu'à 254 nm. Pour nos analyses, nous avons ainsi pris comme longueur d'onde 230 nm.

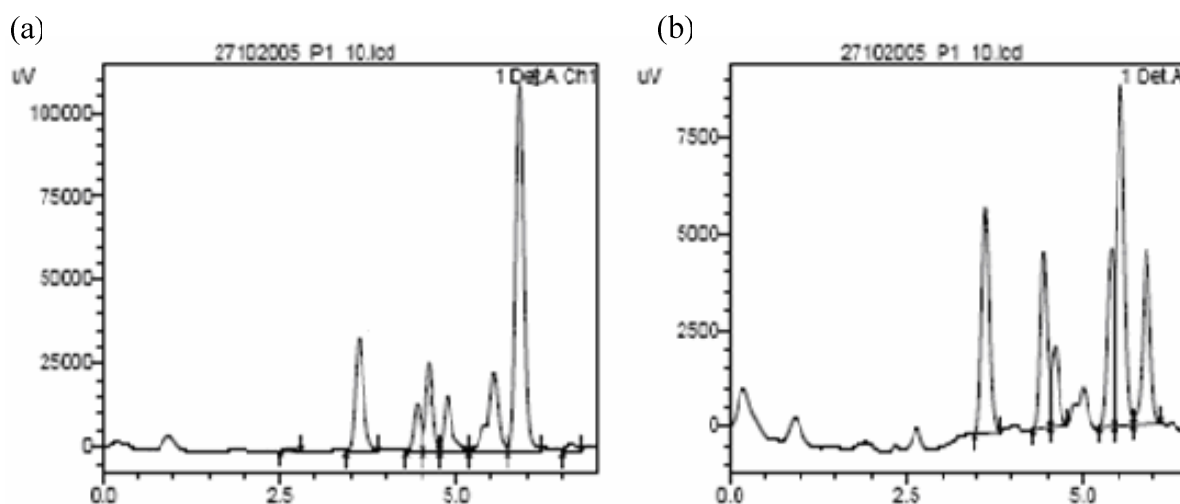


Figure III-2 : Pics d'un échantillon avec éluant CH_3CN 80 % / Eau 20 % v/v et pour deux longueurs d'ondes 230 nm (a) et 254 nm (b).

III.3.5. Identification des pics

L'injection séparée puis simultanée des étalons a permis de déterminer les temps de rétention des produits, l'ordre d'apparition des produits et l'affinité d'un produit vis-à-vis d'un autre. Nous avons constaté que les temps de rétention n'ont pas changé selon que les produits étaient injectés séparément ou en mélange. Le chromatogramme, présenté à la figure III-3, montre l'ordre d'apparition des produits et la bonne séparation des pics des étalons.

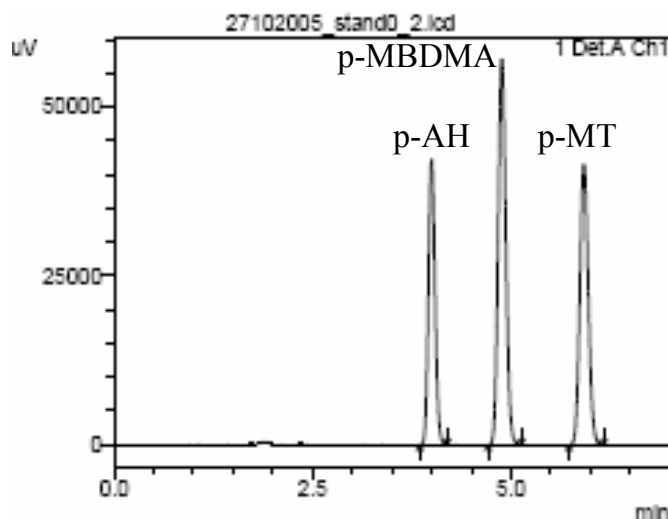


Figure III-3 : Chromatogramme montrant les étalons avec éluateur CH_3CN 80 % / Eau 20 % v/v et une longueur d'onde de 230 nm.

III.3.6. Optimisation de la proportion de l'éluateur MeCN/eau

Il est nécessaire d'obtenir un bon compromis entre la durée de l'analyse et la bonne séparation des pics. La durée d'analyse et la séparation des composés dépendent de la composition de l'éluateur. Plus celui-ci est concentré en eau, plus les temps de rétention sont élevés et plus les pics sont espacés l'un de l'autre.

La proportion d'éluateur ACN 80 % / eau 20 % (v/v) ne permet pas la séparation efficace des pics des échantillons (figure III-2-a). L'emploi d'éluateur moins concentré en acétonitrile est alors utile pour l'amélioration de la séparation des pics.

Les compositions d'éluateur testées sont :

- ✓ CH_3CN 70 % / Eau 30 % v/v
- ✓ CH_3CN 60 % / Eau 40 % v/v
- ✓ CH_3CN 55 % / Eau 45 % v/v
- ✓ CH_3CN 50 % / Eau 50 % v/v

En baissant la quantité d'acétonitrile dans l'éluateur de 80% à 55 % (figure III-4, III-5 et III-6), nous constatons une meilleure séparation des pics. Par contre en utilisant une composition de l'éluateur CH_3CN 50% / Eau 50 % (v/v) (figure III-7), l'avant dernier pic chevauche avec le pic du réactif. La composition CH_3CN 55% / Eau 45% (v/v) permet donc de réaliser une séparation satisfaisante des pics.

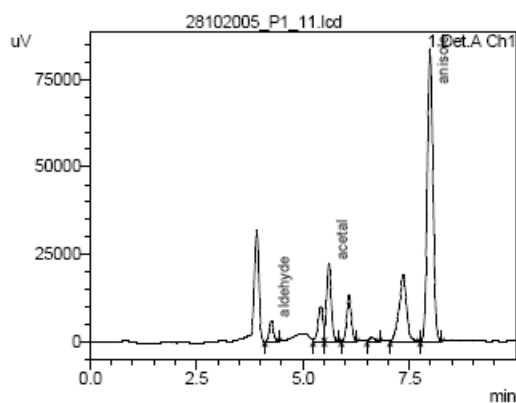


Figure III-4 : Chromatogramme avec éluent CH_3CN 70 % / Eau 30 % v/v.

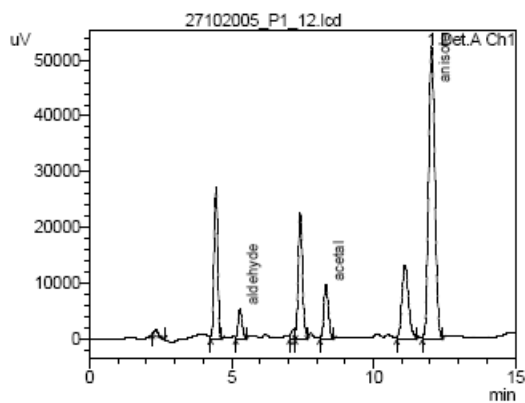


Figure III-5 : Chromatogramme avec éluent CH_3CN 60 % / Eau 40 % v/v.

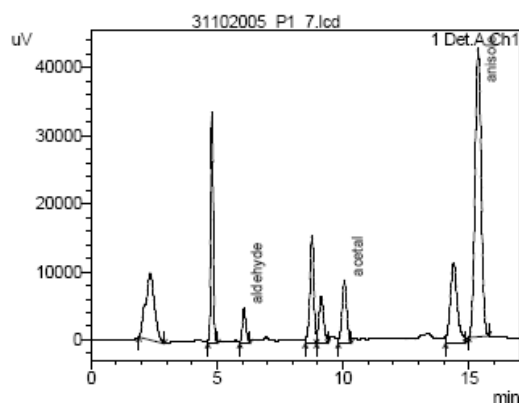


Figure III-6 : Chromatogramme avec éluent CH_3CN 55 % / Eau 45 % v/v.

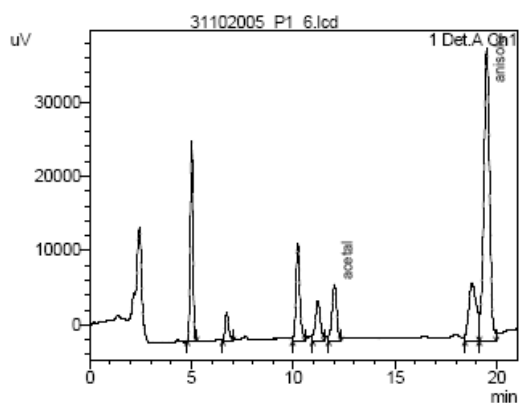


Figure III-7 : Chromatogramme avec éluent CH_3CN 50 % / Eau 50 % v/v.

III.3.7. Temps de rétention

Tableau III-2 : Temps de rétention des différents composés avec 55/45 ACN/eau v/v.

N° de pics	Produit	T_R (min)
1	p-AH	6,93
2	p-MBDMA	10,25
3	p-MT	15,66

Trois standards contenant chacun un des trois étalons (p-MT, p-MBDMA, p-AH) à trois concentrations différentes ont été préparés et analysés selon la méthode décrite précédemment. Le tableau III-2 donne les temps de rétention des produits. Avec cette méthode, la durée d'analyse est de 17 min.

Le chromatogramme présenté à la figure III-8 montre la bonne superposition des pics pour trois concentrations différentes des étalons. La pression régnant dans la colonne est environ 134 bars.

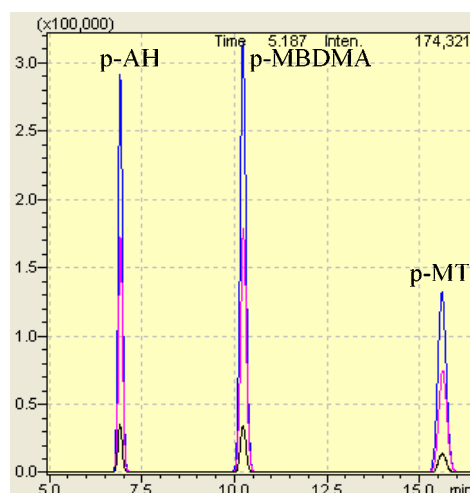


Figure III-8 : Exemple de chromatogrammes relatifs aux droites de calibration de chaque produit.

III.3.8. Identification du produit intermédiaire

Seul le réactif et les produits finaux se trouvent sur le marché. Le produit intermédiaire (4-méthoxy-benzylméthylether) à l'état pur est introuvable.

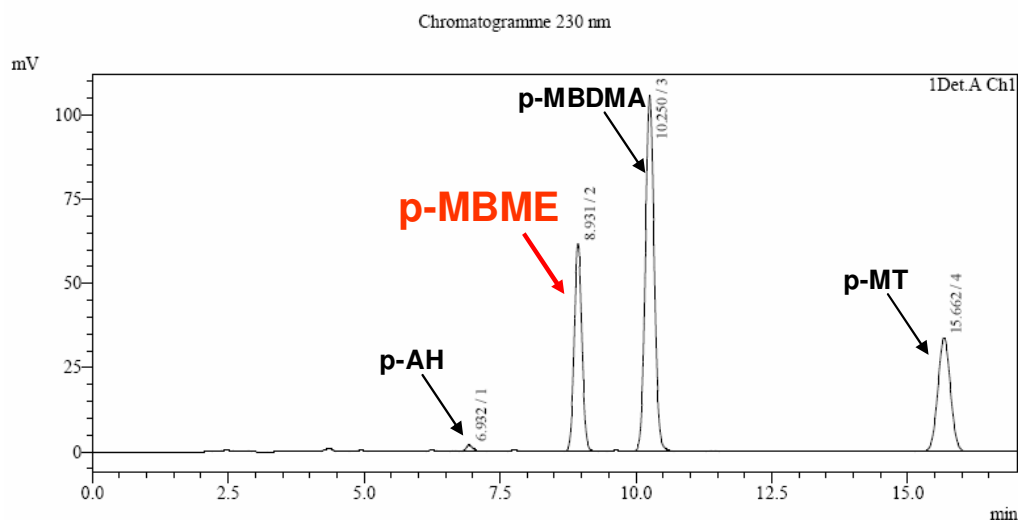


Figure III-9 : Chromatogramme montrant le pic du produit intermédiaire.

Nous avons découvert lors des analyses chromatographiques que le pic ayant comme temps de rétention 8,93 min (figure III-9) possède une surface qui croît, passe par un maximum, puis décroît avec l'accroissement des courants imposés dans le réacteur pour les différents débits testés de liquide. Le produit correspondant à ce pic a le comportement typique d'un produit intermédiaire.

Pour les faibles courants, et pour chaque débit de liquide testé, nous arrivons à avoir des chromatogrammes présentant uniquement les quatre composés connus. A l'aide d'un bilan de matière effectué sur ces échantillons, la concentration du produit intermédiaire a été déterminée en soustrayant de la concentration initiale du réactif la concentration du réactif restant et les concentrations des produits. Le rapport entre les concentrations de l'éther et les surfaces des pics nous a permis de déterminer la pente de la droite de calibration de l'intermédiaire pour chaque débit. La moyenne des pentes pe_{moy} a été considérée par la suite pour le calcul de la concentration du produit intermédiaire. Ainsi, la concentration de l'éther est prise égale à la surface du pic à 8,93 minutes multipliée par la pente moyenne qui vaut $3,61 \cdot 10^{-8}$ mol/l.unité de surface du pic.

$$C_{p-MBME} = A_{eth} \times pe_{moy} \quad (III-1)$$

Connaissant la concentration du produit intermédiaire, nous pouvons déterminer la somme des concentrations de tous les sous-produits.

$$C_{pr.sec.} = C_{p-MT_{initial}} - (C_{p-MT} + C_{p-MBDMA} + C_{p-AH} + C_{p-MBME}) \quad (III-2)$$

III.4. Conclusion

Une méthode fiable et simple d'analyse des produits a été mise au point. Cette méthode donne des résultats précis et répétables et est donc adaptée à l'analyse quantitative des produits. Malgré l'absence d'étalon pour le produit intermédiaire, nous avons pu estimer une pente moyenne de la droite d'étalonnage de ce produit.

Annexe IV

Loi d'Ohm et conductivité des électrolytes supports

IV.1. Introduction

Un circuit électrochimique contient des résistances ohmiques, qui sont principalement des fils ou des plaques composés de matériaux conducteurs électroniques, et l'électrolyte qui est un conducteur ionique. Dans les pièces métalliques, les électrons agissent comme porteurs de charge tandis que, dans l'électrolyte, ce sont les ions qui sont des porteurs de charge. Les conductivités électroniques et ioniques se différencient par leur variation avec la température.

Dans les conducteurs électroniques métalliques (sauf dans les semi-conducteurs), la conductivité électrique décroît quand la température augmente tandis que dans les électrolytes, la conductivité ionique augmente avec la température, grâce à la diminution de la viscosité de la plupart de solvants [Wendt et Kreysa 2001].

La chute de tension provoquée par le passage d'un courant à travers une résistance R est donnée par la loi d'Ohm :

$$U_R = R I \quad (\text{IV-1})$$

La loi d'Ohm n'est valable que si le nombre de porteurs de charge par unité de volume est indépendant du courant [Wendt et Kreysa 2001]. La résistance R d'un composant ohmique cylindrique de longueur l et de section A est donnée par [Dobos 1975] :

$$R = \frac{1}{A} \rho = \frac{1}{A} \frac{l}{\kappa} \quad (\text{IV-2})$$

où ρ représente la résistivité spécifique ($\Omega \text{ m}^2$) et κ la conductivité spécifique du matériau ohmique (S/m).

La combinaison des équations (IV-1) et (IV-2) permet le calcul de la chute de tension ohmique :

$$U_{ohm} = \frac{1}{A} \frac{l}{\kappa} I = \frac{l}{\kappa} i \quad (\text{IV-3})$$

IV.2. Principe de fonctionnement d'un conductimètre

La conductance d'une solution se mesure à l'aide d'un conductimètre et d'une cellule conductimétrique (figure IV-1). Cette cellule est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques métalliques parallèles de même aire A distante de l . Ces deux plaques sont des

électrodes de platine recouvertes de noir de platine. Leur polarisation est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative.

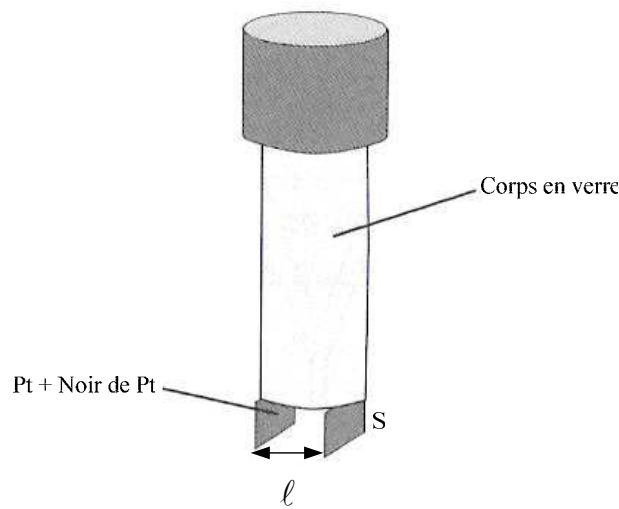


Figure IV-1 : La cellule de conductimétrie [Miomandre et al. 2005].

Une tension alternative ($f = 1000 \text{ Hz}$) évite en effet l'électrolyse et donc la variation de la composition de la solution. La conductance G de la solution, exprimée en Siemens (S), représente l'inverse de la résistance R_u ($G = 1/R_u$). Elle est liée à la conductivité κ par la relation qui suit :

$$G = \frac{\kappa}{k_{cell}} \quad (\text{IV-4})$$

Où $k_{cell} = \ell / A \text{ (m}^{-1}\text{)}$ est la constante de cellule, R_u la résistance de la cellule (Ω).

IV.3. Loi de Kohlraush

On définit la conductivité molaire d'un électrolyte comme le rapport de la conductivité sur la concentration [Dobos 1975]:

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C} \quad (\text{IV-5})$$

Dans le cas des solutions très diluées d'électrolytes où l'on peut négliger les interactions ion-ion, la conductivité molaire tend vers la conductivité molaire limite à dilution infinie λ_m^0 .

La loi de Kohlrausch est une loi empirique qui exprime la dépendance de la conductivité molaire d'un électrolyte en fonction de sa concentration dans le cas des solutions diluées [Girault 2001]:

$$\lambda_m = \lambda_m^0 - K\sqrt{C} \quad (\text{IV-6})$$

avec K une constante empirique.

Cette loi a pour cause l'effet des interactions ion-ion à longue distance lorsque ces derniers sont soumis à un champ électrique. La loi de Kohlrausch peut être justifiée par une modélisation microscopique du transport en solution et par une approche thermodynamique.

En appliquant la loi de Kohlrausch, la conductivité peut être exprimée en fonction de la concentration :

$$\kappa = \lambda_m^0 C - K C^{\frac{3}{2}} \quad (\text{IV-7})$$

IV.4. Mesure et modélisation des conductivités de NaClO₄, LiClO₄ et KF

L'étalonnage de conductimètre est réalisé par une solution KCl dans de l'eau ultra pure. La température étant voisine de 25°C et les conductivités théoriques des différentes concentrations en KCl ont été estimées par les tables du Handbook of Chemistry and Physics (20°C) [Weast 1985] avec :

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial T} \approx 2,5 \% / ^\circ\text{C} \quad [\text{Prentice 1991}] \quad (\text{IV-8})$$

Pour différentes concentrations d'électrolytes supports NaClO₄, LiClO₄ et KF, nous avons mesuré la conductivité dans le méthanol pur en utilisant un conductimètre. Sur la figure IV-2, nous avons une présentation des points expérimentaux de l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration et une modélisation de cette évolution suivant la loi de Kohlrausch.

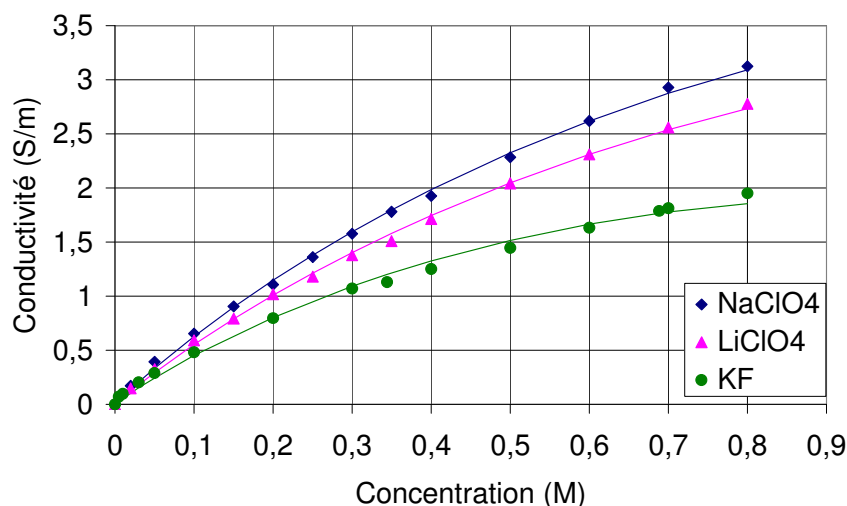


Figure IV-2 : Variation des conductivités des électrolytes supports en fonction de leurs concentrations.

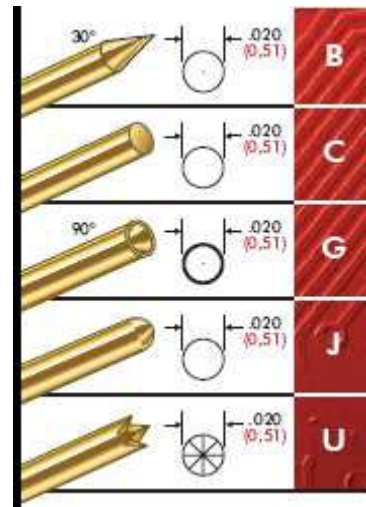
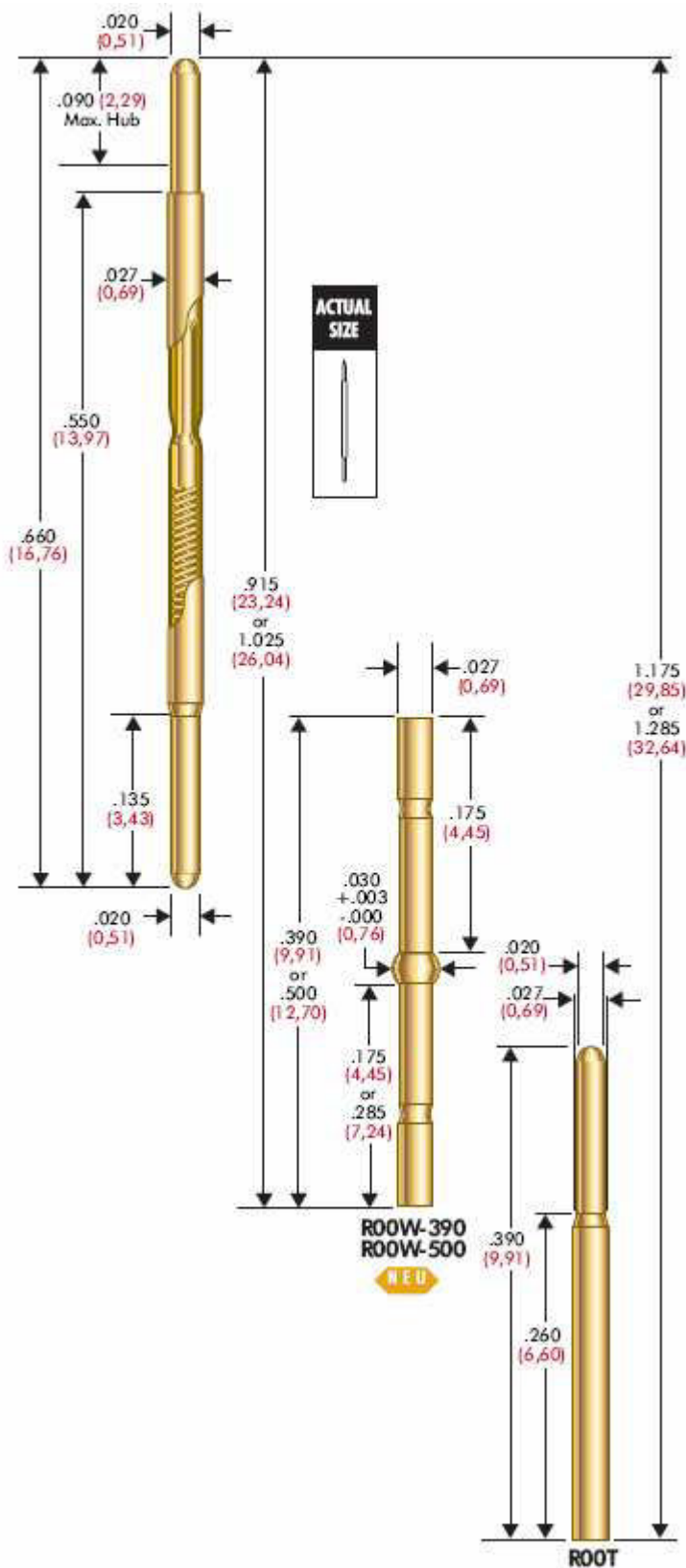
Dans le tableau IV-1, on a les valeurs des conductivités molaires limites λ_m^0 et des constantes empiriques K selon le modèle (IV-7) pour différents électrolytes supports.

Tableau IV-1: les conductivités molaires limites λ_m^0 et les constantes empiriques K pour les différents sels déterminées par le modèle à la température ambiante.

	NaClO ₄	LiClO ₄	KF
$\lambda_m^0 \times 10^{-1} \text{ (S cm}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	7,6	6,7	5,7
$K \times 10^{-3} \text{ (S m}^{-1} \text{ (mol}^{-1} \text{ l)}^{3/2}\text{)}$	4,2	3,6	3,8

Annexe V

Dimensions et caractéristiques du piston ressort (UWE Electronic)



PROBE SPECIFICATIONS

Minimum Centers: .039 (0,99)
 Current Rating: 3 amps continuous
 Spring Force: 1.3 or 1.6 oz. @ .050 (1,27) travel
 Typical Resistance : <55 mΩ
 Working Travel: .050 (1,27)

Rated Force oz (gms)	Preload oz (gms)	Material
1.3 (37)	0.6 (17)	BeCu
1.6 (45)	0.7 (20)	SS

MATERIALS

Barrel: Nickel/silver, preplated gold
 Spring: Beryllium copper or stainless steel, gold plated
 Plunger: Full-hard beryllium copper, gold plated over nickel or optional Duralloy™
 Receptacle: Nickel/silver, gold plated
 Plug-In Terminal: Nickel/silver, gold plated

Series S SIZE 00 .039 CENTERS

Annexe VI

Galvanostat dix voies destiné à « polariser » 10 anodes d'un microréacteur

Description fonctionnelle

Conception : Mathieu WEBER (SEMI)

VI.1. Principe

Le réacteur électrochimique est relié à un galvanostat (figure VI-1) constitué de 10 alimentations indépendantes capables de débiter des courants compris entre 0,002 et 1 A pour un voltage pouvant aller jusqu'à 9V. Un capteur de pression permet d'évaluer la perte de charge de l'écoulement. Deux sondes de température permettent de suivre l'évolution de la température de l'électrolyte. Le galvanostat et les différents capteurs sont reliés au système d'acquisition de données Testpoint®.

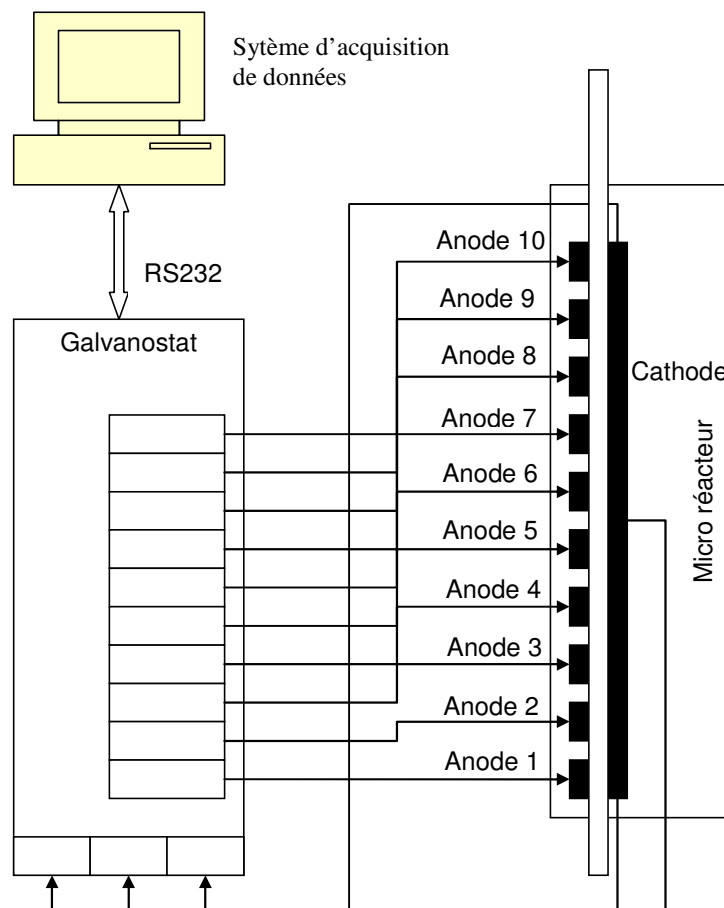


Figure VI-1 : Vue du galvanostat.

VI.2. Schéma synoptique de l'appareil

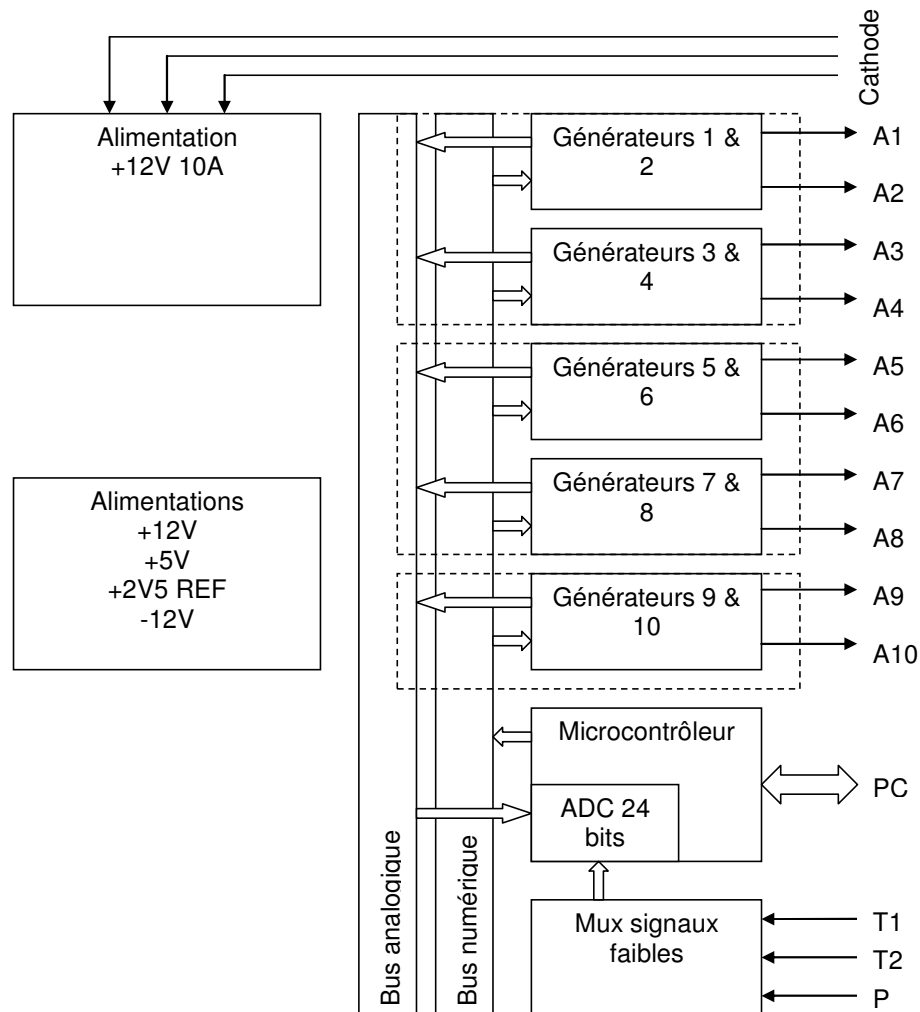


Figure VI-2: Synoptique général du galvanostat.

L'appareil est composé de 5 modules générateurs doubles identiques. Ils sont connectés au bus numérique de type SPI pour le contrôle des tensions et courants. Les modules sont également connectés au bus analogique permettant les mesures de ces tensions et courants.

Une carte (encadrement en pointillés) est composée de 2 modules doubles générateurs. L'appareil est donc constitué de 3 cartes. Le module microcontrôleur permet de programmer les tensions et courants via l'interface série RS232 du PC. Il gère également la régulation des courants en interne. Il est équipé d'un convertisseur sigma delta 24 bits autorisant les mesures directes des températures et de la pression (sans conditionnement du signal).

Les modules générateurs fournissent leur courant à partir d'une alimentation 12 V, 10 A à « découpage ». Une seconde alimentation de type linéaire délivre les tensions nécessaires au fonctionnement des divers modules.

VI.3. Schéma synoptique d'une carte 4 générateurs

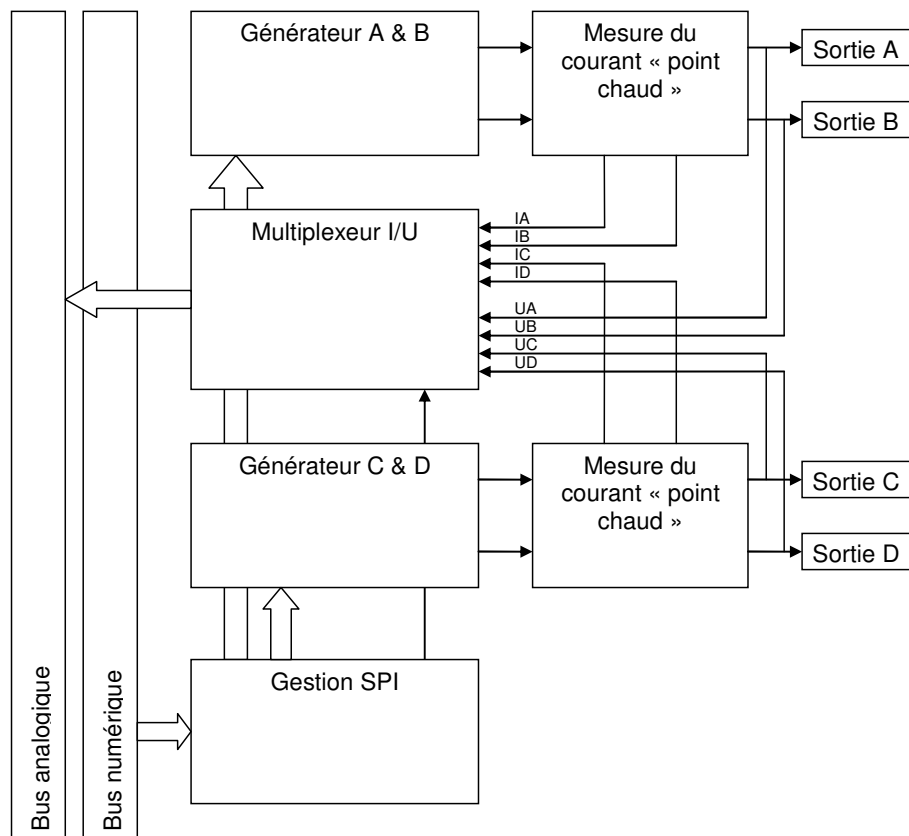


Figure VI-3: Synoptique d'une carte 4 générateurs.

VI.3.1. Les générateurs A&B et C&D :

Les schémas A&B et C&D étant identiques, seules les voies A&B seront détaillées ici.

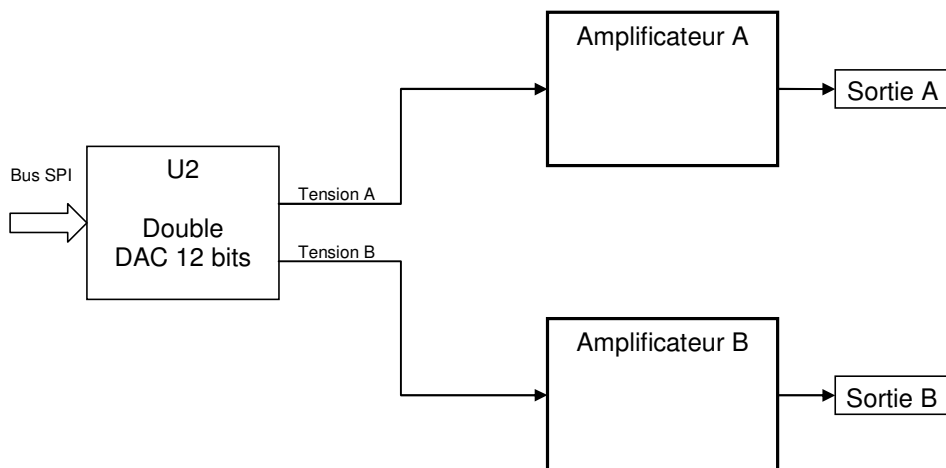


Figure VI-4: Schéma du générateur des voies A&B.

Les schémas « Amplificateur A & B » étant identiques, seule la voie A sera traitée.

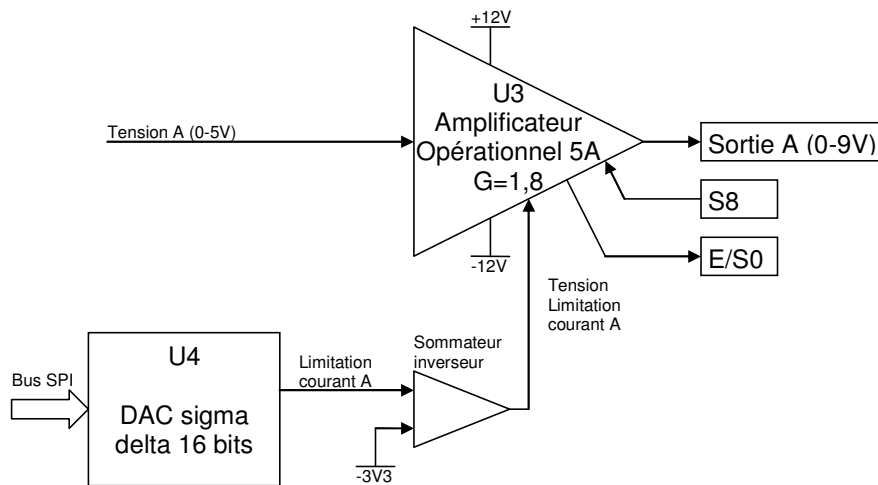


Figure VI-5: Schéma amplificateur A.

Les générateurs sont composés d'amplificateurs opérationnels (OPA548) de puissance capable de fournir 3 A en continu. Ils présentent également la particularité de disposer d'une entrée permettant de limiter le courant de sortie. Cette fonction sera très utile pour mettre en œuvre la régulation du courant de sortie.

Le double convertisseur numérique analogique (DAC 12bits) U2 permet de régler la tension de sortie de 0 à 9 V par pas de 2,2 mV.

Le convertisseur numérique analogique (DAC 16bits sigma delta) U4 associé au sommateur- inverseur va permettre de modifier la limitation du courant de sortie de 1 mA à 2A par pas de 100 μ A.

Le signal de commande S8 permet de désactiver la sortie de l'amplificateur.

Le signal d'indication E/S0 passe à 1 lorsque l'amplificateur est en surchauffe.

Le bus SPI (Serial Peripheral Interface) permet de programmer les convertisseurs en limitant le nombre de broches nécessaires à 3.

VI.3.2. Mesure du courant « point chaud »

Les schémas étant identiques entre les voies A&B et C&D, seules les voies A&B seront détaillées ici. La mesure se fait sur la sortie positive en amplifiant 50 fois la tension aux bornes d'une résistance de 0,1 Ω parcourue par le courant de sortie.

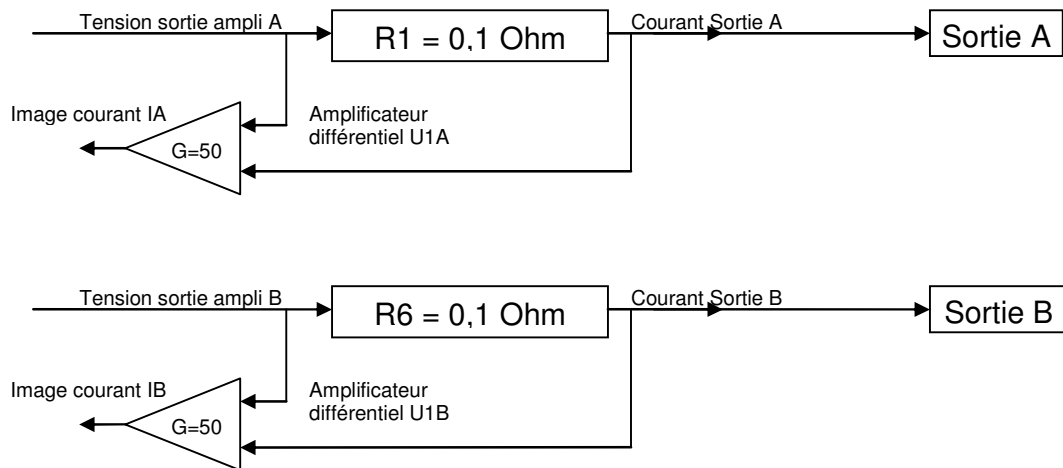


Figure VI-6: Schéma électronique des alimentations A&B.

VI.3.3. Le multiplexeur I/U

Pour pouvoir lire les tensions et courants des quatre voies, nous utilisons un multiplexeur actionné par les commandes EnV pour lire les tensions, EnI pour les courants. Ces commandes permettent également de désactiver entièrement la lecture en cas de scrutation d'une carte « 4 générateurs » différente. Le bus analogique est composé de quatre entrées du convertisseur sigma delta utilisé pour l'acquisition via la carte microcontrôleur.

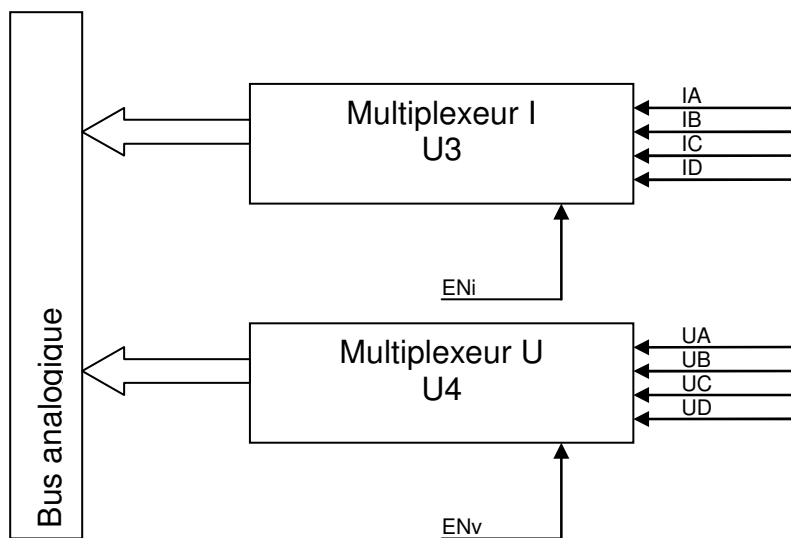


Figure VI-7: Schéma multiplexeur I/U.

VI.3.4. La gestion “Serial Peripheral Interface”

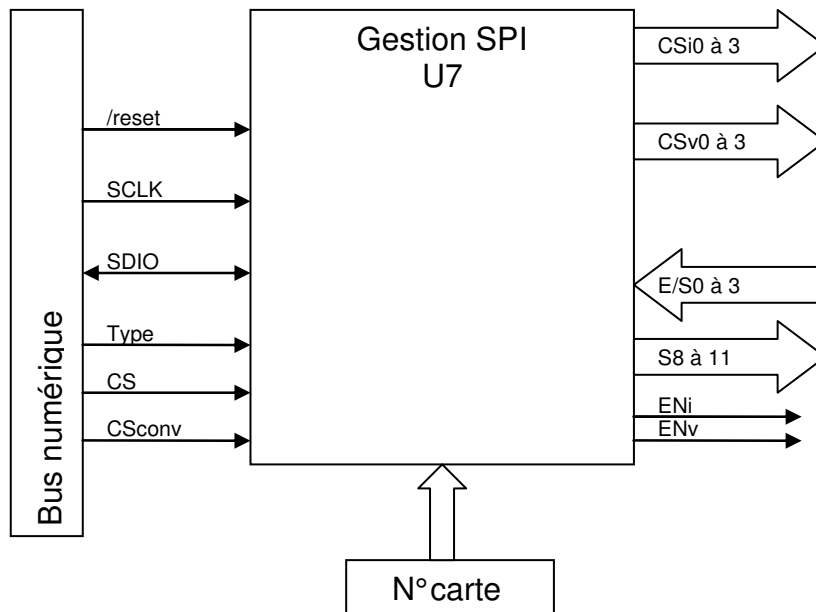


Figure VI-8: Schéma du module de Gestion SPI.

La fonction principale de ce circuit est de générer les signaux nécessaires à la sélection des convertisseurs (CSi0 à 3 et CSv0 à 3) à partir d'un mot de commande fourni par le microcontrôleur via le bus numérique.

Le contrôle d'activation des amplificateurs (signaux S8 à 11) est accessible via un mot de commande à travers le bus numérique.

Les états « surchauffe » (E/S0 à 3) des amplificateurs sont lisibles également à travers U7.

Les signaux de commande du multiplexeur (ENi et ENv) sont gérés à partir de « Type » et du « n° de carte ».

VI.4. La carte microcontrôleur

La carte microcontrôleur est basée sur le PIC16F876 (U1) de Microchip.

Il est entouré :

1. d'une interface de conversion des signaux RS232 (U3) pour assurer la communication avec le PC.
2. du convertisseur sigma delta 24 bits (U4) ADS1256 de Texas Instrument.

Le microcontrôleur a pour rôle de répondre aux instructions venant du PC à savoir :

1. configurer les voies du galvanostat en tension et/ou courant.

2. mesurer les tensions, courants, températures, pression et les retransmettre vers le PC.
3. réguler les courants de chaque voie.

Le convertisseur 24 bits va permettre de faire l'acquisition des signaux issus du bus analogique (AN1 à 4) ainsi que ceux issus du multiplexeur « signaux faibles » en différentiel (AN5-6 et AN7-8).

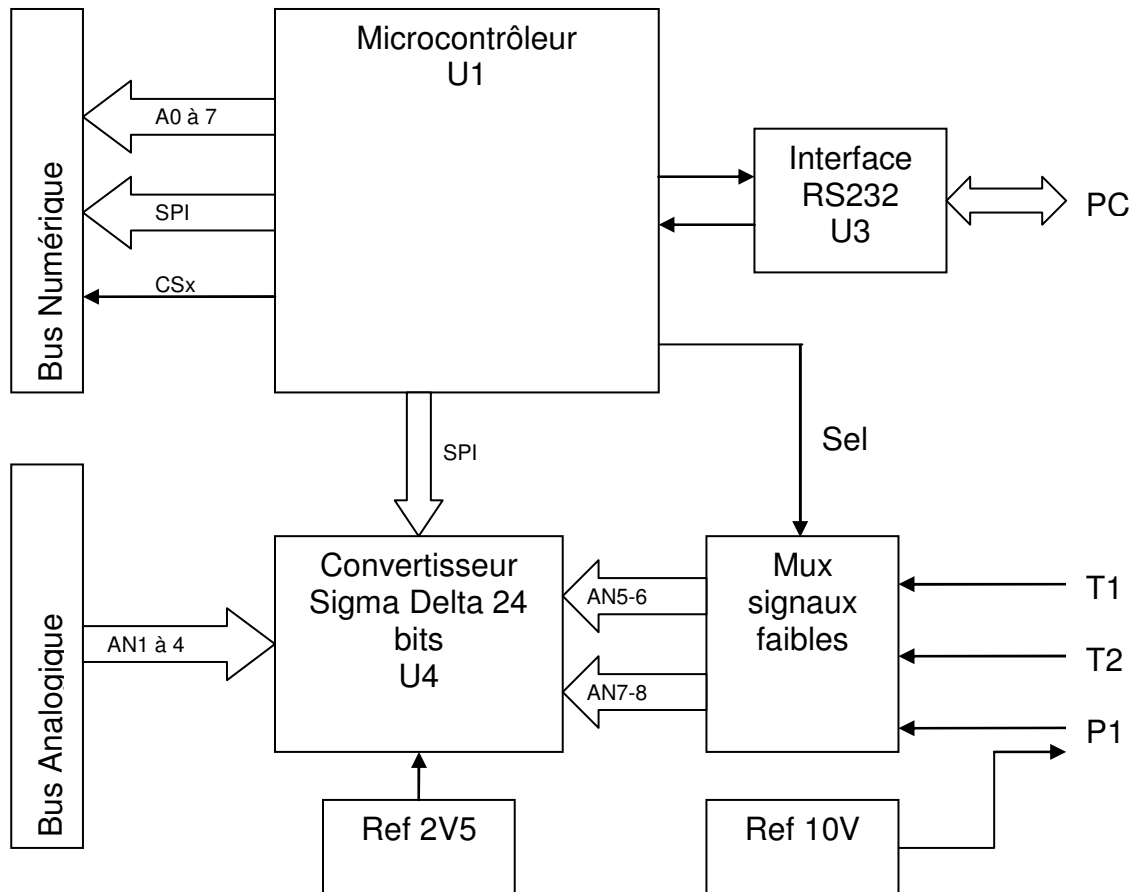


Figure VI-9: Schéma de la carte microcontrôleur.

Annexe VII

Méthode de calcul de l'estimation de la chute ohmique dans la cellule

La résistance de contact pour chaque segment anodique est de l'ordre de 3 Ω . En court-circuitant les dix segments anodiques, la résistance de contact est ainsi équivalente à 0,3 Ohm environ. La résistance de contact cathodique est aussi de l'ordre de 0,3 Ω . La résistance globale des conducteurs a été donc estimée à 0,6 Ω . Cette résistance est supposée constante bien qu'elle puisse varier dans le temps (problème de contact et vieillissement de la surface de carbone vitreux).

La surtension cathodique peut être exprimée selon une loi dérivée de la loi de Tafel :

$$|\eta_c| = m_c \log\left(\frac{i}{i_{0c}}\right) \quad (\text{VII-1})$$

La cinétique de dégagement d'hydrogène en milieu méthanol sur une surface d'acier inoxydable est moins connue. En milieu aqueux, on admet généralement que la réduction comporte un premier échange électronique selon un mécanisme de Volmer, puis une réaction Heyrovski avec un deuxième échange électronique selon un mécanisme de type Tafel avec un très faible recouvrement de l'hydrogène à la surface de l'électrode [Vetter 1967, Hine 1985]. Bien que sur certains matériaux, les courbes i - E présentent deux pentes de Tafel à 60 et 120 mV/décade environ, dans le domaine de densité de courant usuel, cette pente m_c est voisine de 120 mV/décade, correspondant à un électron impliqué dans l'étape électrochimique limitante. Il n'est toutefois pas certain qu'un tel mécanisme soit valable en milieu méthanol.

De plus, en milieu aqueux, la densité de courant d'échange pour le dégagement d'hydrogène, ramenée à une loi globale équivalente de type Tafel, est inférieure à 1 A/m² [Vetter 1967, Brown et al. 1982]. En milieu organique, cette densité de courant d'échange doit être bien inférieure. Dans nos calculs, et afin de pouvoir ramener la chute ohmique à l'ordonnée à l'origine, nous avons supposé une densité de courant d'échange i_{0c} très faible, égale à 10⁻⁷ A/m².

Une surtension anodique exprimée selon une loi dérivée de la loi de Tafel n'était pas valable dans notre cas car on obtient des surtensions anodiques négatives. Pour cette raison, et bien que la réaction soit irréversible, nous avons considéré le formalisme réversible suivant une loi de type Butler-Volmer :

$$i = i_{0a} [\exp(b_a \eta_a) - \exp(-b_a \eta_a)] \quad (\text{VII-2})$$

La surtension anodique est par conséquent supposée égale à [Zhang et al. 2002]:

$$\eta_a = \frac{m_a}{\ln 10} \text{Arc sinh} \left(\frac{i}{2 i_{0a}} \right) \quad (\text{VII-3})$$

Où la pente de Tafel m_a est prise égale à 140 mV/décade et la densité de courant d'échange i_{0a} est une loi du premier ordre de la concentration en anisole C_{p-MT} (comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre 2) :

$$i_{0a} = n_{ea} F k_a \bar{C}_{p-MT} \quad (\text{VII-4})$$

Si $k_a = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ est la constante globale de la réaction anisole \rightarrow acétal et $n_{ea}=4$ (chapitre 2). La concentration \bar{C}_{p-MT} est une concentration moyenne entre l'entrée et la sortie. En supposant un comportement de type piston, \bar{C}_{p-MT} peut être estimée par la moyenne logarithmique des concentrations d'entrée et de sortie. La chute ohmique dans la solution peut être ainsi calculée selon :

$$U_{ohm} = U - E_0 - U_{cond} - U_{ohm} - \eta \quad (\text{VII-5})$$

- avec
- E_0 : potentiel d'équilibre (réversible) de la cellule (V)
 - η : somme des surtensions aux électrodes $=\eta_a + |\eta_c|$ (V)
 - U_{cond} : chute ohmique dans les conducteurs (V)
 - U_{ohm} : chute ohmique dans l'électrolyte (V)

La chute ohmique dans les conducteurs est égale à :

$$U_{cond} = R_{cond} I \quad (\text{VII-6})$$

avec R_{cond} : la résistance électrique des fils de courant et des contacts (Ω)

La chute ohmique dans l'électrolyte est égale à :

$$U_{ohm} = R_{ohm} I = \frac{i d}{\kappa} \quad (\text{VII-7})$$

avec R_{ohm} : la résistance ohmique de l'électrolyte

Annexe VIII

Estimation de la tension thermoneutre dans la cellule

En premier lieu, il s'agit de définir l'ensemble des deux réactions électrochimiques, et d'estimer globalement la variation d'enthalpie. Le p-MT est mis en contact avec du méthanol pour donner le p-MBDMA, qui est un diéther, et des protons. A la cathode, les protons sont réduits pour former de l'hydrogène. Globalement, on a la réaction :



Des mesures faites à courant nul dans le réacteur électrochimique ont fourni une valeur de la tension à vide voisine de 1,90 V en prenant comme électrode de référence la cathode en acier inoxydable, valeur un peu supérieure au potentiel de l'anode de carbone vitreux correspondant au démarrage de l'oxydation, de l'ordre de 1,35V/SCE, soit 1,59V/SHE. La tension à vide est reliée à la différence d'enthalpie libre de la réaction globale :

$$E_0 = \frac{\Delta G}{n_e F} \quad (\text{VIII-2})$$

avec $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (VIII-3)

L'estimation de la variation d'entropie globale ΔS devrait permettre d'estimer la variation d'enthalpie, puis la tension thermoneutre :

$$\Delta S = S_{p\text{-MBDMA}} + 2 S_{\text{H}_2} - S_{p\text{-MT}} - 2 S_{\text{MeOH}} \quad (\text{VIII-4})$$

dans lequel S_j désigne l'entropie de formation du constituant j à 298K.

Les enthalpies de formation de l'hydrogène et du méthanol peuvent être tirés de tables [Weast 1985, Yaws 1999] :

$$S_{\text{H}_2} = 31,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{\text{MeOH}} = 242 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

En ce qui concerne les deux autres constituants, nous avons considéré que la formation de p-MBDMA était une double formation d'éther sur le groupement méthyle d'un hydrocarbure. Les données pour le couple méthyl-anisole/méthylanisole methyl ether ne sont pas disponibles et nous avons estimé la différence d'entropie à 298K entre plusieurs alcanes et méthyl éther correspondant à partir des entropies de formation publiées dans le Chemical Properties Handbook [Yaws 1999] et reportées plus récemment dans les travaux de Vansteenkiste [2006]:

Méthoxy-Ethane	Et-O-Me	$\Delta S_{\text{ether}} = 81,13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Méthoxy-Propane	Pr-O-Me	$\Delta S_{\text{ether}} = 79,22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Méthoxy-n-Bu	nBu-O-Me	$\Delta S_{\text{ether}} = 80,07 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Considérant une valeur moyenne de $80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ par fonction éther, nous avons estimé la différence d'entropie de formation entre l'acétal et l'anisole à $160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cette estimation conduit à la différence d'entropie de la réaction globale :

$$\Delta S \approx -261,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Le potentiel thermoneutre est ainsi estimé à :

$$U_{th} = E_0 + \frac{T \Delta S}{n_e F} \approx 1,70 \text{ V} \quad (\text{VIII-5})$$

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Christos COMNILELLIS, Professeur, EPFL, ISIC, Lausanne, Suisse

Monsieur André SAVALL, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ATTOUR Anis

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Réacteur d'électrosynthèse microstructuré : conception, étude et développement
appliqués à l'oxydation du 4-méthylanisole"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 16 avril 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

