Électrodes volumiques multisectionnées : conception, étude et développement appliqués à l'électrosynthèse du D-arabinose

Cécile Vallières

▶ **To cite this version:**

Cécile Vallières. Électrodes volumiques multisectionnées : conception, étude et développement appliqués à l'électrosynthèse du D-arabinose. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL123N . tel-01776319

HAL Id: tel-01776319
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776319

Submitted on 24 Apr 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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

97 INPL 123N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THESE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité: Génie des Procédés

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

par Cécile VALLIERES

Electrodes volumiques multisectionnées: Conception, étude et développement appliqués à l'électrosynthèse du D-arabinose.

Soutenue publiquement le 29 octobre 1997 devant le jury composé de:

Rapporteurs:

Prof. H. GIRAULT: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne
Prof. A. SAVALL: Université Paul Sabatier, Toulouse

Examinateurs:

Prof. M. MATLOSZ: Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy
[illegible] des Sciences du Génie Chimique, Nancy
[illegible] Roure S.A., Genève

D 136 003353 4

13600 33534

97 INPL 123 N

[M] 1997 VALLIERES, C.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

THESE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité: Génie des Procédés

par Cécile VALLIERES

Electrodes volumiques multisectionnées: Conception, étude et développement appliqués à l'électrosynthèse du D-arabinose.

Soutenue publiquement le 29 octobre 1997 devant le jury composé de:

Rapporteurs:

Prof. H. GIRAULT: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne
Prof. A. SAVALL: Université Paul Sabatier, Toulouse

Examinateurs:

Prof. M. MATLOSZ: Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy
Dr. G. VALENTIN: Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy
Dr. P.A. VAUDANO: Givaudan-Roure S.A., Genève

Raveté pas janmé ni
raison douvant poule.

Qu'il me soit ici permis de remercier :

- D. Tondeur et N. Midoux, respectivement directeur du laboratoire et responsable du groupe Transfert et Réactions Electrochimiques et Polyphasiques lors de mon arrivée, de m'avoir accueillie sous leur responsabilité.

- M. Matlosz de m'avoir acceptée comme doctorante, pour sa disponibilité malgré un emploi du temps parfois surchargé et pour son aide tout au long de ces trois années.

- A. Savall (Université Paul Sabatier, Toulouse) et H. Girault (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse) d'avoir accepté de lire et de juger ce travail.

- P.A. Vaudano (Givaudan Roure S.A., Genève) et G.Valentin (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy) d'avoir accepté de participer à ce jury.

- C. Grandjean pour son aide précieuse et pour la qualité de son travail lors de la fabrication des cartes électroniques. A. Chenu pour le temps passé à construire les alimentations électriques.

- L.M. Vincent pour ses conseils et son aide en acquisition de données.

- P. Simon pour son aide technique lors de la conception de l'installation.

- F. Blanchard et les thésards du groupe GPBA (Manu, Rémy, Claude, ...) pour leur aide en analyse chromato, leur bonne humeur souvent débordante et pour les pauses avec ou sans café.

- le personnel de l'atelier, en particulier P. Baurain, de ne pas m'avoir demandé d'aide lors du nettoyage de l'atelier suite à la réalisation des pièces en graphite.

- Laurence, Isabelle, Martine pour leur compassion d'effectuer une thèse.

- Frédéric et Rachel pour leurs encouragements et prodigieux conseils que j'aurai peut être dû suivre.

- Olivier, Stéphane, Alain de m'avoir encouragée jusqu'au bout sans faillir...

- ceux que j'ai peut être oubliés et qui pensent avoir une part de responsabilité dans ce travail...

Résumé

L'utilisation industrielle de procédés électrochimiques nécessite des réacteurs possédant une grande surface active pour un faible volume occupé. Les électrodes poreuses tridimensionnelles, à travers lesquelles l'électrolyte à traiter peut s'écouler, remplissent parfaitement cet objectif. Cependant, les performances de tels réacteurs sont limitées par la distribution, non-uniforme, de densité de courant ou de potentiel à l'intérieur du volume considéré. La connaissance de ces distributions est importante car les non-uniformités créées en terme de vitesses et de sélectivités des réactions électrochimiques ont des conséquences considérables sur les performances et le développement industriel de ces procédés. Afin de palier à ces inconvénients, un projet d'utilisation d'une électrode poreuse sectionnée pour contrôler la densité de courant le long de l'électrode a été mis en place.

Une nouvelle électrode poreuse sectionnée fonctionnant en configuration parallèle est présentée et mise en oeuvre dans cette étude. Cette électrode consiste en un assemblage de tranches poreuses, alternées conductrices et isolantes. Chaque tranche poreuse est connectée à un générateur de courant indépendant.

Un système électrochimique modèle, constitué de deux réactions en compétition, a été choisi. La réaction principale est l'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose, intermédiaire dans de multiples synthèses chimiques ou biochimiques. La réaction secondaire est la formation d'oxygène par décomposition de l'eau. Les deux oxydations se produisent par un transfert de 2 électrons. Une étude sur un système à électrode tournante a permis la détermination des constantes cinétiques.

Le traitement de volumes d'électrolytes importants nécessite de longues électrodes. Le problème posé par le contrôle du potentiel est principalement dû à la chute de potentiel dans le sens de l'écoulement de l'électrolyte. L'électrode sectionnée consiste en tranches fines et poreuses, reliées de façon indépendante à un générateur de courant. Le prototype construit, possède dix tranches de graphite, chacune de 0,5 cm d'épaisseur, et permet le fonctionnement en configuration à 1, 2, 5 ou 10 sections. Afin de comparer les performances d'une électrode volumique traditionnelle et sectionnée, le rendement faradique, exprimé comme le rapport entre le courant d'oxydation du gluconate de sodium et le courant total, est étudié en fonction du nombre de sections. Le rendement faradique augmente d'un facteur 2 à 2,5 lorsque la configuration passe de 1 à 10 sections. Une comparaison des performances théoriques prédites et mesurées sur le prototype nous autorise à extrapoler les performances lorsque le nombre de sections augmente. Les rendements faradiques maxima sont atteints à partir d'une configuration à 50 sections.

Abstract

Industrial-scale electrochemical processes require the use of reactors with a large electroactive surface in a limited volume. Porous electrode systems with flowing electrolytes can be used to satisfy this requirement. The performance of such reactors is limited by the influence of the current and potential distributions over the volume of the electrode. In practice, knowledge of these distributions is of great importance, since the nonuniformities that they cause in the rates and selectivities of electrochemical reactions can have considerable impact on process feasibility and performance. One possible solution to the problem of non uniform current and potential distributions involves the use of porous sectioned electrodes.

In this work, a new multisectioned flow-through porous electrode consisting of alternating microstructures of conducting and insulating sections is investigated. Each conducting slice of the electrode is connected to an independent current generator.

The analysis presented here focuses on a model electro-oxidation mechanism consisting of two competitive reactions in aqueous solution. The main reaction is the oxidation of gluconic acid to produce D-arabinose, a reaction of interest for a number of chemical and biochemical syntheses. The side reaction is evolution of oxygen by decomposition of water. Both reactions are two-electron transfers. A study of this system on a rotating disk electrode has allowed a determination of the kinetic constants.

High volumetric throughputs require long electrodes and the problem of potential control is due essentially to the potential drop in the electrolyte solution in the current flow direction. The multisectioned flow-through configuration consists of finely segmented conducting porous slices connected to independent current generators. Our prototype consists of 10 slices of graphite, each of 0.5 cm thickness. In order to compare the performances of the traditional and multisectioned configurations, the overall reactor selectivity, expressed in terms of the ratio of the current of the gluconic acid oxidation to the total current, is studied as a function of the number of sections. The overall selectivity increases by a factor 2 to 2,5 when the reactor configuration changes from 1 to 10 sections. A comparison of the predicted theoretical performance with experimental measurements on the 10-section prototype allowed us to extrapolate the performance of the sectioned electrode with increasing the number of sections. A maximum in selectivity is obtained for a 50-section configuration.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre 1: Amélioration des performances des cellules électrochimiques en synthèse organique

1.1. Diminution de la consommation d'énergie 5

1.1.1. Réactions appariées 6

1.1.1.1. Etapes consécutives appariées 6

1.1.1.2. Etapes distinctes appariées 7

1.1.1.3. Exemples d'applications industrielles des réactions appariées 10

1.1.2. Réduction de la chute ohmique 11

1.1.2.1. La cellule DEM (Dished Electrode Membrane) 11

1.1.2.2. Electrodes coplanaires interdigitées 12

1.1.2.3. Utilisation de microélectrodes en électrosynthèse 13

1.1.3. Elimination des séparateurs 13

1.2. Amélioration du transfert de matière 13

1.2.1. Les cellules de type filtre - presse 13

1.2.2. La cellule "Swiss-Roll" 15

1.2.3. Nouvelles configurations de cellules électrochimiques 16

1.2.3.1. Cellules à cylindres coaxiaux 16

1.2.3.2. Cellules à écoulement entre disques 17

1.2.3.3. Cellules à écoulement pulsé 17

1.3. Augmentation de la sélectivité 18

1.3.1. Modification des conditions de contrôle électrique 18

1.3.2. Modification de la configuration de l'électrode 19

1.3.2.1. Modification apportées à la contre-électrode 19

1.3.2.2. Uniformisation de la distribution de courant ou de potentiel 19

1.4. Conclusions 21

1.5. Références bibliographiques 21

Chapitre 2: Etude du système modèle: l'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose

2.1. Etude bibliographique de l'oxydation de l'acide gluconique en arabinose **25**

2.1.1. Chimie des sucres 26

2.1.2. Synthèses électrochimiques du D-arabinose 28

2.1.3. Production et utilisation industrielle du D-arabinose 30

2.2. Comportement du gluconate de sodium en polarisation **31**

2.2.1. Montage expérimental 31

2.2.2. Courbes intensité - potentiel 32

2.3. Préparation de l'électrode en graphite **35**

2.4. Détermination des constantes physico-chimiques et cinétiques **36**

2.4.1. Oxydation du gluconate de sodium 36

2.4.1.1. Détermination du coefficient de diffusion du gluconate de sodium 36

2.4.1.2. Modélisation des courbes de polarisation 38

2.4.2. Oxydation du solvant de l'électrolyte 39

2.4.2.1. Reproductibilité des mesures en polarisation 39

2.4.2.2. Modélisation des courbes de polarisation 41

2.5. Production d'arabinose par oxydations exhaustives **42**

2.5.1. Production de D-arabinose 42

2.5.2. Reproductibilité des oxydations préparatives 46

2.5.3. Détérioration électrochimique du D-arabinose 47

2.6. Conclusions **48**

2.7. Références bibliographiques **49**

Chapitre 3: Conception de l'électrode volumique sectionnée

3.1. Les réacteurs à électrodes volumiques **51**

3.1.1. Généralités sur les électrodes volumiques 51

3.1.2. Distribution du potentiel dans une électrode volumique axiale 53

3.1.3. Cas particulier de l'électrode axiale fonctionnant en régime de contrôle cinétique 54

3.2. Présentation de l'électrode sectionnée en graphite **55**

3.2.1. L'électrode sectionnée 55

3.2.2. La tranche en graphite 57

3.3. Description du montage expérimental **58**
3.3.1. La cellule électrochimique 58
3.3.2. Le circuit hydraulique 61
3.3.3. Les alimentations électriques 62
3.3.3.1. Gamme de courant et de potentiel des alimentations électriques 62
3.3.3.2. Echauffement de la cellule 63
3.3.3.3. Consommation électrique pour l'oxydation du gluconate de sodium 63
3.4. Caractéristiques du montage expérimental **65**
3.4.1. Caractérisation de l'écoulement par conductimétrie 65
3.4.1.1. Mode opératoire 65
3.4.1.2. Résultats 66
3.4.2. Le transport de matière dans l'électrode sectionnée 67
3.4.2.1. Distance nécessaire à l'établissement de profils paraboliques de vitesse 67
3.4.2.2. Coefficient de transport de matière du gluconate de sodium 68
3.4.3. Vitesse de disparition du gluconate de sodium 69
3.4.4. Calcul de la perte de charge dans l'électrode sectionnée 70
3.5. Conclusions **70**
3.6. Références bibliographiques **71**

Chapitre 4: Production de D-arabinose dans l'électrode sectionnée

4.1. Préparation des électrodes en graphite **73**
4.2. Reproductibilité des oxydations sur chaque tranche **75**
4.3. Oxydations complètes dans l'électrode sectionnée **77**
4.3.1. Description des configurations et des conditions opératoires utilisées 77
4.3.2. Caractéristiques de fonctionnement 79
4.3.3. Influence de la configuration d'électrode sur le rendement faradique et la sélectivité chimique des oxydations complètes 80
4.4. Influence de la configuration de l'électrode sectionnée sur les rendements faradiques d'oxydations à faible taux de conversion **81**
4.4.1. Description des configurations 81
4.4.2. Protocole de mise en fonctionnement et conditions opératoires utilisées 82
4.4.3. Tensions de cellule lors des différentes oxydations 82
4.4.4. Détermination théorique de la chute de tension entre les sections 1 et 10 84

4.4.5. Reproductibilité des mesures de rendement faradique 85

4.4.6. Variation du rendement faradique en fonction de la configuration et de la densité de courant 85

4.5. Modification des conditions opératoires 86

4.5.1. Modification de la longueur totale de l'électrode en configuration 1 87

4.5.2. Modification du débit 87

4.5.3. Modification de la concentration initiale en gluconate de sodium 89

4.6. Conclusions 90

Chapitre 5: Comportement théorique de l'électrode sectionnée

5.1. Détermination du rendement faradique dans une électrode volumique traditionnelle 93

5.2. Détermination du rendement faradique dans une électrode volumique sectionnée 95

5.2.1. Hypothèses simplificatrices 95

5.2.2. Cas de l'électrode sectionnée idéale 96

5.2.3. Cas de l'électrode sectionnée réelle 96

5.3. Comportement théorique de l'électrode sectionnée construite 97

5.3.1. Utilisation des paramètres cinétiques mesurés sur l'électrode tournante 97

5.3.2. Détermination de nouveaux paramètres cinétiques 100

5.3.3. Etude théorique de la nouvelle cinétique 102

5.4. Influence des paramètres de modélisation 103

5.4.1. Rendement faradique sur une électrode plane 103

5.4.2. Influence du coefficient de transport de matière 104

5.5. Distribution théorique de potentiel et de courant dans l'électrode sectionnée 105

5.5.1. Distribution de potentiel 105

5.5.2. Distribution de courant 107

5.6. Détermination de la configuration d'électrode sectionnée "idéale" 108

5.6.1. Variation du rendement faradique 108

5.6.2. Distribution du courant 109

5.7. Conclusions 109

5.8. Références bibliographiques 110

Perspectives de développement et Conclusion générale

1. Développement du procédé à électrode sectionnée **111**

1.1. Investissement nécessaire à la construction d'une unité pilote idéale 111

1.2. Perspectives de développement 112

2. Conclusion générale **114**

3. Références bibliographiques **115**

Annexes

Annexe 1: Méthode d'analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance **117**

Annexe 2: Schéma électronique des alimentations électriques **119**

A2.1. Schéma de principe des alimentations électriques 119

A2.2. Plaques de circuits imprimés 120

A2.3. Liste des composants électroniques nécessaire à chaque alimentation 121

A2.4. Alimentations électriques 123

Annexe 3: Le système d'acquisition et le prototype d'électrode sectionnée **125**

A3.1. Le système d'acquisition 125

A3.2. La tranche en graphite 125

A3.3. La cellule en altuglass 127

Annexe 4: Aspects technico-économiques du procédé à électrode sectionnée **129**

A4.1. Vitesse spatiale normalisée 129

A4.2. Prix de revient de l'arabinose 130

A4.3. Références bibliographiques 131

Nomenclature **133**

Références bibliographiques **137**

Introduction générale

Introduction générale

Les premiers électrolyseurs industriels ont été constitués de plaques planes parallèles. Afin d'accroître la surface active par unité de volume, la technologie des électrolyseurs a évoluée, au fil du temps, vers des systèmes d'électrodes poreuses. Celles-ci sont, le plus souvent, des empilements de grilles métalliques, des lits fixes ou fluidisés. La solution électrolytique à traiter percole au travers de l'électrode poreuse dans un système ouvert, avec ou sans recyclage.

Les électrodes volumiques n'ont, malheureusement, pas connu l'essor souhaité au niveau industriel car la distribution du potentiel ou de la densité de courant joue souvent un rôle limitant dans le fonctionnement de tels réacteurs électrochimiques. L'application d'un potentiel ou d'une densité de courant au niveau macroscopique se fait de façon contrôlée grâce à des appareillages classiques (potentiomètres, générateurs de courant, ...). Cependant, certains facteurs, comme la géométrie de la cellule, les phénomènes de transport de matière, peuvent créer des disparités locales au sein de l'électrode. Ces variations locales entraînent, dans la majorité des cas, des non-uniformités de la distribution de la densité de courant ou de potentiel, et ainsi des variations locales sur les performances de l'électrode.

Afin d'illustrer ces variations, considérons le cas de deux réactions A et B en compétition et étudions les performances en fonction de la densité de courant. La représentation de Tafel des réactions A et B est donnée sur la figure 1(a).

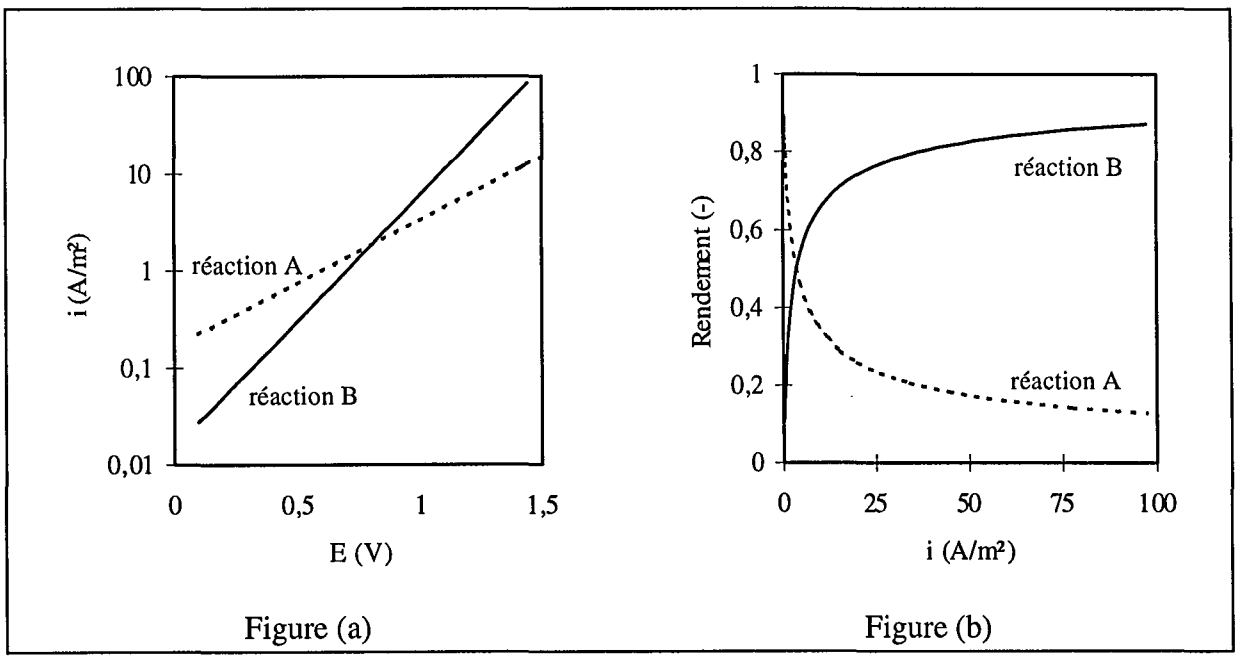


Figure 1: Exemple de comportement des performances (figure 1(b)) vis à vis de deux réactions en compétition en fonction de la densité de courant totale appliquée. La représentation de Tafel des deux réactions est donnée sur la figure 1(a).

La figure 1(b) prouve que les performances d'une électrode, en terme de rendement faradique, vis-à-vis des réactions A et B dépendent très nettement de la valeur de la densité de courant totale appliquée. Il apparaît au vu de cette figure, que de faibles variations dans la valeur de la densité de courant locale entraînent une chute importante des performances. Si nous considérons maintenant que la réction B est la dégradation du produit initialement formé lors de la réaction A, la nécessité d'obtenir une distribution de densité de courant uniforme dans une électrode volumique prend tout son sens.

Les variations locales de la distribution de densité de courant sont liées, en particulier, à l'épaisseur de l'électrode volumique dans le sens du courant. La mise en oeuvre d'une électrode, constituée de plusieurs sections fines et indépendantes, pourrait améliorer l'uniformité de la distribution de courant sur l'ensemble de l'électrode volumique. Les performances d'une telle électrode seraient alors supérieures à celles d'une électrode volumique traditionnelle possédant les mêmes caractéristiques géométriques. Une étude préliminaire théorique [1], basée sur des réactions consécutives, montre qu'un tel concept est effectivement favorable pour les performances de réaction électrochimique.

La démonstration expérimentale de l'amélioration des performances dans une électrode sectionnée passe par la construction d'un tel prototype. L'étude réalisée consiste à concevoir un électrolyseur fonctionnant dans les configurations traditionnelle et sectionnée, et à comparer leurs performances vis à vis d'une réaction préalablement choisie. 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 uniformiser les distributions de potentiel ou de courant par divers moyens.

Afin de mettre en oeuvre l'électrode sectionnée, il est primordial de choisir une réaction test adéquate. Une étude bibliographique des différentes possibilités a permis de déterminer que l'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose sur une électrode en graphite correspondait à notre cahier des charges. Le chapitre 2 présente un résumé des connaissances concernant cette oxydation, ainsi qu'une étude cinétique réalisée sur un système à électrode tournante. Ces essais ont permis la détermination des paramètres nécessaires au dimensionnement d'une électrode sectionnée. Le chapitre 3 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 le chapitre 4. La modélisation du comportement de l'électrode sectionnée, dans le chapitre suivant, permet de reproduire les résultats obtenus et de les extrapoler afin de caractériser une électrode sectionnée "idéale" pour l'oxydation du gluconate de sodium.

Enfin, les possibilités d'un développement à l'échelle industrielle pour une telle électrode volumique sectionnée sont présentées dans le chapitre "perspectives et conclusion générale".

Chapitre 1

Amélioration des performances des procédés électrochimiques en synthèse organique

Chapitre 1:
Amélioration des performances des cellules électrochimiques en synthèse organique

1.1. Diminution de la consommation d'énergie **5**
1.1.1. Réactions appariées 6
1.1.1.1. Etapes consécutives appariées 6
1.1.1.2. Etapes distinctes appariées 7
1.1.1.3. Exemples d'applications industrielles des réactions appariées 10
1.1.2. Réduction de la chute ohmique 11
1.1.2.1. La cellule DEM (Dished Electrode Membrane) 11
1.1.2.2. Electrodes coplanaires interdigitées 12
1.1.2.3. Utilisation de microélectrodes en électrosynthèse 13
1.1.3. Elimination des séparateurs 13
1.2. Amélioration du transfert de matière **13**
1.2.1. Les cellules de type filtre - presse 13
1.2.2. La cellule "Swiss-Roll" 15
1.2.3. Nouvelles configurations de cellules électrochimiques 16
1.2.3.1. Cellules à cylindres coaxiaux 16
1.2.3.2. Cellules à écoulement entre disques 17
1.2.3.3. Cellules à écoulement pulsé 17
1.3. Augmentation de la sélectivité **18**
1.3.1. Modification des conditions de contrôle électrique 18
1.3.2. Modification de la configuration de l'électrode 19
1.3.2.1. Modification apportées à la contre-électrode 19
1.3.2.2. Uniformisation de la distribution de courant ou de potentiel 19
1.4. Conclusions **21**
1.5. Références bibliographiques **21**

1. Amélioration des performances des procédés électrochimiques en synthèse organique

Les synthèses électrochimiques directes permettent une maîtrise externe des niveaux énergétiques des électrons à travers le potentiel (ou densité de courant) appliqué. Cette possibilité de contrôler directement l'énergie des électrons offre de nouvelles opportunités de transformations chimiques sélectives. De tels procédés peuvent également avoir de bonnes répercussions sur l'environnement, puisque l'utilisation d'agents réducteurs ou oxydants puissants n'est plus nécessaire.

Malgré les performances en sélectivité et en efficacité des procédés électrochimiques et malgré les centaines de publications et de brevets concernant les prototypes à l'échelle du laboratoire, le nombre de synthèses industrielles impliquant des étapes électrochimiques est extrêmement 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 de l'énergie électrique, et la grande disponibilité des agents oxydants et réducteurs classiques. La complexité d'une transposition à l'échelle industrielle, liée en particulier au problème de distribution de potentiel ou de courant, entraîne des performances plus faibles que celles attendues et décourage 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.

Des avancées technologiques importantes en génie électrochimique ont été menées à bien ces vingt dernières années. L'objectif de ce premier chapitre est de résumer les travaux récents dans ce domaine, de présenter l'état de l'art et d'ouvrir de 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 aborderons chacun de ces trois aspects en décrivant principalement les modifications techniques des électrolyseurs. Le niveau de développement industriel sera explicité chaque fois que l'information a pu être obtenue.

1.1. Diminution de la consommation d'énergie

L'utilisation d'une énergie électrique tout au long d'un procédé impose des coûts importants qui peuvent nuire au choix de l'électrochimie au niveau industriel. A chaque fois qu'une molécule est oxydée (respectivement réduite), une quantité de matière identique est automatiquement réduite (respectivement oxydée) sur la contre-électrode. Dans certains cas, ces deux réactions opposées peuvent être couplées dans un seul électrolyseur afin d'améliorer l'efficacité des procédés. On parle alors de réactions appariées.

1.1.1. Réactions appariées

La présence de deux électrodes de polarité inverse dans un réacteur électrochimique est utilisée pour effectuer en une seule fois deux étapes consécutives ou distinctes d'une synthèse.

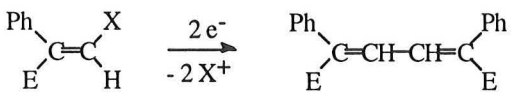
1.1.1.1. Etapes consécutives appariées

Les mécanismes ECE impliquant une réaction chimique (C) entre deux réactions de transfert d'électrons (E) sont fréquemment rencontrés en synthèse électro-organique.

$$S \xleftrightarrow{E} I1 \xrightarrow[\text{rapide}]{C} I2 \xleftrightarrow{E} P$$

Il est possible de mener à bien la réduction directe du composé S au composé P, puis l'oxydation retour de P au produit I2 en utilisant une cellule d'électrolyse (appelée cellule "*redox*") dans laquelle la solution traverse deux électrodes consécutives de polarités opposées [2]. La première cellule de ce type est décrite par Braun en 1965 pour les mesures voltammétriques d'un composé intermédiaire [3]. En 1972, Kihara [4] propose une cellule utilisant deux électrodes poreuses en carbone vitreux pour la détermination d'ions plutonium en solution. La disposition particulière d'une contre-électrode associée à chaque électrode de travail impose un champ électrique perpendiculaire à la direction d'écoulement de l'électrolyte.

Moinet étudia différentes configurations de cellules *redox* comportant deux électrodes de travail poreuses associées ou non à une contre-électrode. Il décrit en 1980 [5,6] une cellule possédant deux électrodes de travail pour la synthèse de composés nitroso à partir de nitrobenzène, et ce par l'intermédiaire d'un composé hydroxyamine stable.
Une cellule comportant deux électrodes de travail séparées par une membrane poreuse [7] est utilisée pour la préparation de butadiènes substitués par oxydation d'un dianion instable lui même provenant de la réduction d'un composé vinylique. Dans cette synthèse, le substrat est entièrement réduit à la cathode, et le produit ainsi obtenu est immédiatement oxydé partiellement sur l'anode située à proximité. La réaction totale peut s'écrire:



avec E = CN ou CO_2Me et X = OMe, $OCH_2OCH{=}C(Ph)CN$, NPhMe ou $OCH{=}C(Ph)CO_2Me$

Jacob et Moinet ont proposé une cellule d'électrolyse à l'échelle du laboratoire [8] spécialement adaptée à la mise en oeuvre de réactions consécutives et opposées. Elle est constituée de deux électrodes poreuses consécutives possédant un espace inter-électrodes très faible, et d'une contre-électrode en amont pour créer une bonne distribution de courant.

En 1986, ils améliorent leur cellule en plaçant une seconde contre-électrode en aval [9]. Ce type de cellule est adapté à la synthèse de composés nitroso aromatiques à partir de nitrobenzènes [9]:

$$ArNO_2 \xrightarrow[\text{(cathode poreuse)}]{4e^- + 4H^+} ArNHOH + H_2O$$

$$ArNHOH \xrightarrow[\text{(anode poreuse)}]{-2e^- - 2H^+} ArNO$$

Cette synthèse difficilement réalisable par les voies chimiques classiques a été menée à bien dans une cellule comportant deux électrodes poreuses et une contre-électrode avec un rendement supérieur à 90% [10]. Ce type de cellule a également été utilisé pour la réduction électrochimique de la 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-tris(4-pyridil) porphyrine (nitroporphyrine) (**1**). La réduction du composé (**1**) se fait sur le groupement nitro et sur le cycle de la porphyrine, l'aminoporphyrine ne pouvant être synthétisée par simple réduction. L'utilisation d'une cellule *redox* permet de réduire sur la première électrode à la fois la fonction nitro et le cycle porphyrine, et de réoxyder immédiatement le macrocycle sur la seconde électrode, avant qu'il ne subisse de réarrangement chimique [10].

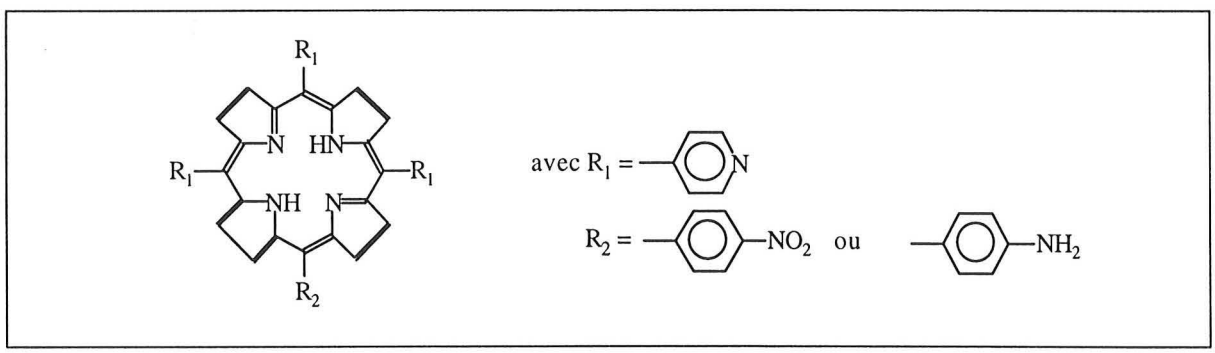


*Figure 1.1: Représentation de la 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-tris(4-pyridil) porphyrine (**1**)*

La société TEXACO utilise industriellement un procédé de synthèse dans lequel, du méthanol est oxydé en formaldéhyde, qui est lui même réduit en glycol dans la même cellule [11]. Aujourd'hui, l'éthylène glycol est produit dans le monde entier à partir de l'éthylène. Une synthèse du glycol à partir de composés C1 deviendrait rentable si les matières premières de la pétrochimie venaient à manquer ou si leur prix augmentait de façon importante.

1.1.1.2. Etapes distinctes appariées

Les synthèses électrochimiques appariées lors desquelles la réaction à la cathode et à l'anode contribuent simultanément à la formation du produit final peuvent réduire de moitié les consommations d'énergie par rapport aux synthèses électrochimiques conventionnelles.

En général, ces électrosynthèses se répartissent en trois catégories:

- Les réactions anodique et cathodique sont utilisées pour la formation du produit final. La figure 1.2 donne l'exemple de la formation d'un époxide [12]. A la cathode, l'eau est réduite pour former des ions hydroxyles. Dans le compartiment anodique, on observe en même temps la transformation d'un composé vinylique par un intermédiaire électrogénéré. Les deux sous-produits ainsi formés réagissent ensuite chimiquement pour donner l'époxide final.

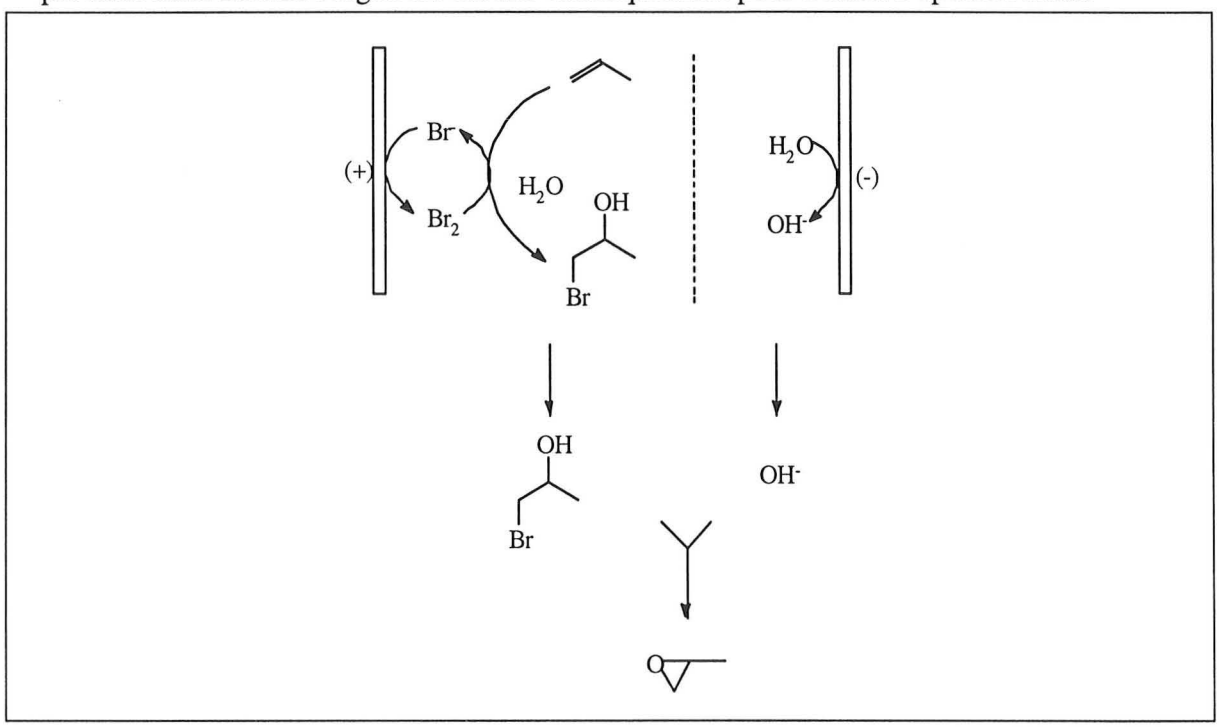


Figure 1.2: Exemple de réactions appariées où les réactions anodique et cathodique conduisent au produit final.

- Les réactions anodique et cathodique conduisent à deux produits organiques différents à partir de produits de départ identiques (figure 1.3a [12]) ou différents (figure 1.3b [12]).

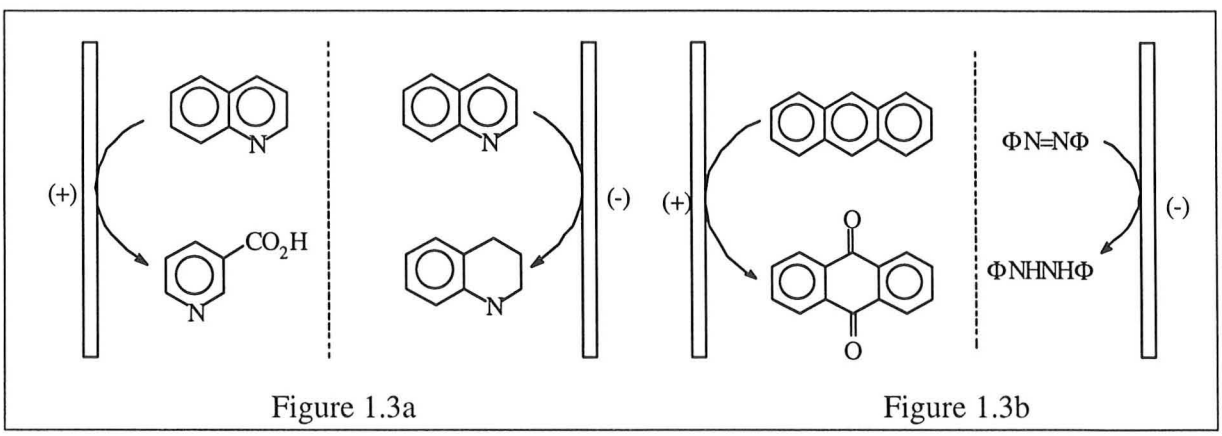


Figure 1.3a Figure 1.3b

Figure 1.3: Exemples de réactions appariées à partir d'un même composé (a) ou de composés différents (b).

- Les réactions anodique et cathodique conduisent au même composé (figure 1.4 [12]) en partant de composés différents.

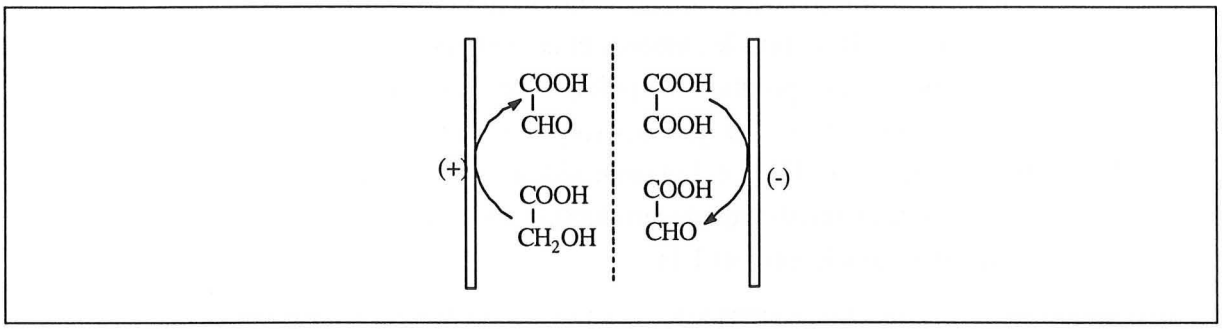


Figure 1.4: Exemple de réactions appariées où les réactions anodiques et cathodiques conduisent au même composé.

Pintauro a étudié la stratégie présentée dans la figure 1.3a en réalisant l'oxydation électrochimique du glucose en acide gluconique et la réduction du glucose en sorbitol dans une cellule à électrodes à lit fixe et sans séparateur [13, 14]. La réduction directe du glucose en sorbitol a fait l'objet de nombreuses recherches et a été transposée à l'échelle industrielle par la compagnie ATLAS POWDER de 1937 à 1984 [15]. Le procédé utilisé de nos jours est une hydrogénation catalytique. Le sorbitol est un précurseur dans la synthèse de vitamine C, de plastiques... L'oxydation du glucose se fait de façon indirecte par de l'hypobromite Br_2 qui est électrogénéré à partir d'ions bromure. L'acide gluconique ainsi formé et les ions gluconates sont utilisés dans la synthèse d'additifs alimentaires et en médecine. La synthèse chimique et la fermentation restent jusqu'à aujourd'hui les principales voies de production.

Bien que les méthodes classiques proposent de nombreux avantages (conditions opératoires douces, peu d'investissement), les coûts de production importants, la qualité médiocre des produits obtenus et l'influence néfaste de ces procédés sur l'environnement font des voies traditionnelles de production, des synthèses moins attrayantes que l'électrochimie.

Plus récemment, Li propose la synthèse appariée de l'acide gluconique et du sorbitol dans une cellule de type filtre presse sans séparateur [16]. Aux conditions de fonctionnement optimales, le rendement en courant pour les deux réactions est supérieur à 80%. La même cellule est utilisée avec succès pour la synthèse de l'acide glyoxylique par oxydation du glyoxal simultanément à la réduction de l'acide oxalique [17]. Cette configuration est similaire à celle décrite dans la figure 1.4. D'après les auteurs [16], cette cellule est immédiatement transposable à l'échelle industrielle. Pour le moment, ce changement d'échelle n'a pas encore été tenté [17].

En 1995, Sanchez-Cano propose la synthèse d'acide L-cysteïque et de L-cysteïne à partir de cystine [18]. La L-cysteïne, représentant à elle seule un marché mondial supérieur à 1000 tonnes par an, est un acide aminé utilisé dans les arômes et assaisonnements, les aliments diététiques, les aliments pour animaux, les produits capillaires et comme intermédiaire de produits pharmaceutiques. La synthèse se fait par hydrolyse de proteïnes naturelles qui donnent un dihydro-dimère: la L-cystine. Celle-ci est ensuite réduite chimiquement ou électrochimiquement en L-cysteïne [19]. Les caractéristiques de production électrochimique de différentes firmes en Europe sont rassemblées dans le tableau 1.1:

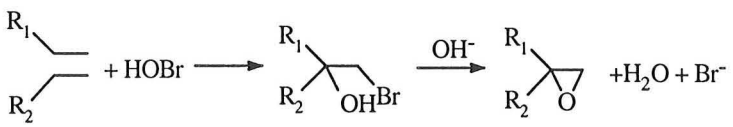
Société	Nature de la cathode utilisée	Capacité (tonne/an)
ISOCHEM (France)	Acier inoxydable	100
ELECTRICITY COUNCIL	Titane	?
DIAMALT (Allemagne)	Acier	?
DEGUSSA (Allemagne)	Graphite	100
Roumanie	?	?

Tableau 1.1: Caractéristiques de production de la L-cysteïne en Europe [15].

1.1.1.3. Exemples d'applications industrielles des réactions appariées

La recherche sur les réactions appariées a permis à quelques compagnies de développer des procédés industriels. Ne sont cités dans ce paragraphe que les exemples les plus récents et les plus importants.

En 1990, la société ELECTROSYNTHESIS CO. brevète un procédé de production d'éthylène glycol [20]. Cette synthèse (représentée sur la figure 1.2) 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 composé tertiaire comme des polyesters et notamment du polyéthylène téréphtalate. Ce procédé est utilisé pour de nombreuses autres applications, ainsi la société BASF produit de l'oxyde de propylène [21, 22]:



En 1982, ICI étudie cette voie de synthèse pour l'époxidation du 1-(2-chlorophenyl), 1-(4-fluorophenyl) éthène 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'époxide. Le procédé électrochimique a été développé à l'échelle pilote d'une cellule produisant 100 kg d'époxide [23].

1.1.2. Réduction de la chute ohmique

La consommation d'énergie au cours d'un procédé électrochimique peut être diminuée en réduisant le terme de chute ohmique dû à l'éloignement des électrodes de travail et auxiliaire. Plusieurs nouvelles cellules basées sur une réduction de la distance inter-électrodes ont donc été proposées.

1.1.2.1. La cellule DEM (Dished Electrode Membrane)

La cellule *DEM* fut développée par le centre de recherche Capenhurst de la société ELECTRICITY COUNCIL et est maintentant produite sous licence par STEETLEY ENGINEERING (figure 1.5) [24].

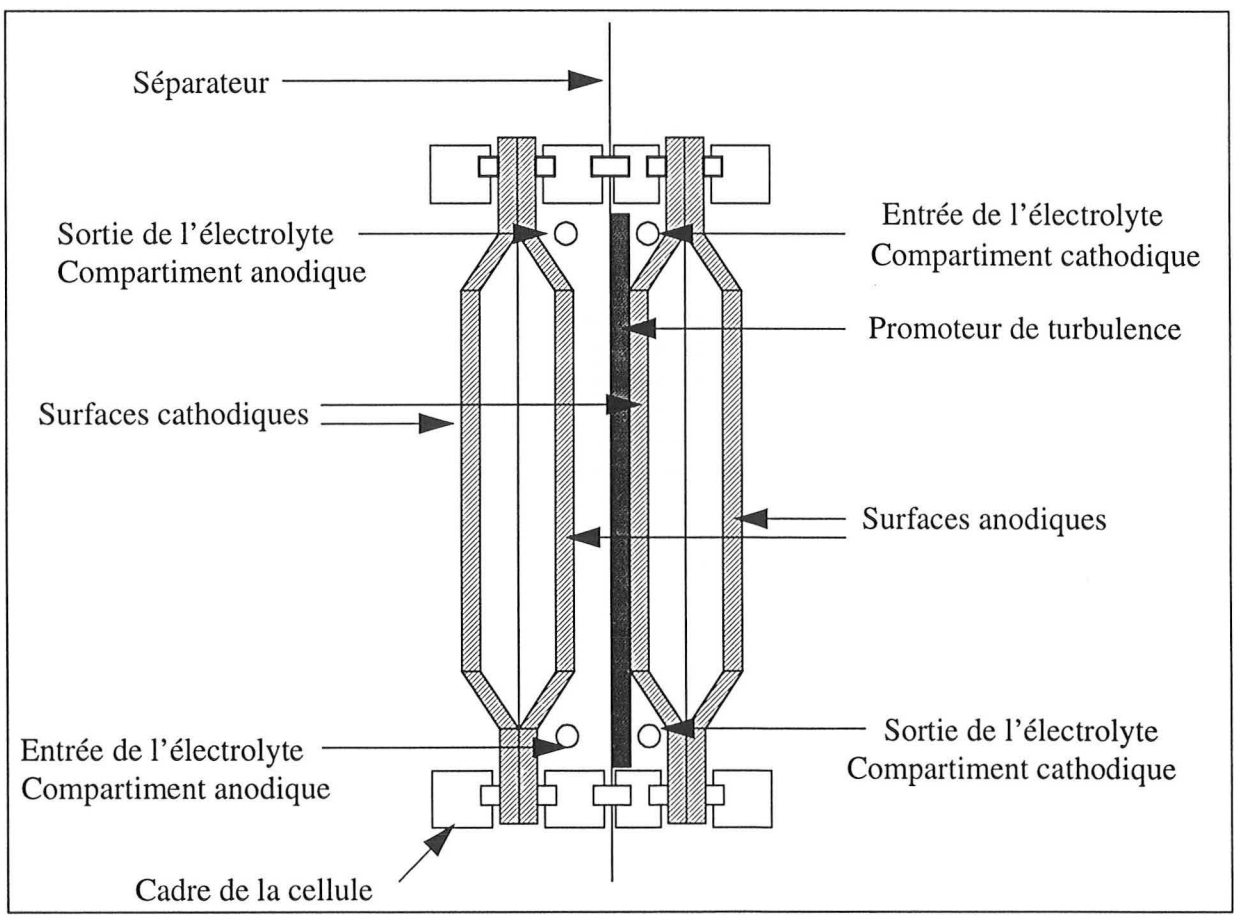


Figure 1.5: Représentation d'une cellule "DEM" d'après [25].

La cellule *DEM* est conçue avec un espace inter-électrodes étroit, qui est de 4 mm de chaque côté de la membrane et de 4 mm entre les électrodes pour une cellule ne possédant pas de séparateur. Cette disposition contribue à minimiser la résistance interne, et par conséquent la tension de cellule. De nombreuses réactions ont été testées dans la cellule *DEM*: la réduction de composés aromatiques, nitro, carbonyls, d'alcools, d'acide oxalique et l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques ou substitués, du glucose ou de la quinolène.
Cette cellule a connu un développement industriel pour la synthèse de l'acide glyoxylique [25].

Des travaux académiques ont permis de déterminer le coefficient de transport de matière dans une telle cellule en présence et en absence d'un promoteur de turbulences [26]. Les mesures ont montré que la présence d'un séparateur améliorait de 50 à 100 % les performances de la cellule et l'uniformité du transfert de matière sur la surface de l'électrode.

1.1.2.2. Electrodes coplanaires interdigitées

Afin de minimiser la chute ohmique, Belmont et Girault [27] ont proposé un nouveau type de cellule électrochimique consistant en deux bandes d'électrodes interdigitées créant ainsi des espaces inter-électrodes microniques (figure 1.6). Ces électrodes sont fabriquées par impression d'une encre chargée en graphite ou en métal.

Il a été démontré que la chute ohmique pouvait être diminuée de 50% par rapport à des électrodes planes parallèles sans pénaliser les conditions hydrodynamiques.

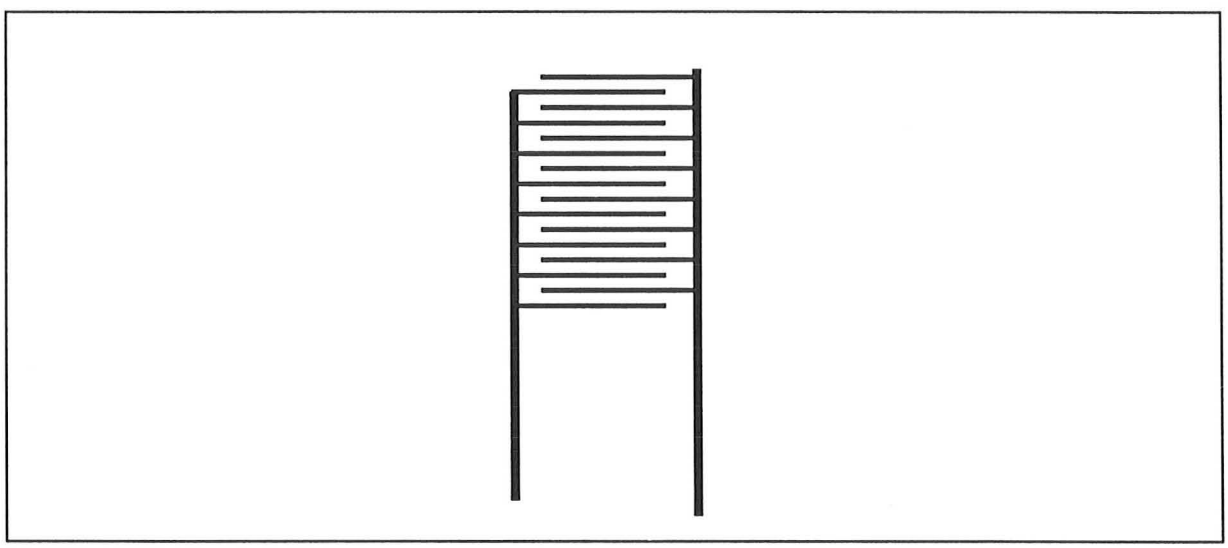


Figure 1.6: Diagramme d'une électrode interdigitée d'après [27].

L'utilisation de telles électrodes pour la méthoxylation du furane [28] ou pour l'époxidation du propylène [22] 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.

1.1.2.3. Utilisation de microélectrodes en électrosynthèse

Les microélectrodes possèdent la caractéristique de développer un champ de diffusion sphérique autour de l'électrode, ce qui conduit à des coefficients de transport de matière importants. La possibilité de créer une faible chute ohmique grâce aux microélectrodes permet d'effectuer des mesures dans des solutions contenant de faibles concentrations (ou concentration nulle) d'électrolyte support [29] et dans des solvants de faible polarité [30]. La possibilité de travailler dans des solvants sans ajout d'électrolyte support ou dans des solvants organiques (benzène, toluène, xylène...) a des avantages particulièrement intéressants pour le développement des synthèses électrochimiques.

1.1.3. Elimination des séparateurs

La présence d'un séparateur dans une cellule électrochimique confère à cette dernière une importante résistance. Quelques essais afin d'éliminer les séparateurs dans les procédés industriels ont conduit à une diminution de la consommation électrique.
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. Les projets de développement de ce procédé à un niveau de production de 10 000 tonnes par an cessèrent à la fin des années 1970, le marché ne pouvant absorber une telle quantité de *p*-benzoquinone [15].
La synthèse électrochimique de l'oxyde de propylène a été étudiée et développée 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 chez BASF ont prouvé que cette synthèse pouvait également se faire dans une cellule sans séparateur (anode: Ti / RuO_2 ou graphite) [31]. Cette technique n'a pas connu de développement notoire depuis les années 1960.

1.2. Amélioration du transfert de matière

1.2.1. Les cellules de type filtre - presse

De nombreux procédés électrochimiques sont limités par le transport de matière, requiérant des électrolyseurs performants et possédant une grande surface active dans un volume limité. Ces électrolyseurs compartimentés sont le plus souvent de type filtre-presse. Ils sont constitués d'un empilement de membranes et d'électrodes planes entre lesquelles circulent les électrolytes. Une circulation rapide de ceux-ci (quelques dizaines de cm par seconde) assure une bonne agitation et une évacuation efficace de l'énergie thermique.

Un grillage en plastique empêche généralement le contact entre membranes et électrodes tout en jouant le rôle de promoteur de turbulence.
Ce type de réacteur a été exploité, pour la première fois, dans le procédé MONSANTO (synthèse de l'adiponitrile: intermédiaire dans la fabrication du nylon 6,6) [32]. En 1979, Danley [33] rapporte que la formation des sous-produits dans le procédé MONSANTO diminue lorsque les débits utilisés sont importants.

Les électrolyseurs industriels comportent plusieurs dizaines d'électrodes, de surface unitaire de l'ordre du mètre carré, séparées par des espaces variant de quelques millimètres à quelques centimètres. Il n'existe actuellement que quelques électrolyseurs disponibles commercialement. Leurs caractéristiques sont regroupées ci-après:

- La cellule *DEM* (figure 1.5) possède un espace inter-électrode de quelques millimètres. Elle est commercialisée par ELECTROCATALYTIC Ltd.
- La cellule proposée par ELECTROCELL AB est représentée sur la figure 1.7. La distribution des fluides entre les compartiments est assurée par la forme spéciale des cadres [34].

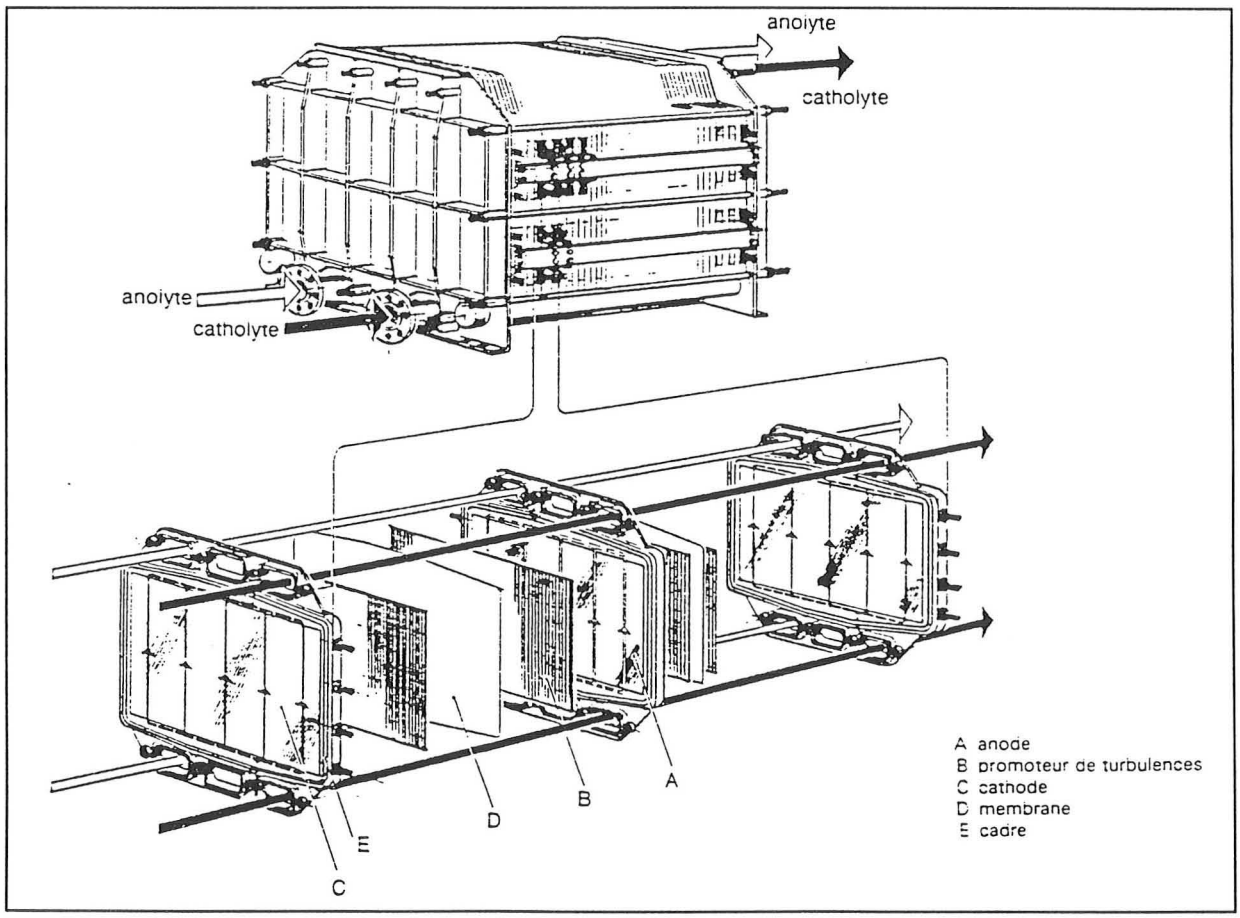


Figure 1.7: Cellule Electro Prod Cell de ELECTROCELL AB [35].

- La cellule FM21 produite par ICI [23] est représentée sur la figure 1.8. La principale originalité de ce appareil réside dans la circulation des électrolytes qui est horizontale et en sens inverse pour l'anolyte et le catholyte.

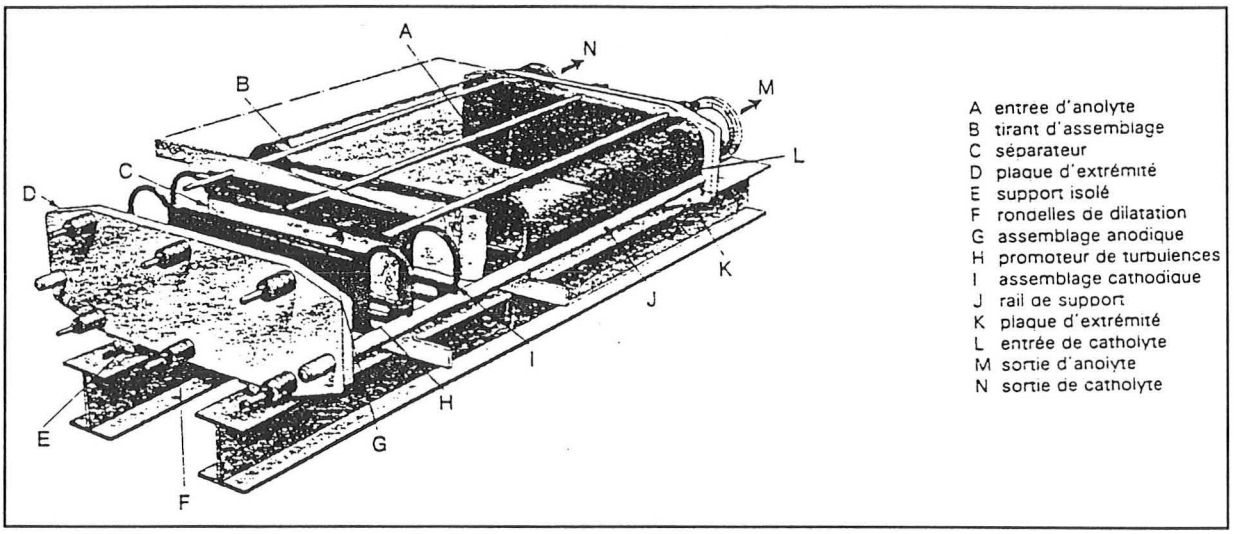


Figure 1.8: Représentation schématique de la cellule FM21 [35].

1.2.2. La cellule "Swiss-Roll"

Un développement historique important dans la conception de cellules électrochimiques est réalisé en 1973 avec la cellule *Swiss-Roll*. Cette cellule possédant une très grande surface active est utilisée pour la récupération de cuivre, d'argent, de mercure, et pour la synthèse organique [32]. Les principaux composants de la *Swiss-Roll* sont: deux séparateurs (1) qui servent à isoler l'anode (2) de la cathode (3) et délimitent des compartiments d'électrolyse. Ces couches sont superposées (séparateur, anode, séparateur, cathode) et enroulées autour d'un axe (4) servant d'amenée de courant à une des électrodes. Le tout est maintenu dans un container cylindrique parcouru par l'électrolyte.
La structure de cette cellule est représentée schématiquement sur la figure 1.9 [36].

Une surface active très importante, un coefficient de transport de matière élevé et une facilité de construction sont les principales caractéristiques de cet électrolyseur. La cellule *Swiss-Roll* a été utilisée pour l'oxydation du diacétone-L-sorbose en acide diacétone-2-keto-gulonique qui est une étape importante dans la synthèse de la vitamine C [36]. HOFFMAN LA ROCHE a développé ce procédé à l'echelle industrielle.

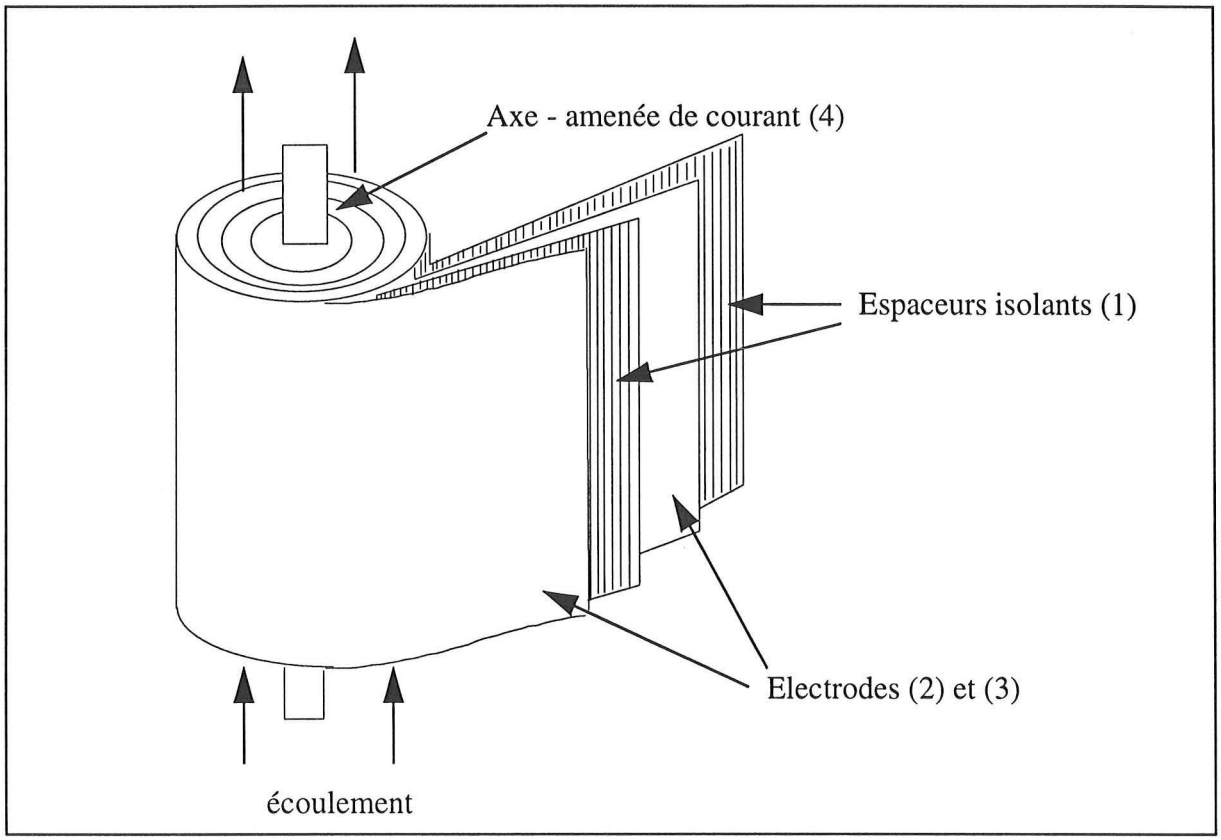


Figure 1.9: Représentation schématique de la cellule Swiss-Roll.

1.2.3. Nouvelles configurations de cellules électrochimiques

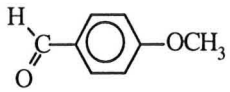
Un certain nombre de cellules originales ont vu le jour à partir des systèmes tournants classiquement utilisés en électrochimie.

1.2.3.1. Cellules à cylindres coaxiaux

Elles sont constituées de deux cylindres concentriques, le cylindre interne tournant. L'écoulement se fait de façon forcée dans l'espace annulaire. En 1989, Cheng [37] contrôle la sélectivité de réactions électro-organiques en maîtrisant le coefficient de transport de matière. Le rapport hydrodimère / hydromonomère obtenu lors de la réduction du benzaldéhyde, de l'acétophénone et du nitrobenzène change dramatiquement en effectuant de faible variations sur le débit, la concentration et la vitesse de rotation d'une électrode cylindrique. Les sociétés OTSUDA et HOECHST utilisent de tels électrolyseurs pour diverses fabrications [35]. Bien que souffrant d'un très faible rapport surface d'électrode / encombrement, ce dispositif est constitué d'éléments très bon marché: par exemple des tuyaux concentriques entre lesquels circule l'électrolyte à traiter. Dans le cas où l'électrode centrale est un tube, elle peut être utilisée pour le refroidissement de l'appareil.

1.2.3.2. Cellules à écoulement entre disques

La cellule est constituée d'un empilement d'électrodes en forme de disques fixes ou tournants (cellule *pump-cell*) [32]. L'écoulement hydraulique est radial centrifuge et les électrodes sont électriquement connectées en mode bipolaire. Chaque électrode est anode sur une face, cathode sur l'autre face. Le courant électrique est amené sur les électrodes extrêmes de l'empilement. La société BASF utilise une telle cellule à écoulement entre disques pour sa fabrication d'anisaldéhyde [38].



Ce montage convient particulièrement bien aux électrolyses en solvants organiques peu conducteurs.

1.2.3.3. Cellules à écoulement pulsé

Depuis la fin des années 1980, très peu de nouvelles configurations d'électrode ont vu le jour. Une exception est la cellule à Electrode Poreuse Percolée Pulsée ("*E3P*") [39, 40]. Ce réacteur dans lequel la phase liquide subit des oscillations sert normalement à la récupération de métaux [41]. La cellule "*E3P*" peut être utilisée pour des synthèses organiques en milieu biphasique liquide / liquide.

La pulsation appliquée augmente la surface d'échange entre la phase liquide aqueuse, la phase liquide organique et la surface de l'électrode, et améliore ainsi le transfert de matière entre ces trois phases. La réduction de l'acétophénone en alcool et pinacol a été mise en oeuvre dans la cellule "*E3P*". Le tableau 1.2 présente les résultats obtenus avec et sans pulsation du liquide [39].

	% alcool	% pinacol	rendement chimique	rendement faradique
sans pulsation	26	27	0,53	0,28
avec pulsation	54,5	20,5	0,75	0,46

Tableau 1.2: Variation de la sélectivité lors de la réduction de l'acétophénone en présence et en absence de la pulsation du liquide.

Les résultats reportés dans le tableau ci-dessus démontrent une amélioration notable des rendements chimiques et faradiques en présence de la pulsation.

1.3. Augmentation de la sélectivité

1.3.1. Modification des conditions de contrôle électrique

L'électrolyse de substrats organiques par un courant périodique a été étudiée pour la première fois en 1914 par Gosh [42]. La modulation du potentiel ou du courant a été principalement utilisée pour déterminer des étapes de réactions électro-organiques. Wilson et Lippincott oxydent, en 1956, de l'acide propionique et de l'acétate par du courant modulé [43]. Ils constatent que la production d'éthylène par oxydation de l'acide propionique décroît de façon importante en augmentant la fréquence. Cette décroissance est beaucoup moins prononcée lors de l'oxydation de l'acétate en éthane. Fleischmann étudie, en 1965, la cinétique de l'électrosynthèse de Kolbe de l'éthane sur du platine, effectuée sous un contrôle potentiométrique pulsé [44]. En 1966, Hickling et Wilkins s'intéressent à l'électrolyse anodique de solutions aqueuses d'éthyl-malonate de potassium en utilisant un courant modulé en palier [45]. Fleischmann, en 1967, étudie la réduction du nitrobenzène et la synthèse de Kolbe par un potentiel pulsé. Il conclue que dans le cas de la réduction du nitrobenzène, la distribution des sous-produits est fortement altérée par les pulses appliqués au potentiel [46].
Ces travaux furent la première démonstration quantitative de l'importance du contrôle périodique sur la sélectivité des réactions. Nadebaum et Fahidy, en 1972, développent un modèle cinétique de la synthèse de Kolbe capable de prédire les maxima de production d'oxygène en fonction de la fréquence des pulses, phénomène préalablement décrit par Fleischmann [47].

Au milieu des années 1980, il est prouvé que l'utilisation du courant alternatif (a.c.) ou de tension alternative (a.v.) peut améliorer les rendements ou les vitesses de réactions électro-organiques.
Deux méthodes peuvent être employées:

- un courant alternatif régulier est superposé à un courant constant, la résultante est appliquée au bornes de la cellule.
- l'électrolyse se fait en contrôlant le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence à un potentiel constant superposé à une composante alternative.

Ces méthodes ne nécessitent ni la présence de catalyseur, ni la modification des cellules traditionnelles, ni l'addition d'électrolytes supplémentaires [48].

Chin [49] a montré que l'utilisation de courant ou tension alternatif modifiait fortement l'allure des courbes de polarisation lors de l'oxydation du phénol. Ses études dans des réacteurs de type batch prouvent une augmentation de la conversion du phénol avec une augmentation du module et une diminution de la fréquence du courant alternatif.

En 1984, Fedkiw [47] propose une étude théorique sur la distribution des produits pour quatre mécanismes, chacun impliquant un intermédiaire électrogénéré. Le rendement et la sélectivité en *p*-aminophénol lors de la réduction du nitrobenzène sont améliorés grâce à l'utilisation de courant

modulé en crénaux [50]. Vilambi [51] augmente la sélectivité en salicylaldéhyde lors de la réduction de l'acide salicylique en utilisant une superposition de signaux sinusoïdaux, triangulaires et carrés. Bakshi travaille sur l'optimisation de la production de *p*-aminophénol par réduction du nitrobenzène par modulation dans le temps du potentiel de l'électrode [52, 53].

Tous les travaux présentés dans ce paragraphe sont restés à l'échelle du laboratoire et aucun pilote n'utilisant cette technologie n'a été développé.

1.3.2. Modification de la configuration de l'électrode

1.3.2.1. Modification apportées à la contre-électrode

Afin d'éviter toute destruction d'un composé à la contre-électrode lors d'un procédé d'électrosynthèse, Coman [54] a breveté un nouveau type d'électrolyseur sans séparateur. Cette cellule possède un rapport surface d'électrode de travail / surface de contre-électrode compris entre 10 et 200. La densité de courant appliquée sur la contre-électrode est alors beaucoup plus élevée. La majeur partie de cette énergie est ainsi utilisée pour la dégradation du solvant, phénomène se produisant habituellement à des potentiels supérieurs à ceux de dégradation du produit formé sur l'électrode de travail.

1.3.2.2. Uniformisation de la distribution de courant ou de potentiel

La non uniformité de la distribution du courant dans une électrode volumique entraîne des variations considérables sur la vitesse et sur la sélectivité des réactions. Les électrolyseurs industriels sont donc souvent moins performants que les électrolyseurs à l'échelle du laboratoire. Plusieurs approches pour uniformiser la distribution de courant dans le sein d'électrodes volumiques ont été étudiées.

Les premiers travaux datent des années 1980. Trainham [55] modélise les effets de multiples collecteurs de courant le long d'une électrode poreuse à configuration axiale lors d'une déposition. La puissance électrique et la concentration de l'effluent peuvent être minimisées pour n'importe quel rapport entre la conductivité de la solution et de la matrice (κ / σ) en faisant varier la valeur du courant dans chaque collecteur.

En reprenant l'idée de placer plusieurs collecteurs de courant, Hinman modélise en 1991 [56] l'utilisation de multiples électrodes dans une cellule ampérométrique. En connectant ces électrodes par des résistances externes appropriées, la chute ohmique est compensée et la distribution de potentiel est maintenue uniforme. En 1995, il teste une cellule d'électrolyse possédant trois électrodes de travail de plus en plus éloignées de la contre-électrode [57]. Les électrodes sont connectées soit en série soit en parallèle par des résistances compensatrices.

La régulation de la distribution de potentiel dans la cellule est vérifiée en mesurant les potentiels des électrodes de travail lors de l'oxydation de la diphénylanthracène. La différence entre les potentiels diminue lorsque les circuits compensateurs sont en place.

La possibilité de faire varier la conductivité de la matrice le long de l'électrode pour améliorer la distribution du courant a également été envisagée [58]. L'électrode proposée est consistuée de sections dont les conductivités électriques diffèrent en fonction de la distance à la contre-électrode.

En 1995, Matlosz propose une analyse théorique des performances d'une nouvelle configuration d'électrode poreuse [1].

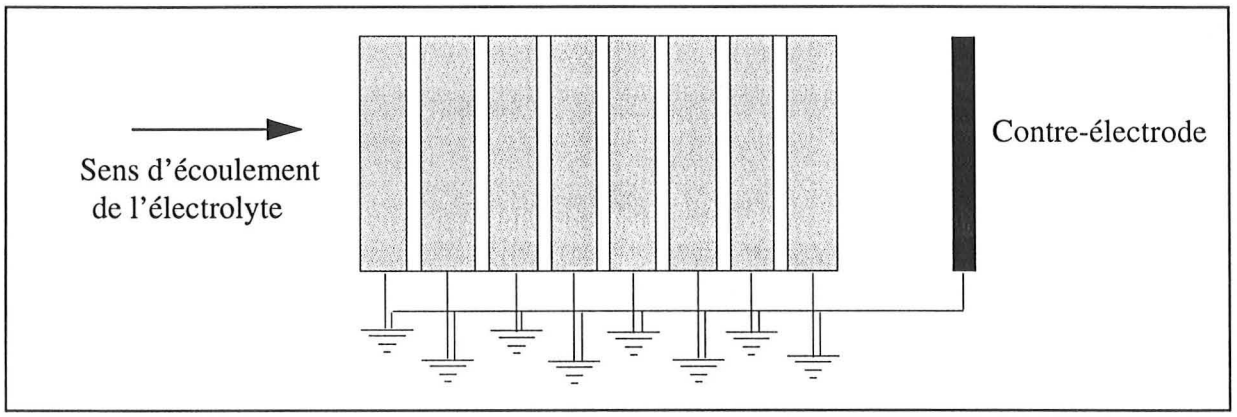


Figure 1.10: Représentation schématique de l'électrode poreuse sectionnée.

Celle-ci est constituée de plusieurs structures poreuses alignées et isolées électriquement les unes des autres. Chaque section est reliée à une alimentation électrique indépendante comme représenté sur la figure 1.10. 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 1.10 permet d'uniformiser la distribution de potentiel au sein de l'électrode volumique, mais également d'obtenir d'éventuelles non-uniformités souhaitées.

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.

1.4. Conclusions

Depuis de longues années, les équipes de recherche se sont appliquées à améliorer l'efficacité et le prix de revient des procédés électrochimiques afin que leur installation industrielle devienne de plus en plus fréquente. 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. De plus en plus de procédés industriels utilisent des électrodes consommables [38], des électrodes modifiées chimiquement ou physiquement [59]. Le couplage de l'électrochimie avec les ultrasons [60] ou avec la catalyse hétérogène ou homogène [61, 62] est devenu courant.

Les modifications apportées aux électrolyseurs ont entraîné une amélioration de leurs performances mais aussi une sophistication dans leur construction. Dans ce contexte, les récentes avancées en microtechnique et microfabrication, mais aussi en génie des matériaux sont propices à la conception de nouveaux réacteurs électrochimiques. La conception d'un prototype d'électrode sectionnée schématisée en figure 1.10, par exemple, devient alors envisageable.

L'objectif de l'étude présentée dans ce manuscrit est de concevoir et de mettre en oeuvre un prototype d'électrode volumique sectionnée. Le démonstrateur construit sera utilisé pour une réaction modèle préalablement choisie et étudiée. Un cahier des charges strict concernant le système modèle sera mis en place afin de focaliser les efforts sur les aspects les plus généraux de la conception du prototype et non sur les spécificités de la réaction test. Le nombre de sections présentes dans le prototype conçu devra pouvoir être modifié facilement sans entraîner des coûts supplémentaires afin de pouvoir étudier l'influence du nombre de sections sur les performances d'une électrode sectionnée. Le développement de ce réacteur prototype fera l'objet des chapitres suivants de ce mémoire.

1.5. Références bibliographiques

[1]: M. Matlosz; *J. Electrochem. Soc.;* 142 (6); **1995**; 1915.
[2]: C. Lamoureux; C. Moinet; A. Tallec; *J. Appl. Electrochem*; 16 (6); **1986**; 819.
[3]: R. Braun, *J. Electroanal. Chem.*; 19; **1968**; 23.
[4]: S. Kihira; T. Yamamot; R. Motojima; T. Fujinaga; *Talata*; 19; **1972**; 657.
[5]: H. J. Landaez-Machado; A. Darchen; C. Moinet; *Electrochimica Acta*; 25; **1980**; 1321.
[6]: H. J. Landaez-Machado; A. Darchen; C. Moinet; *Electrochimica Acta*; 25; **1980**; 1519.
[7]: G. Mabon; C. Moinet; J. Simonet; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1981**; 1040.
[8]: G. Jacob; C. Moinet; *Bull. Soc. Chim. Fr.;* 11-12; **1983**; 291.
[9]: C. Lamoureux; C. Moinet; A. Tallec; *Electrochimica Acta*; 31 (1); **1986**; 1.
[10]: C. Moinet; *Journal de physique IV*; 4; **1995**; 175.
[11]: R. L. Cook; *U.S. Patent* n° 4,639,296 TEXACO; **1987**.

[12]: G. Sanchez-Cano; V. Montiel; A. Aldaz; *Tetrahedron*; 47 (4-5); **1991**; 877.
[13]: P. N. Pintauro; D. K. Johnson; K. Park; M. Baizer; K. Nobe; *J. Appl. Electrochem*; 14; **1984**; 209.
[14]: K. Park; P. N. Pintauro; M. Baizer; K. Nobe; *J. Electrochem. Soc*; 132 (8); **1985**; 1850.
[15]: F. Beck; *Kagaku to kogyo*; 43 (12); **1990**; 1997.
[16]: H. Li; W. Li; Z. Guo; D. Gu; S. Cai; A. Fujishima; *Collect. Czech. Chem. Commun.*; 60 (6); **1995**; 928.
[17]: K. Scott; *Electrochimica Acta*; 36 (9); **1991**; 1447.
[18]: G. Sanchez-Cano; V. Montiel; V. Garcia; A. Aldaz; dans *Electrochemical Engineering and Energy*; Editeur: F. Lapicque et al.; Plenum Press; New York; **1995**; pp. 151
[19]: N. L. Weinberg; *Electrochem. Soc.Proceedings Volume*; 95 (11); **1995**; 19.
[20]: N. L. Weinberg; J. D. Genders; D. J. Mazur; *U. S. Patent* n° 4,950,368; **1990**.
[21]: M. Baizer; *Organic electrochemistry*; Ed. by M. Dekker; New York; Inc.; **1973**
[22]: C. Belmont; H. H. Girault; *Electrochimica Acta*; 40 (15); **1995**; 2505.
[23]: N. Atkinson; *Process Engineering;* November; **1988**; 49.
[24]: D. Hughes; *Spec. Chem.*; 8 (1); **1988**; 16.
[25]: J. P. Millington; D. Holmes; *Electro-organic process engineering*; Perpignan (Fr); **1985**; pp.78
[26]: W. M. Taama; R. E. Plimley; K. Scott; *Electrochimica Acta*; 41 (4); **1996**; 543.
[27]: C. Belmont; H. H. Girault; *J. Appl. Electrochem*; 24; **1994**; 475.
[28]: C. Belmont; H. H. Girault; *J. Appl. Electrochem*; 24; **1994**; 719.
[29]: A. M. Bond; M. Fleischmann; J. Robinson; *J. Electroanal. Chem.;* 168; **1984**; 299.
[30]: M. J. Pena; M. Fleischmann; N. Garrard; *J. Electroanal. Chem.;* 220; **1987**; 31.
[31]: D. Degner; *Topics in current chemistry*; 148; **1988;** 1.
[32]: F. Coeuret; A. Storck; *Eléments de Génie Electrochimique*; Collection Technique et Documentation; Lavoisier; **1993**.
[33]: D. E. Danley; *Chem. Ind.*; 7; **1979**; 439.
[34]: J. E. Toomey; *U.S. Patent* n° 4,589,968; **1986**.
[35]: J. Chaussard; *Techniques de l'ingénieur*; J 5970; **1990**; 1
[36]: R. Roberts; R.P. Ouellette; P.N. Cheremisinoff; *Industrial Applications of electroorganic synthesis,* Editeur Ann Arbor Science Publishers, **1982**.
[37]: P. C. Cheng; T. Nonaka; *J. Electroanal. Chem.*; 269; **1989**; 223.
[38]: J. Chaussard; JC. Folest; JY. Nedelec; J. Périchon; S. Sibille; M. Troupel; *Synthesis*; 5; **1990**; 369.
[39]: C. Belmant; J. Berlan; C. Gaschet; G. Lacoste; J.M. Jud; *Récents Progrès en Génie des Procédés*; **1991**; 25.
[40]: C. Gashet; C. Belmant; J. Berlan; G. Lacoste; J.M. Jud; *Récents Progrès en Génie des Procédés*; **1991**; 199
[41]: C. Molina; G. Lacoste; *Information Chimie*; 308; **1989**; 199.
[42]: J.C. Gosh; *J. Am. Chem. Soc.*; 36; **1914**; 2333.

[43]: C.L. Wilson; W.T. Lippincott; *J. Am. Chem. Soc.*; 78; **1956**; 4290.
[44]: M.J. Fleischmann; J.R. Mansfield; W. Wynne-Jones; *J. Electroanal. Chem.*; 10; **1965**; 522.
[45]: A. Hickling; R. Wilkins; *Discuss. Faraday Soc.*; 45; **1968**; 261.
[46]: M.J. Fleischmann; J.R. Mansfield; H.R. Thirsk; H.G. Wilson; W. Wynne-Jones; *Electrochim. Acta*; 12; **1967**; 967.
[47]: P. S. Fedkiw; W. D. Scott; *J. Electrochem. Soc.*; 131 (6); **1984**; 1304.
[48]: D. T. Chin; N. R. K. Vilambi; C. Y. Cheng; *J. Appl. Electrochem.*; 19; **1989**; 459.
[49]: D. T. Chin; C. Y. Cheng; *J. Electrochem. Soc.*; 132 (11); **1985**; 2605.
[50]: P. S. Fedkiw; J. C. Chao; *AIChE Journal*; 31 (9); **1985**; 1578.
[51]: N. R. K. Vilambi; D. T. Chin; *J. Electrochem. Soc.*; 134 (12); **1987**; 3074.
[52]: R. Bakshi; P. S. Fedkiw; *J. Applied Electrochem*; 24; **1994**; 1116.
[53]: R. Bakshi; P. S. Fedkiw; *J. Applied Electrochem*; 23; **1993**; 715.
[54]: I. Coman; I. Radoi; I. Taranu; N. Vaszilcsin; G. R. Fagadar-Cosna; *Romania Patent* n° 100,120; **1991**.
[55]: J. A. Trainham; J. J. Wu; *J. Electrochem. Soc*; 129 (5); **1982**; 991.
[56]: A.S. Hinman; C. Tang; *Electrochimica Acta;* 36 (5); **1991**; 841.
[57]: A.S. Hinman; P. Wiebe; *Anal. Chem.;* 67; **1995**; 694.
[58]: A.I. Masliy; N.P. Poddubny; *J. Appl. Electrochem.*; **1997**; accepted for publication.
[59]: E. Katz; A. Solov'ev; *J. Electroanal. Chem.;* 261; **1989**; 217.
[60]: T. Mason; J. Lorimer; D. Walton; *Ultrasonics;* 28; **1990**; 333.
[61]: J. Périchon; *L'actualité chimique;* 9; **1982**; 25.
[62]: F. Petit; *L'actualité chimique;* 2; **1985**; 203.

Chapitre 2

Etude du système modèle: l'oxydation directe du D-gluconate de sodium en D-arabinose

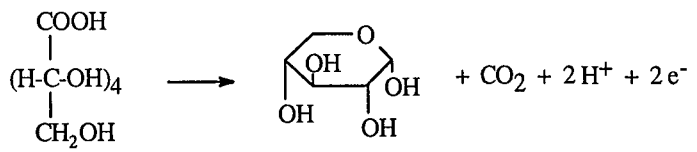
Chapitre 2:
Etude du système modèle: l'oxydation directe du D-gluconate de sodium en D-arabinose

2.1. Etude bibliographique de l'oxydation de l'acide gluconique en arabinose 25
2.1.1. Chimie des sucres 26
2.1.2. Synthèses électrochimiques du D-arabinose 28
2.1.3. Production et utilisation industrielle du D-arabinose 30
2.2. Comportement du gluconate de sodium en polarisation 31
2.2.1. Montage expérimental 31
2.2.2. Courbes intensité - potentiel 32
2.3. Préparation de l'électrode en graphite 35
2.4. Détermination des constantes physico-chimiques et cinétiques 36
2.4.1. Oxydation du gluconate de sodium 36
2.4.1.1. Détermination du coefficient de diffusion du gluconate de sodium 36
2.4.1.2. Modélisation des courbes de polarisation 38
2.4.2. Oxydation du solvant de l'électrolyte 39
2.4.2.1. Reproductibilité des mesures en polarisation 39
2.4.2.2. Modélisation des courbes de polarisation 41
2.5. Production d'arabinose par oxydations exhaustives 42
2.5.1. Production de D-arabinose 42
2.5.2. Reproductibilité des oxydations préparatives 46
2.5.3. Détérioration électrochimique du D-arabinose 47
2.6. Conclusions 48
2.7. Références bibliographiques 49

2. Etude du système modèle: l'oxydation directe du D-gluconate de sodium en D-arabinose

La présentation bibliographique générale du premier chapitre permet de se familiariser avec les avancées technologiques apportées aux cellules électrochimiques afin d'améliorer la sélectivité des procédés.
Ce second chapitre est consacré à la détermination et à l'étude d'une réaction modèle qui sera mise en oeuvre sur l'électrode sectionnée (représentée schématiquement sur la figure 1.10). La réaction adéquate devra répondre à de multiples critères tels la facilité de mise en oeuvre (température, pression, matériau d'électrode), un nombre limité de réactions, un mécanisme de formation connu, des problèmes de sélectivité ou de compétitions importants, des sous-produits facilement analysables en laboratoire et si possible un intérêt économique.

Au terme d'une étude bibliographique des différentes réactions possibles, nous avons sélectionné l'oxydation directe du D-gluconate de sodium en D-arabinose comme répondant à ce cahier des charges:



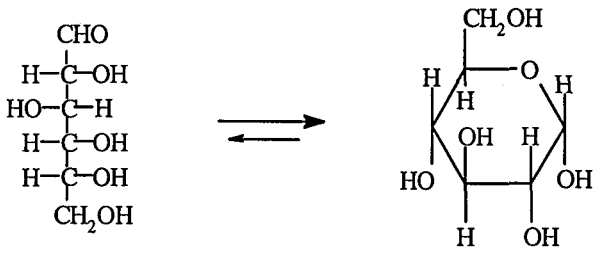
Après un résumé des travaux déjà publiés sur cette oxydation, une étude complète sur un système d'électrode à disque tournant sera présentée. Ces mesures ont permis la mise en place d'un protocole de préparation des électrodes. Une détermination des principales constantes physico-chimiques et cinétiques ainsi qu'une modélisation des différentes réactions en compétition ont été faites à partir des courbes de polarisation. Enfin, des oxydations préparatives d'arabinose ont permis l'étude des rendements faradiques et des sélectivités chimiques en fonction de la charge électrique.

2.1. Etude bibliographique de l'oxydation de l'acide gluconique en arabinose

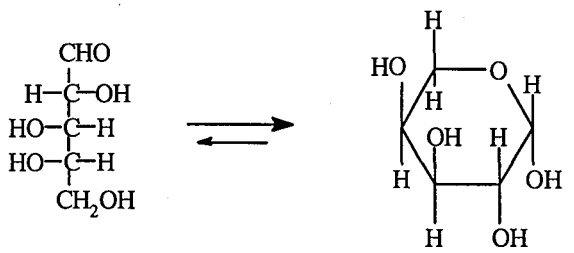
Le glucose, l'arabinose et les sels dérivés appartiennent à la famille chimique des sucres. La transformation de ces composés par voie chimique ou électrochimique est très présente dans la littérature. Après quelques généralités sur la chimie des sucres, la synthèse électrochimique et l'utilisation industrielle du D-arabinose seront présentées.

2.1.1. Chimie des sucres

Les sucres simples ou monosaccharides sont les éléments de base de la chimie des *glucides*. Ce sont des polyalcools à 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone, comportant aussi des groupements carbonyles (cétonique ou aldéhydique). Le plus souvent, ces groupements n'existent pas à l'état libre mais sont combinés avec un des groupements hydroxyles de la même molécule, sous forme d'*hémiacétal cyclique*.



Glucose (chaîne ouverte) — Hémiacétal cyclique



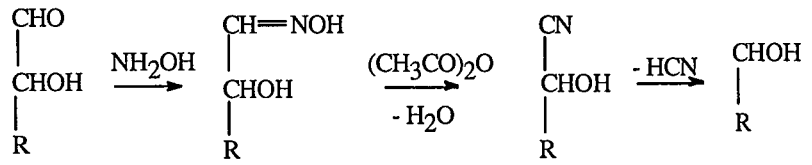
Arabinose (chaîne ouverte) — Hémiacétal cyclique

Le glucose est de loin le monosaccharide le plus courant. On le trouve à l'état libre dans les fruits, les plantes, le miel, le sang et l'urine des animaux, et à l'état combiné dans de nombreux disaccharides et polysaccharides. On trouve aussi dans la nature des sucres combinés avec d'autres composés tels que les produits hydroxylés ou des bases azotées. Les dérivés glucidiques de ce type sont appelés *glucosides*.

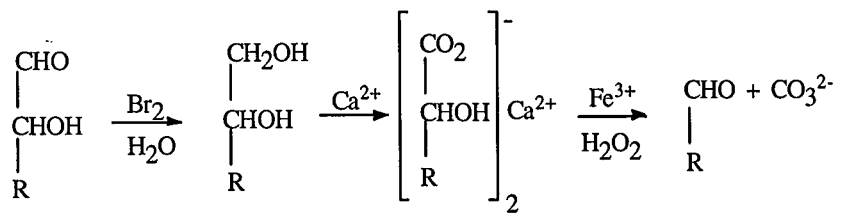
L'oxydation des sucres est réalisable selon trois mécanismes reconnus: deux sont chimiques et le troisième électrochimique. Ces oxydations correspondent toutes à la réduction de la longueur de la chaîne carbonée et peuvent s'écrire quel que soit le sucre d'origine [63].

- Dégradation de Wohl

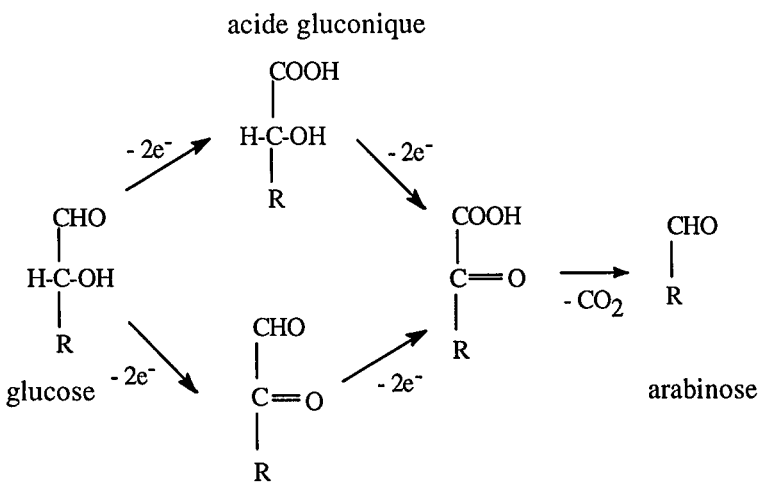
Cette dégradation s'effectue par la séquence de réactions suivante :



- Dégradation par la méthode de Ruff



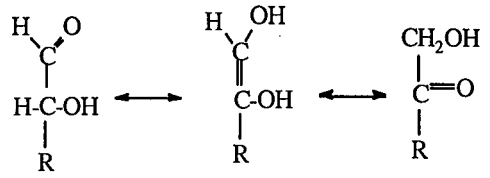
- Dégradation oxydative des aldoses



L'oxydation de l'acide gluconique en D-arabinose se fait par un échange de 2 électrons et correspond aux deux dernières étapes du cycle: l'oxydation d'un alcool en cétone puis élimination d'un groupement CO_2. La dégradation d'un sucre en un sucre de taille inférieure (arabinose en érythrose par exemple) correspond au cycle entier et nécessite deux fois plus de charge électrique.

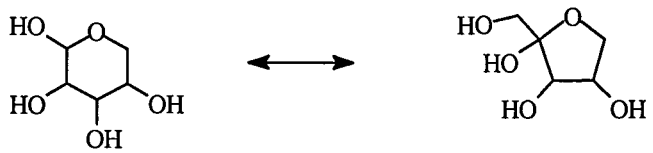
Les sucres peuvent également subir une isomérisation qui se produit principalement en milieu basique mais qui existe aussi en milieu neutre et très faiblement acide.

Le D-glucose s'isomérise en D-fructose selon:



D-glucose enediol D-fructose

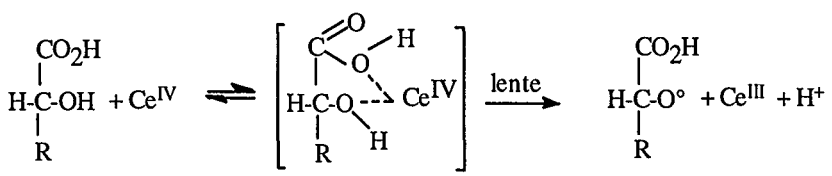
De même, le D-arabinose peut s'isomériser en D-ribulose.

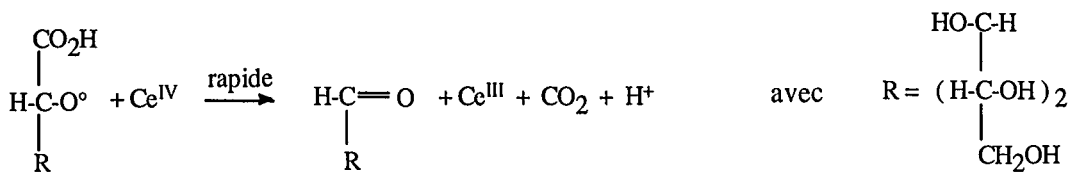


D-arabinose D-ribulose

2.1.2. Synthèses électrochimiques du D-arabinose

Le D-arabinose est obtenu par décarboxylation oxydative du glucose ou de l'acide gluconique. Les premières synthèses par voie électrochimique ont été réalisées de façon indirecte grâce au sulfate de cérium. Ces réactions, connues depuis les années 1960, se produisent dans un milieu acide sulfurique [64] ou M-perchlorique [65], entre 25 et 37°C. La réaction est du premier ordre par rapport au Ce^{IV} selon les équations:





L'oxydation de l'acide aldonique s'effectue avec deux équivalences de cérium^{IV}, par l'intermédiaire d'un complexe. La dégradation de l'arabinose peut ensuite se poursuivre selon le même mécanisme pour donner de l'érythrose (sucre en C4), du glycéraldéhyde (aldéhyde en C3) et de l'acide formique. Des expériences préparatives à partir d'un hémiacétal cyclique du glucose ont donné des rendements chimiques en D-arabinose avoisinant les 95%, rendements supérieurs à ceux obtenus par une dégradation de Ruff [64, 65].

L'oxydation électrochimique directe du glucose est une méthode beaucoup plus récente datant des années 1990. Les rares études de laboratoire effectuées sur ce sujet font état d'oxydations du glucose sur une électrode en graphite spectroscopique [66, 67] ou en carbone vitreux [68], dans un milieu éthanol/eau.
Les conditions d'oxydation potentiométriques principalement utilisées sont réunies dans le tableau suivant:

Auteurs	Pergola [66]	Pezzatini [67]	Smith [68]
Electrode	graphite spectroscopique	graphite spectroscopique	carbone vitreux
Electrolyte	méthanol / eau	méthanol / eau solution d'acétate de sodium	méthanol + $TBAClO_4$ ou BF_4Na
Potentiel appliqué	1,3 - 1,4 V (vs. SCE)	1,3 V (vs. SCE)	2,4 V (vs. Ag/AgCl)
Produit de départ	D-gluconate de sodium	D-gluconate de sodium	levoglucosan (glucose anhydre)
Rendements	chimique: 100 % faradique: 80 %	chimique: 100 % faradique: 80 %	chimique: 81 % faradique: ?

Tableau 2.1: Conditions opératoires d'oxydation potentiométrique de l'acide gluconique.

Quelques articles ultérieurs à 1992 font mention de fabrication industrielle du D-arabinose sur une électrode à lit fluidisé [69, 70] à la cadence d'une tonne par an. L'électrode est constituée d'un empilement de particules de graphite de 400 à 600 µm. Le débit traité est de 180 litres par heure et les caractéristiques des tensions appliquées sont de 13 à 21 V pour une intensité variant de 10 à 225 A. Le système est alimenté par une solution de D-gluconate de sodium à la concentration de 160 g/l. La présence d'un électrolyte support pour assurer la conductivité du milieu n'est pas nécessaire. Cette simplification associée à une conversion supérieure à 70% et à une sélectivité d'au moins 96%, diminue fortement les investissements de séparation et de raffinage du D-arabinose produit.

2.1.3. Production et utilisation industrielle du D-arabinose

Une équipe tchèque a breveté un pilote industriel permettant la synthèse d'une tonne par an d'arabinose [69, 70]. Ce composé rarement présent dans la nature a cependant été détecté dans des bactéries de la lèpre et de la tuberculose [71]. Cette rareté à l'état naturel rend sa synthèse obligatoire. Les différentes méthodes de préparation du D-arabinose d'ores et déjà utilisées sont rassemblées dans le tableau suivant:

Méthode	références
Isolation à partir de composés naturels	72 - 76
Fermentation	77
Oxydation chimique par hypochlorite	78
Oxydation chimique par eau oxygénée	79
Oxydation électrochimique directe et indirecte	64, 66 - 68, 80
Réduction électrochimique	81

Tableau 2.2: Méthodes de production du D-arabinose.

Si plusieurs méthodes de synthèse sont possibles, l'utilisation industrielle du D-arabinose n'a pas pu être déterminée avec précision.
Le D-arabinose est utilisé pour les cultures cellulaires [82]. L'isomère utilisé est généralement le L-arabinose car il est fréquent dans la nature, dans le lait ou le foie par exemple. Cependant des projets de loi tendent à interdire l'utilisation de produits extraits d'aliments pour la culture cellulaire. La synthèse de l'arabinose devient donc nécessaire. Les procédés de fabrication fourniront l'isomère D car ils utilisent comme composé de départ le glucose présent principalement sous sa forme D.

Le D-arabinose est un agent de synthèse de composés chimiques complexes. Des recherches sont menées sur l'utilisation du D-arabinose pour la synthèse de la riboflavine (vitamine B2) [82], d'un analogue de la vitamine D [83] efficace dans les traitements du psoriasis et de certains cancers, de glucoside possédant des propriétés antiprolifératives contre une grande variété de cellules cancéreuses [84]. L'arabinose pourrai également servir de précurseur dans la synthèse d'agents thérapeutiques de la maladie d'Alzheimer [85] et de différents furannoses [86, 87].

Les *furannoses*, cycles oxygénés à cinq chaînons, ainsi synthétisés sont connus comme des substances antitumorales [86, 87], anti-virales [86], et potentiellement comme inhibitrices du virus HIV [87].

Le D-arabinose a également été retrouvé en grande quantité dans les urines de deux frères autistes [88] sans que cette découverte n'ait pour l'instant donnée de plus amples informations sur l'autisme et ses mécanismes.

Les prix d'achat (en dollards américains et en francs français) des différents constituants de cette oxydation sont regroupés dans le tableau 2.3:

Produit	Prix d'achat ($/kg)
Acétate de sodium	1,3 (environ 8 FF/kg)
Gluconate de sodium	1,42 (environ 8,5 FF/kg)
Arabinose	?

Tableau 2.3: Prix d'achat des différents constituants de l'oxydation d'après "Chemical Marketing Report" d'Octobre 1997.

Compte-tenu des références bibliographiques disponibles, il apparaît que l'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose réponde en partie à notre cahier des charges. Cette réaction, simple à mettre en oeuvre, ne nécessite pas de matériaux coûteux et a lieu dans des conditions de pression et de température ambiantes. Les seules réactions mises en jeu sont l'oxydation du gluconate et celle du solvant de l'électrolyte. La dégradation du sucre initial peut se poursuivre au delà de l'élimination d'un seul carbone par des oxydations successives.
Pour compléter cette étude bibliographique, il est nécessaire de définir et d'optimiser des conditions opératoires simples. Une étude du comportement en polarisation va permettre de déterminer les paramètres importants de l'oxydation du gluconate de sodium.

2.2. Comportement du gluconate de sodium en polarisation

2.2.1. Montage expérimental

L'installation expérimentale utilisée dans ce chapitre est représentée sur la figure 2.1. Elle est constituée d'une électrode à disque tournant (RDE) reliée à un potentiostat capable d'effectuer des rampes de potentiel. Un ordinateur assure l'acquisition automatique des données.
La contre électrode est une grille de platine cylindrique d'un diamètre de 50 mm et d'une hauteur de 60 mm.
Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_4 saturé (Tacussel, à + 640 mV / hydrogène à 25°C) située entre l'électrode tournante et la contre-électrode.

L'électrode de travail est un cylindre de graphite (5 mm de diamètre, 5 mm environ de hauteur) enchâssé dans un cylindre de Téflon. Le contact électrique est assuré par un ressort appuyant au dos du graphite.

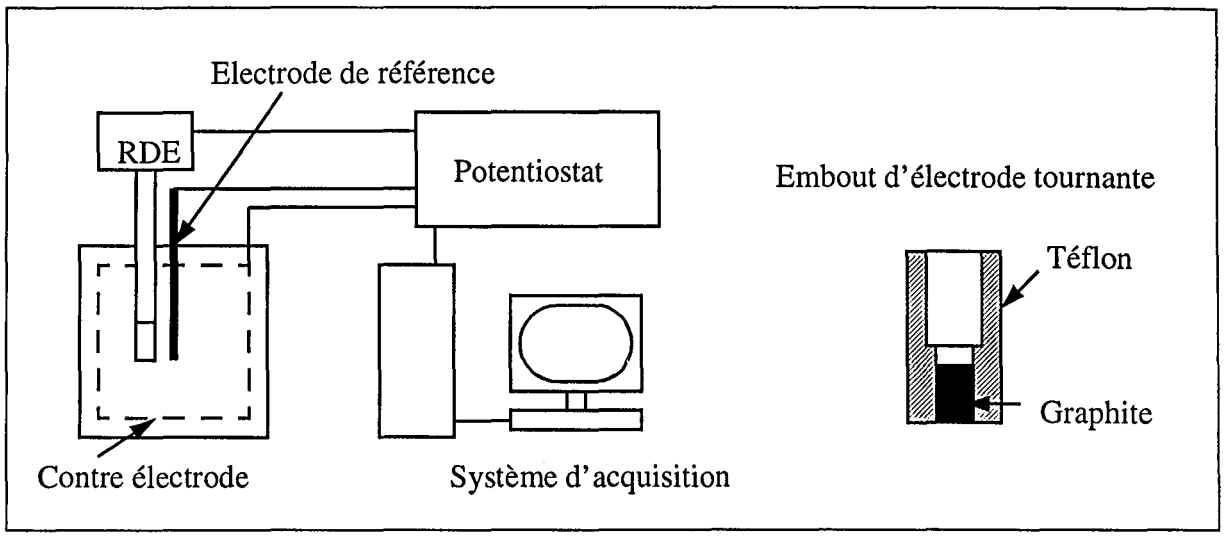


Figure 2.1: Montage expérimental pour les mesures sur l'électrode à disque tournant.

Lors des premiers essais, il s'est avéré nécessaire de laisser l'électrode en graphite en contact avec l'électrolyte pendant plusieurs heures pour assurer un bon mouillage des pores et d'activer la surface en effectuant plusieurs balayages dans la zone de potentiel choisi afin d'obtenir des courbes reproductibles.

2.2.2. Courbes intensité - potentiel

L'électrode de travail utilisée est un disque de graphite fourni par la société Le Carbone Lorraine (référence de production année 1995: n° 34). L'électrolyte support est l'acétate de sodium à la concentration de 0,1 M. Tous les voltamogrammes présentés sont faits par un balayage vers les hauts potentiels à la vitesse de 5 mV/s. Les courbes courant-potentiel sont obtenues en présence et en absence de gluconate de sodium à la concentration de 10^{-2} M. La courbe représentative du comportement du gluconate de sodium pur est obtenue en soustrayant mathématiquement les deux courbes précédentes comme indiqué sur la figure suivante.

Les courbes de polarisation obtenues sont en accord avec les courbes présentées dans la littérature [67]. L'allure spécifique de la courbe du gluconate seul rappelle celle d'une réaction limitée par le transfert de matière qui possède un palier de diffusion se situant au delà de 1,1 V. Le potentiel de demi-vague se trouve aux alentours de 0,9 V. Les potentiels présentés sont corrigés par le terme de chute ohmique (mesuré par impédancemétrie).

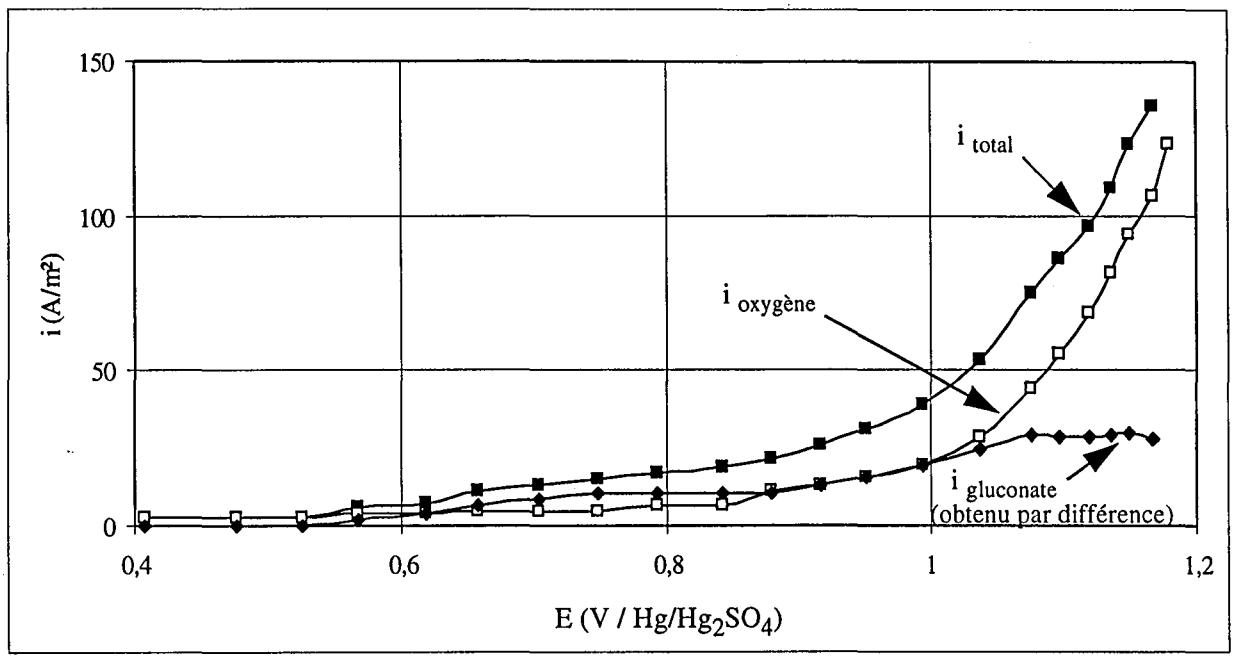


Figure 2.2: Courbes de polarisation sur une électrode en graphite dans un milieu acétate de sodium 0,1 M. Vitesse de rotation de l'électrode = 2500 rpm; Concentration en gluconate de sodium = 10^{-2} M; Température ambiante.

Les réactions mises en jeu au cours de cette oxydation sont d'une part l'oxydation du solvant de l'électrolyte support (H_2O), d'autre part l'oxydation du gluconate de sodium. La dégradation éventuelle de l'arabinose n'est pas visible à partir des courbes de polarisation.

Plusieurs matériaux d'électrode ont été testés. Les métaux classiquement utilisés comme le cuivre, le platine ou l'or n'ont pas montré d'activité vis à vis de l'oxydation du gluconate. Des graphites imprégnés ne permettent pas d'observer la dégradation du gluconate de sodium.

Une modification de la température entre 25 et 37°C n'a pas d'influence sur les courbes de polarisation. Cependant, les températures supérieures à 40°C, correspondant à la température de dégradation de l'arabinose, sont à proscrire. La conductivité électrique d'un milieu acétate de sodium 0,1 M est de 0,69 mho/m. Cette faible conductivité induit une chute ohmique qui risque de s'avérer difficile à gérer dans un prototype dans lequel la distance électrode de travail - contre-électrode est importante.

Afin de faciliter la conception d'un tel prototype, il est nécessaire d'augmenter la conductivité électrique du milieu. La concentration en acétate de sodium est augmentée jusqu'à une valeur de 1,5 M ce qui permet d'atteindre une conductivité de 5,9 mho/m.

Cette forte concentration en sel de fond n'induit aucune modification sur l'allure des courbes de polarisation comme représenté sur la figure 2.3. Les courants d'oxydation du solvant de l'électrolyte sont cependant supérieurs à ceux obtenus dans un milieu moins concentré en acétate de sodium.

L'électrolyte support a été remplacé par une solution de sulfate de sodium 1,5 M afin d'augmenter la conductivité. Quelques heures d'utilisation suffisent à détruire irrémédiablement l'activité du graphite. En effet, il se produit une intercalation des molécules de sulfate dans la structure hexagonale compacte du graphite. Cette intercalation produit une expansion du graphite et par conséquent sa détérioration irréversible [89]. Ce phénomène observé pour de nombreuses autres espèces chimiques comme les chlorures, les bromures et les nitrates, nous oblige à utiliser uniquement les sels d'acétate comme électrolyte support.

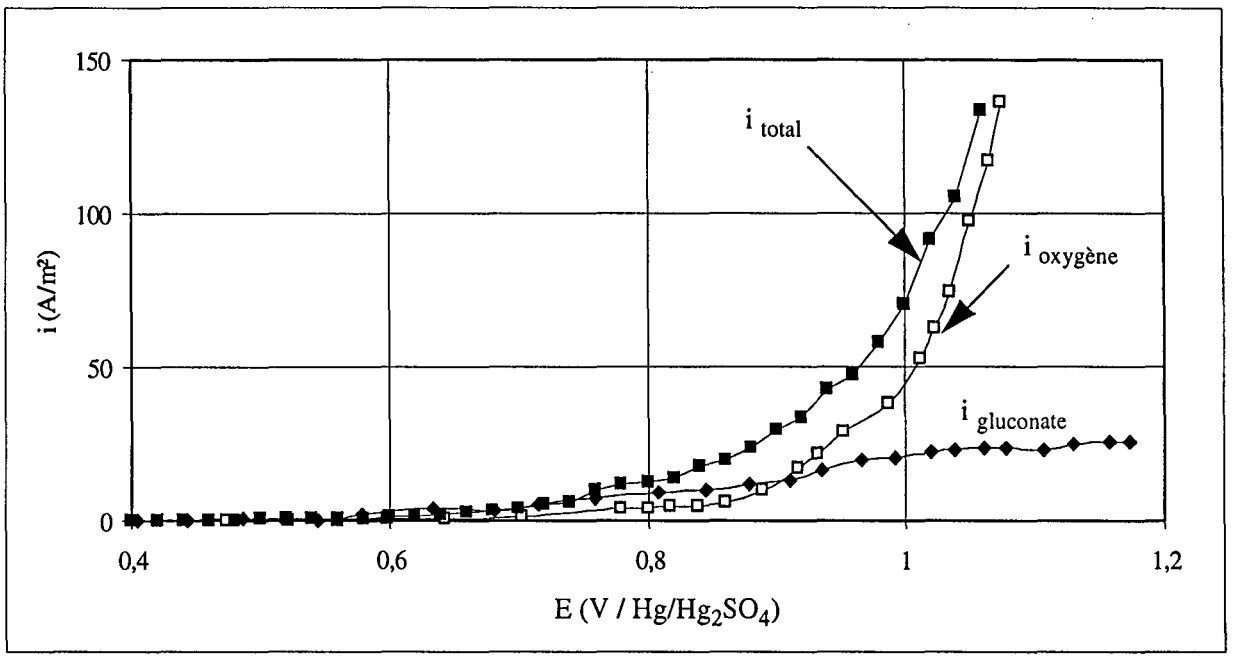


Figure 2.3: Courbes de polarisation sur une électrode en graphite dans un milieu acétate de sodium 1,5 M. Vitesse de rotation de l'électrode = 2500 rpm; Concentration en gluconate de sodium = 10^{-2} M; Température ambiante.

L'étude menée sur un système d'électrode tournante a permis de vérifier la faisabilité de l'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose et de déterminer des conditions opératoires simples:

- électrolyte support: acétate de sodium CH_3COONa 0,1 M à 1,5 M
- électrode de travail: graphite
- électrode de référence: Hg / Hg_2SO_4 (K_2SO_4 saturé)
- température et pression ambiantes
- deux réactions en compétition: l'oxydation du solvant de l'élecrolyte support et l'oxydation du gluconate de sodium

2.3. Préparation de l'électrode en graphite

Les mesures sur une électrode tournante ont prouvé qu'une préparation systématique de tout nouvel embout est obligatoire pour obtenir des résultats reproductibles. Il est, en effet, nécessaire de distinguer un graphite neuf d'un matériau préalablement soumis à un traitement électrochimique. Un matériau neuf possède sur sa surface un grand nombre de groupements (carboxyle, phénol, lactone, aldéhyde, quinone [90]) qui réagissent de façon irréversible lors de la première utilisation. Cette hypothèse se traduit par un courant plus important lors du premier balayage.

Seuls les groupements qui réagissent de façon réversible peuvent être régénérés. Afin de confirmer ce processus, nous avons fait subir des balayages successifs à un embout neuf d'électrode.

Entre chaque balayage la pièce en graphite a subi une charge quantifiée. Les différentes courbes de polarisation ainsi obtenues dans un milieu acétate de sodium 0,1 M sont représentées sur la figure 2.4.

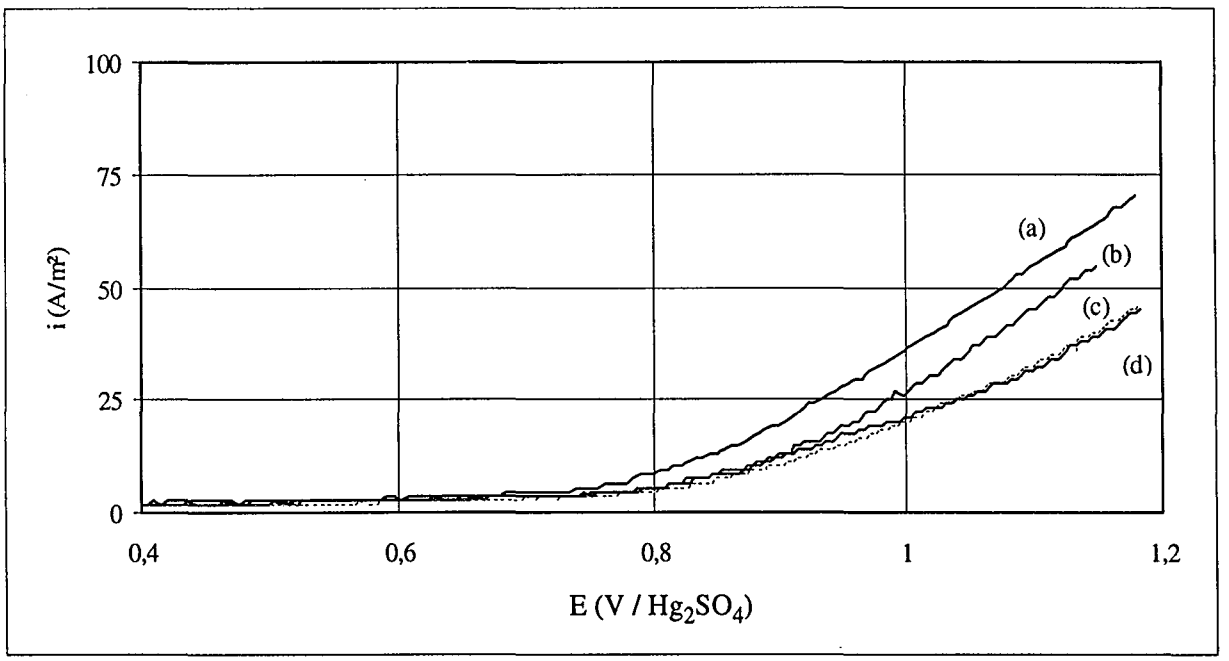


Figure 2.4: Courbes de polarisation obtenues (a) sur un embout neuf, (b) après une charge de 7650 C/m², (c) après une charge de 10200 C/m² et (d) après une charge de 15300 C/m², dans un milieu acétate de sodium 0,1 M. Les densités de courant appliquées sont voisines de 1 A/m².

Le premier balayage effectué sur du graphite neuf fournit des courants d'oxydations 30 à 40% plus élevés. Ces densités de courants diminuent au cours de la polarisation. A partir d'une charge équivalente à 15500 C/m² environ, les voltamogrammes sont reproductibles et les valeurs des courants d'oxydation significatives. Ce phénomène de charge minimale a été constaté pour plusieurs embouts neufs d'électrode tourante.

Tous les essais prouvent la nécessité d'appliquer un protocole de préparation pour les électrodes.

Toute nouvelle pièce en graphite sera mise en contact avec l'électrolyte pendant quelques heures afin d'assurer un bon mouillage des pores. Une charge minimale de 1500 C/m² sera appliquée (en utilisant de faibles densités de courant voisines de 1 à 5 A/m²) en présence de l'électrolyte support. Plusieurs voltamogrammes successifs seront ensuite effectués afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

2.4. Détermination des constantes physico-chimiques et cinétiques

L'utilisation de l'électrode tournante permet la détermination des grandeurs physico-chimiques des espèces intervenant lors de l'oxydation. Les deux réactions intervenant lors de la dégradation du gluconate de sodium seront examinées de façon indépendante.

2.4.1. Oxydation du gluconate de sodium

2.4.1.1. Détermination du coefficient de diffusion du gluconate de sodium

L'électrode à disque tournant est la configuration d'électrode la plus utilisée pour la détermination des grandeurs physico-chimiques intervenant dans les réactions électrochimiques. Elle doit principalement son succès à Levich [91] qui a déterminé l'expression du courant limite pour ce type d'électrode.

Dans l'hypothèse d'une diffusion radiale négligeable, le courant limite s'écrit:

$$I_{lim} = 0,621 \cdot z \cdot F \cdot A \cdot D_{NaGL}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot c_{sol,\,NaGL} \qquad (2.1)$$

ou I_{lim} = courant limite (A)
z = nombre de mole d'électrons échangée par mole de gluconate de sodium
F = constante de Faraday = 96487 (C/mole e^-)
A = surface de l'électrode tournante (m²)
D_{NaGL} = coefficient de diffusivité du gluconate de sodium (m²/s)
ν = viscosité de la solution (m²/s)
ω = vitesse de rotation de l'électrode (rad/s)
$c_{sol,NaGL}$ = concentration en gluconate de sodium en solution (mol/m³)

Puisque z = 2, la relation (2.1) peut également s'écrire sous la forme:

$$\frac{1}{i_{lim}} = \frac{1}{0,621 \cdot 2 \cdot F \cdot c_{sol,NaGL}} \cdot D_{NaGL}^{-2/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \qquad (2.2)$$

D'après la loi (2.2), l'inverse de la densité de courant limite est proportionnel à l'inverse de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode. Cette forme permet de voir clairement d'éventuelles limitations cinétiques [91]. La représentation de Levich du courant limite est donnée sur la figure 2.5 pour différentes concentrations en gluconate de sodium. La valeur du courant limite est prise au potentiel de 1,2V.

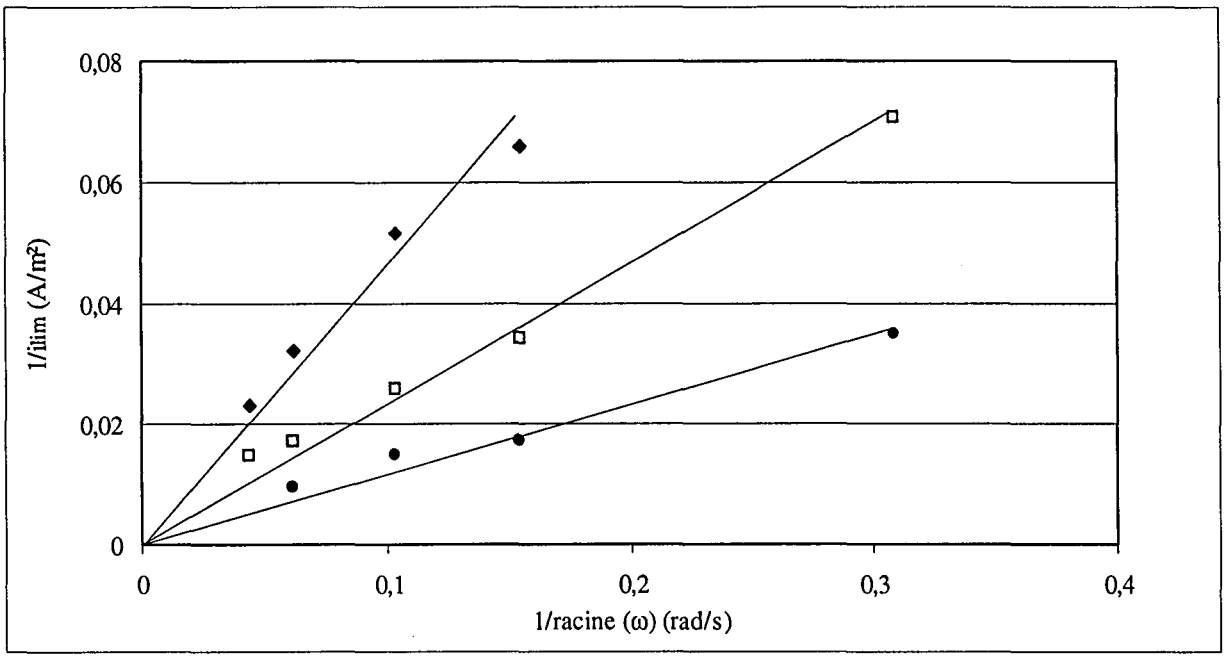


Figure 2.5: Représentation de Levich du courant limite pour différentes concentrations en gluconate de sodium ◆ 10^{-2} M, □ 2.10^{-2} M, ● 4.10-2 M.

Les mesures représentées sont relatives à un milieu en acétate de sodium 1,5 M, et ont été faites pour plusieurs concentrations en gluconate de sodium. La précision de la mesure étant faible, nous pouvons considérer que les représentations de Levich passent par l'origine pour toutes les concentrations en gluconate de sodium. Cette caractéristique signifie que nous sommes en absence de limitation cinétique [91]. La valeur du coefficient de diffusion obtenue grâce à la relation (2.2) est de 5,5 10^{-10} m²/s. Des mesures effectuées dans des milieux d'acétate de sodium moins concentrés (0,8 et 0,1 M) conduisent à des coefficients de diffusion égaux. A titre de comparaison, les valeurs de coefficients de diffusion données dans la littérature pour des sucres similaires (galactose et arabinose) [92] sont de l'ordre de 6.10^{-10} m²/s.

2.4.1.2. Modélisation des courbes de polarisation

Au vue des courbes intensité-potentiel obtenues sur une électrode en graphite, l'oxydation du gluconate de sodium peut être modélisée par une loi de Tafel conjuguée à une limitation diffusionnelle.

Le courant relatif au gluconate de sodium s'écrit alors sous la forme:

$$i_{NaGL} = \frac{i_{lim} \cdot 2Fk_{NaGL}e^{b_{NaGL}E}}{i_{lim} + 2Fk_{NaGL}e^{b_{NaGL}E}} \qquad (2.3)$$

avec i_{lim} = densité de courant limite (A/m²)

b_{NaGL} = constante de Tafel (V^{-1})

k_{NaGL} = constante relative à l'oxydation du gluconate de sodium (mol/s.m²)

La constante k_{NaGL} prend en compte la constante de vitesse indépendante du potentiel et la concentration locale du gluconate de sodium à la surface de l'électrode.

La figure 2.6 représente les courbes intensité-potentiel obtenues par mesure et par simulation pour des valeurs de b_{NaGL} = 12 V^{-1} et k_{NaGL} = 3,86 10^{-9} mol/s.m² pour différentes vitesses de rotation de l'électrode.

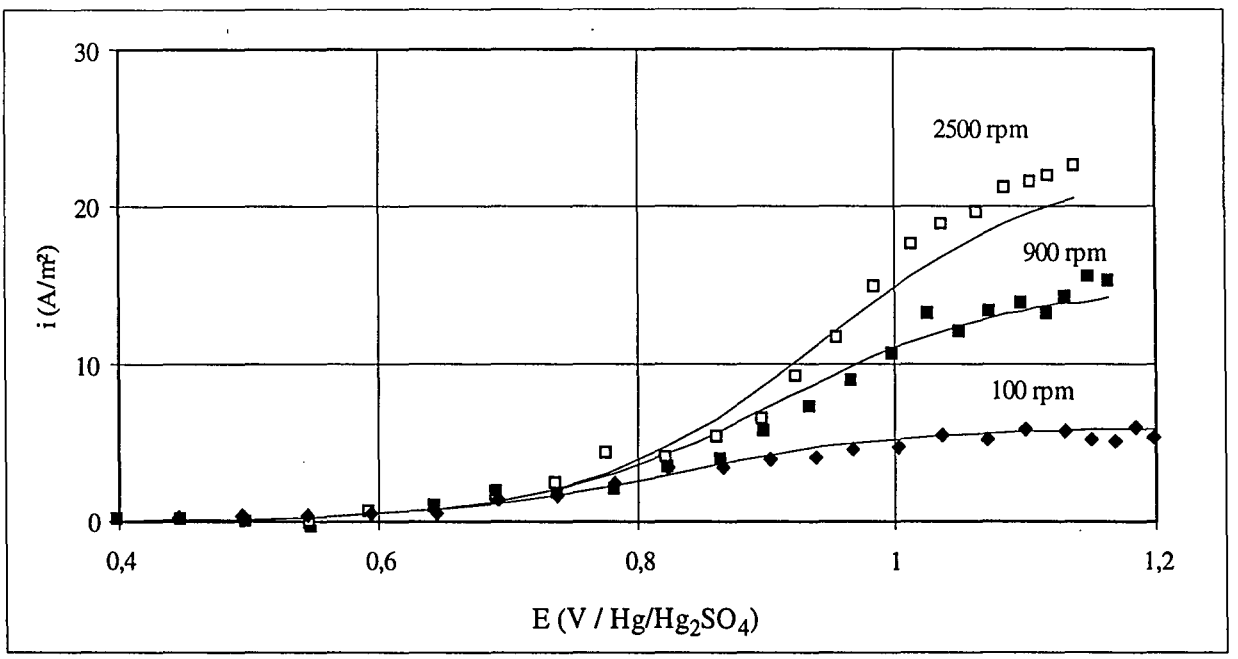


Figure 2.6: Courbes de polarisation mesurées (symboles) et simulées (traits) du gluconate de sodium pour différentes vitesses de rotation de l'électrode.

2.4.2. Oxydation du solvant de l'électrolyte

2.4.2.1. Reproductibilité des mesures en polarisation

Nous avons déjà relevé la nécessité d'imposer un traitement de polarisation à toute nouvelle électrode en graphite avant d'obtenir des voltamogrammes significatifs. Mais, il faut également noter que la description quantitative des mécanismes du dégagement d'oxygène est difficile. Ceci est principalement lié à la cinétique complexe du processus de dégagement d'oxygène, de l'état de la surface et de la composition de la solution.
Le mécanisme le plus fréquemment proposé est [93]:

$$4\,H_2O = 4\,OH_{ads} + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

$$4\,OH_{ads} \longrightarrow 2\,O_{ads} + 2\,H_2O$$

$$2\,O_{ads} \longrightarrow (O_2)_{ads}$$

$$(O_2)_{ads} = O_2$$

La seconde étape de ce mécanisme est l'étape limitante. D'une façon globale, l'évolution de l'oxygène s'écrit:

$$H_2O \longrightarrow 1/2\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

En plus de l'O_2, l'oxygène peut aussi se dégager sous la forme de CO_2, CO. La vitesse relative de ces trois espèces ne dépend pas seulement de la composition de la solution, du potentiel, de l'état de surface mais aussi de la cristallographie de la surface. Le graphite non organisé voit surtout le dégagement du CO et du CO_2, tandis que la production de O_2 est prépondérante pour les atomes latéraux de la structure hexagonale [94].

Afin de caractériser la difficulté à obtenir des courbes de polarisation, des voltamogrammes ont été faits dans des conditions strictement similaires mais sur des embouts d'électrodes tournantes différents.

Les cinq embouts utilisés ont tous été soumis à la préparation décrite au paragraphe 2.3. Les voltamogrammes stables obtenus dans un milieu acétate 0,1 M sont représentés sur la figure 2.7. Seuls deux voltamogrammes caractéristiques sont référencés A (■) et B (◆) pour la suite de l'étude.

La différence de comportement des embouts est explicite non seulement sur la pente di/dE des courbes mais surtout sur la valeur du potentiel de repos.

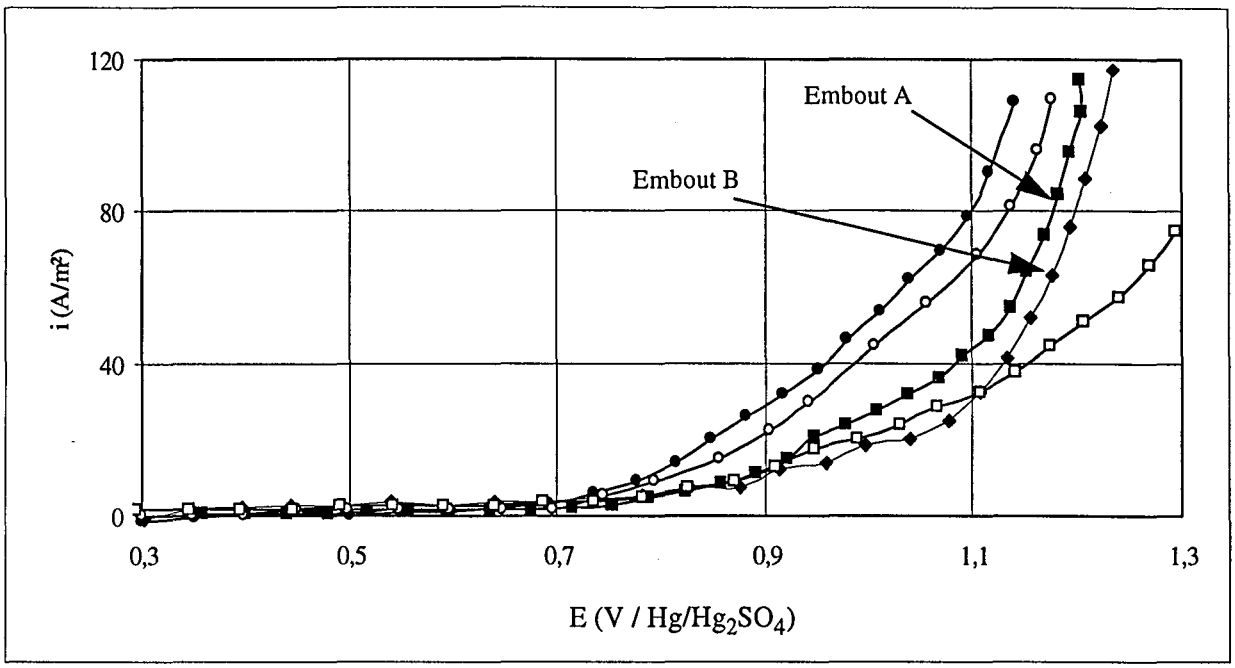


Figure 2.7: Reproductibilité de l'évolution de O_2 dans un milieu acétate de sodium 0,1 M. Cinq embouts différents sont utilisés. Deux seulement sont référencés (A: ■ et B: ◆) pour la suite de l'étude car ils représentent les voltamogrammes les plus caractéristiques.

La représentation des voltamogrammes en semi-log permet de constater ce phénomène de décalage sur l'axe des potentiels.

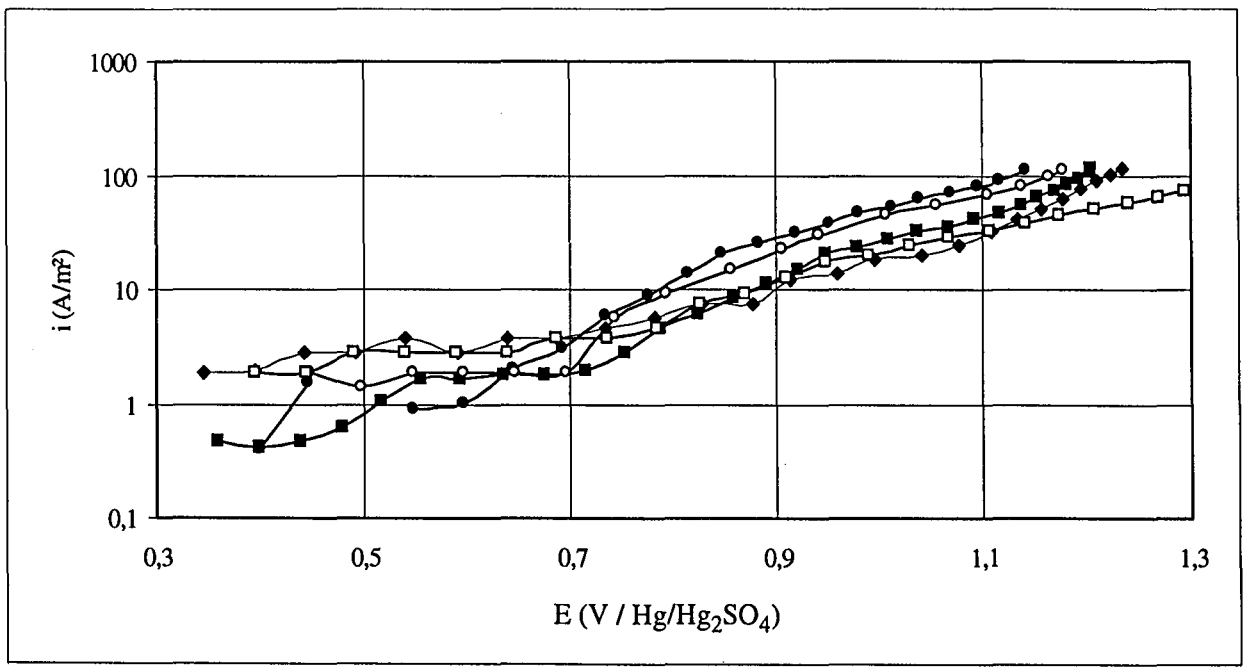


Figure 2.8: Reproductibilité des courbes de polarisation en échelle semi-log pour les cinq embouts d'électrode tournante utilisés dans un milieu acétate de sodium 0,1 M.

2.4.2.2. Modélisation des courbes de polarisation

La figure 2.8 prouve qu'une modélisation capable de décrire correctement les courbes de polarisation de l'évolution de l'oxygène est difficile à obtenir.

La meilleure représentation des voltamogrammes semble être une modélisation par une loi de Tafel. Dans ce cas, le courant d'oxydation du solvant de l'électrolyte s'écrit:

$$i_{H_2O} = 2Fk_{H_2O}e^{b_{H_2O}E} \qquad (2.4)$$

avec b_{H2O} = constante de Tafel (V^{-1}) et k_{H2O} = constante prenant en compte la concentration à la surface de l'électrode et relative à l'oxydation de l'eau ($mol/s.m^2$) .

La constante b_{H2O} est caractéristique de la cinétique de l'oxydation et reste pratiquement identique quelque soit l'embout en graphite utilisé. La constante k_{H2O} est plutôt représentative de l'état de surface. Elle peut donc varier en fonction de l'état d'avancement de l'oxydation, de l'age de l'embout en graphite mais aussi en fonction de la position géographique à laquelle l'embout d'électrode tournante a été découpé dans le barreau de graphite.

La modélisation a été faite sur les deux embouts A et B, référencés sur la figure 2.7, dans un milieu d'acétate de sodium 1,5 M.

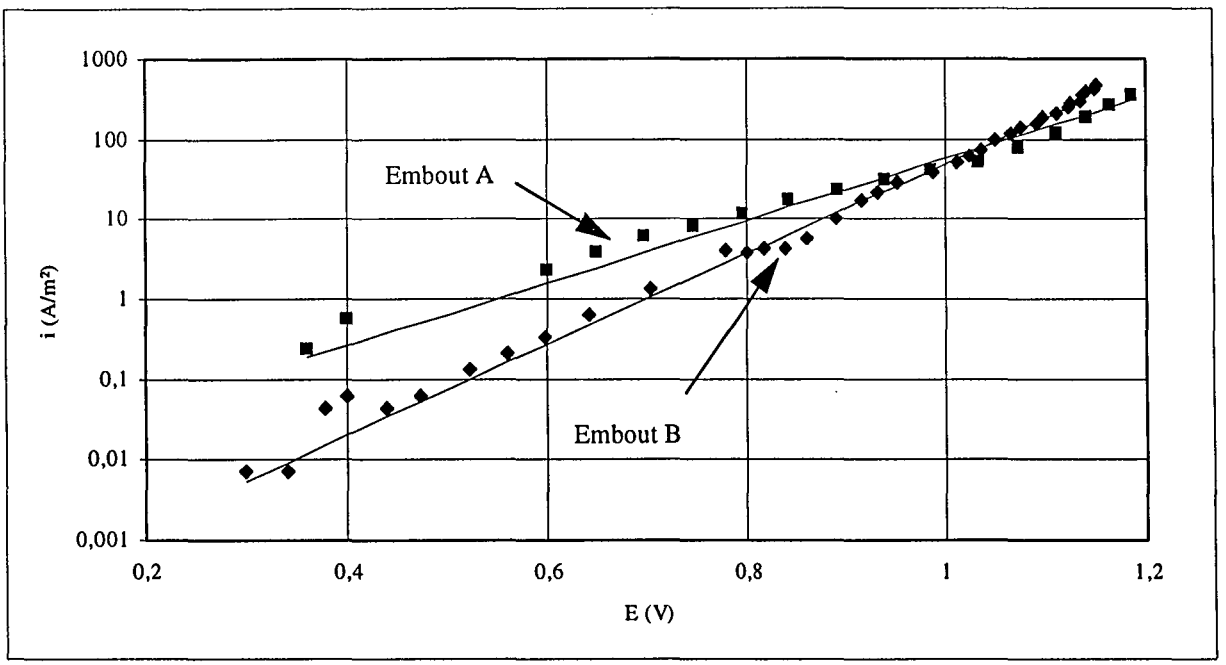


Figure 2.9: Courbes de polarisation mesurée (symboles) et théorique (traits) des deux embouts A (■) et B (◆) pour l'oxydation du solvant de l'électrolyte dans l'acétate de sodium 1,5 M.

Les comportements de ces deux embouts dans un milieu d'acétate de sodium moins concentré sont précisés sur la figure 2.7.

Les valeurs des coefficients de Tafel décrivant le plus précisément les comportements en polarisation des deux embouts sont

pour l'embout A: $b_{H2O} = 9\ V^{-1}$ et $k_{H2O} = 3{,}67\ 10^{-8}$ mol/s.m².

pour l'embout B: $b_{H2O} = 13\ V^{-1}$ et $k_{H2O} = 5{,}78\ 10^{-10}$ mol/s.m².

Malgré des courbes de polarisation similaires, nous constatons une différence importante entre les paramètres de modélisation des deux embouts. Ce phénomène prouve l'impossibilité d'obtenir à ce stade de l'étude des paramètres de Tafel fiables et capables de décrire parfaitement l'évolution de l'oxygène.

2.5. Production d'arabinose par oxydations exhaustives

Après les mesures sur électrode tournante, des préparations d'arabinose ont été menées sur des électrodes en graphite de taille plus importante ayant subi la préparation indiquée dans le paragraphe 2.3.

2.5.1. Production de D-arabinose

Quelques essais exhaustifs en mode galvanostatique ont été faits sur une pièce de graphite de 30 cm² de surface géométrique. Le volume traité est de 100 ml. Les conditions opératoires utilisées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Concentration en électrolyte	0,1 M
Concentration initiale en gluconate de sodium	8.10^{-3} M
Densité de courant	50 A/m²
Durée de l'oxydation	5 heures
Température	ambiante
Pression	ambiante
Forme de l'électrode	rondelle en graphique massique
Agitation	barreau aimanté 500 tr/min

Tableau 2.4: Conditions opératoires pour une oxydation exhaustive.

Les concentrations en gluconate de sodium et en arabinose ont été déterminées par chromatographie liquide (caractéristiques données en annexe 1). La figure 2.10 représente la variation des différentes concentrations en fonction de la charge reçue.

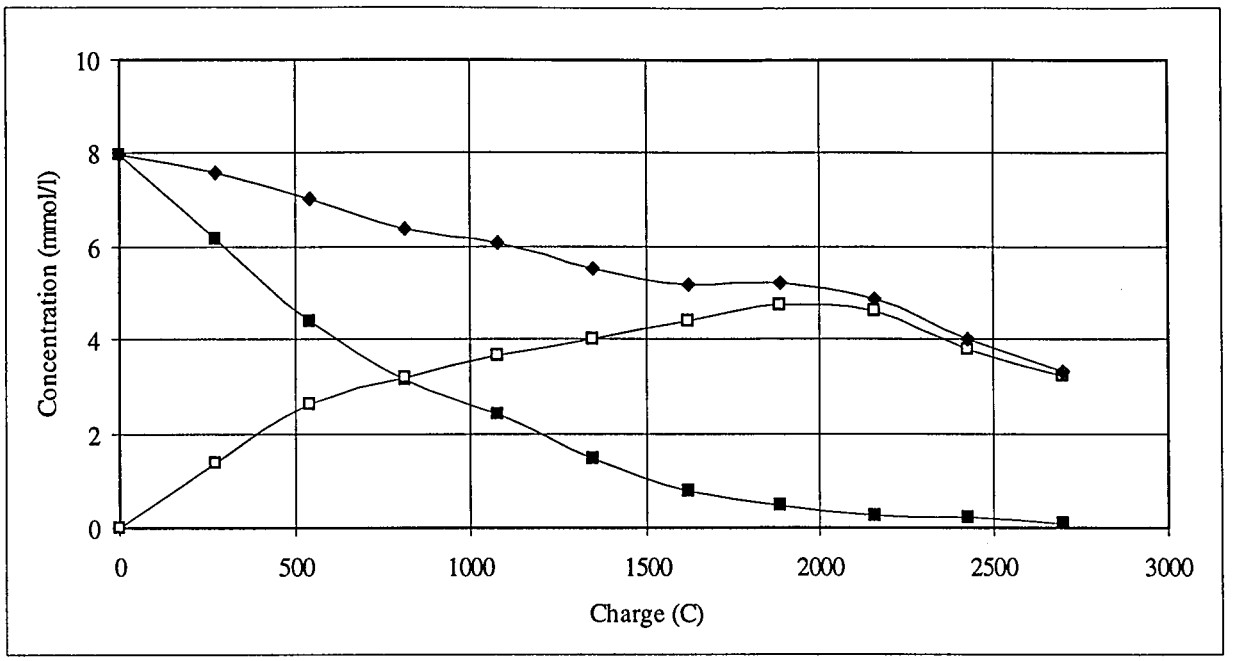


Figure 2.10: Variation des concentrations de gluconate de sodium (■) et d'arabinose (□) au cours d'une oxydation exhaustive dans un milieu acétate de sodium 0,1 M. Est également reportée la somme des deux concentrations (◆).

Sur la figure 2.10 est également reportée la somme des concentrations des deux sucres. Les traits reliant les points expérimentaux ne servent qu'à faciliter la lecture de la figure. La quantité totale de gluconate de sodium et d'arabinose diminue régulièrement tout au long de l'essai, laissant présager que d'autres produits existent en solution. En effet, l'arabinose formé dans un premier temps s'oxyde en permanence pour donner le sucre inférieur: l'érithrose, du glycéraldéhyde et de l'acide formique. Les quantités de ces trois composés ne sont pas significatives lors du dosage. La dégradation de l'arabinose conduit donc essentiellement à du CO_2, non détectable par chromatographie.

La même électrode est utilisée pour effectuer une oxydation préparative dans un milieu plus concentré en acétate de sodium. La variation des concentrations en fonction de la charge passée est représentée sur la figure 2.11. Les courbes obtenues dans les deux milieux ont des allures similaires même si la cinétique varie légèrement. Dans le premier cas, 2000 C (soit 3,5 heures d'oxydation) suffisent pour obtenir une disparition quasi-totale du gluconate de sodium. Dans un milieu plus concentré, il reste en solution environ un tiers du gluconate de sodium initial après une même charge. Le changement de concentration de l'acétate de sodium ne modifie donc pas le mécanisme d'oxydation du gluconate de sodium. Les courants d'oxydations du solvant de l'électrolyte sont légèrement supérieurs dans un milieu plus concentré en acétate de sodium. Ce phénomène est à prendre en compte pour comparer les deux essais. L'examen de la sélectivité chimique et du rendement faradique des deux oxydations est plus significatif.

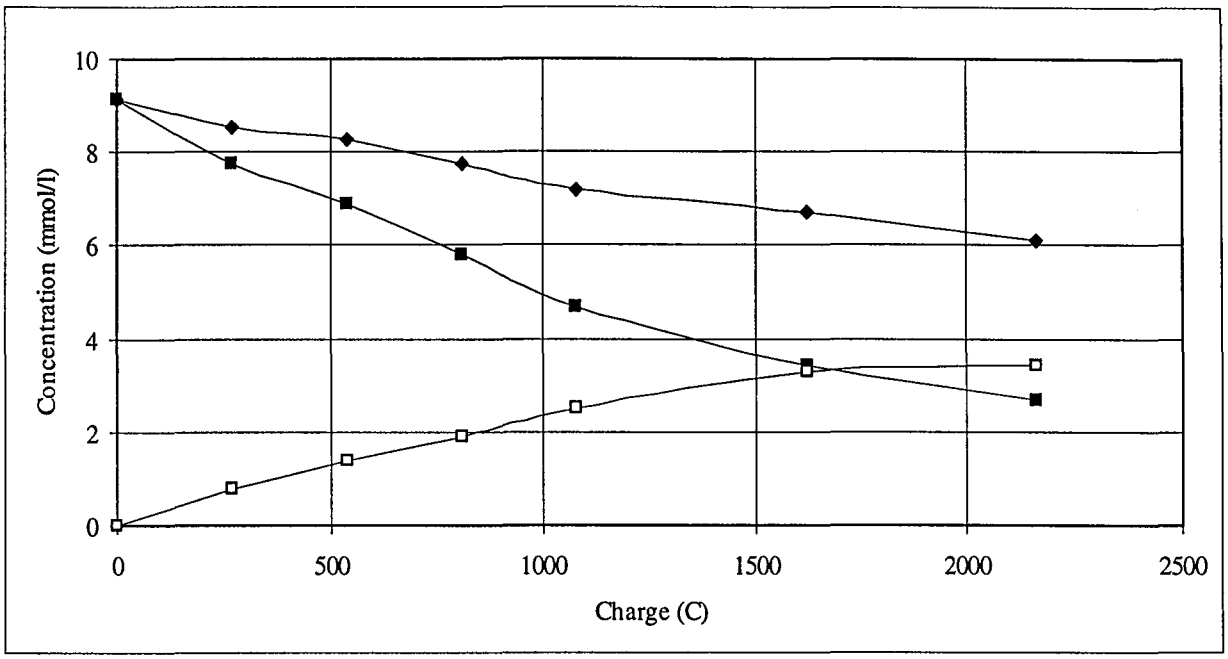


Figure 2.11: Variation des concentrations de gluconate de sodium (■) et d'arabinose (□) au cours d'une oxydation exhaustive dans un milieu acétate de sodium 1,5 M. Est également reportée la somme des deux concentrations (◆).

La variation de la sélectivité chimique (défini comme le nombre de mole d'arabinose formé sur le nombre de mole de gluconate de sodium transformé) en fonction du taux de conversion dans les deux milieux est reportée sur la figure 2.12.

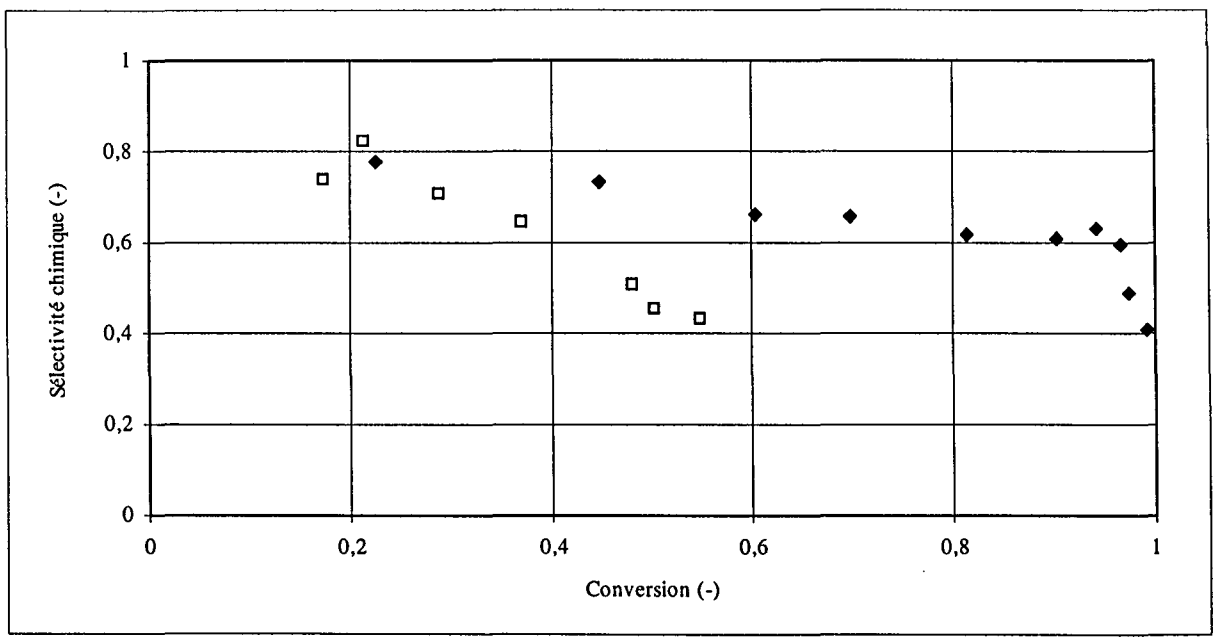


Figure 2.12: Variation de la sélectivité chimique en fonction du taux de conversion pour des oxydations en milieu acétate 0.1 M (◆) et 1,5 M (□).

Le taux de conversion à un temps t_n est défini comme le rapport de la quantité de réactif consommé (gluconate de sodium) au temps t_n sur la quantité initiale. Il convient de corriger cette expression par les termes relatifs aux prises d'échantillon.

$$X_n = 1 - \frac{c_n \cdot V_n}{c_0 \cdot V_0 - \sum_{n} c_j \cdot V_{ech}} \qquad (2.5)$$

Nous constatons que les sélectivités chimiques obtenues dans les deux milieux sont équivalentes et voisines de 70 % pour de faibles taux de conversion. La décroissance de la sélectivité est ensuite plus importante dans un milieu concentré en acétate de sodium. L'oxydation de l'arabinose formé dans un premier temps, est donc plus importante dans un milieu chargé en acétate de sodium. Le complément de la sélectivité chimique pour atteindre la valeur de 1 correspond à la quantité de CO_2 formé lors des dégradations successives de l'arabinose.

Outre la sélectivité chimique d'une oxydation électrochimique, il est intéressant d'étudier le comportement du rendement faradique au cours de l'essai.

La figure 2.13 représente le rendement faradique de l'oxydation du gluconate de sodium en fonction de la conversion pour les deux milieux d'électrolyte.

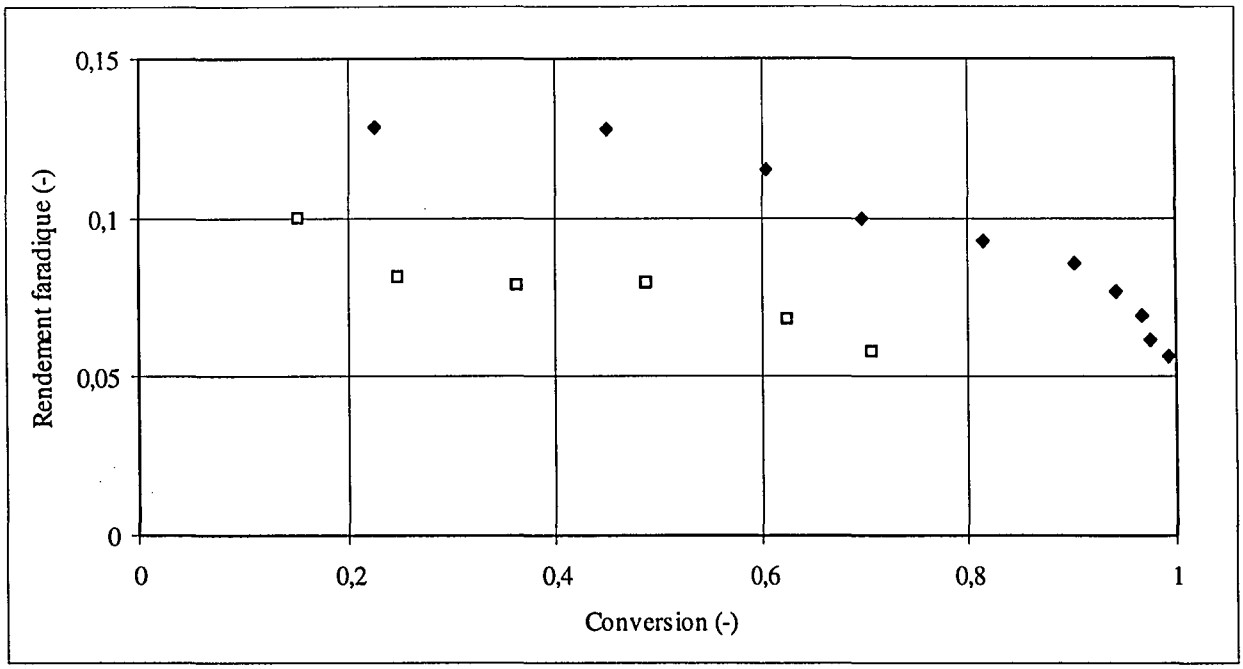


Figure 2.13: Rendement faradique de l'oxydation du gluconate de sodium en fonction du taux de conversion dans un milieu acétate de sodium 0,1 M (◆) et 1,5 M (□).

Le rendement faradique Φ_e est le rapport entre la charge minimale nécessaire pour la production ou la consommation par réaction électrochimique sur la charge effectivement transférée Q(t) depuis le début de la réaction.
Dans notre cas, puisque chaque mole de gluconate de sodium consomme deux moles d'électrons, le rendement faradique, calculé sur la base du gluconate de sodium, s'écrit:

$$\Phi_e = \frac{2 \cdot F \cdot n(t)}{Q(t)} \qquad (2.6)$$

où n(t) représente le nombre de moles de gluconate de sodium consommé.

Le rendement faradique suit la même variation que la sélectivité chimique. De 15 % aux faibles taux de conversion, il décroît régulièrement pour atteindre moins de 5 % en fin d'oxydation. Cette décroissance est due à la disparition du gluconate de sodium en solution qui entraîne une diminution de la valeur du courant limite. La valeur initiale du rendement faradique peut être comparée à celle obtenue sur l'électrode tournante, bien que l'agitation soit plus forte dans cette configuration. La figure 2.2 montre que le rapport du courant de l'arabinose sur le courant total lorsque celui ci est égal à 50 A/m² est de 36 %. Le rendement faradique sur l'électrode tournante est supérieur car le renouvellement des espèces à la surface de l'électrode est assuré par le mouvement rotatif de l'électrode. Pour un milieu concentré en acétate de sodium, les valeurs des rendements faradiques sont toujours inférieures. Ce phénomène s'explique par des valeurs de courant d'oxydation du solvant d'électrolyte plus importantes dans un milieu plus concentré en acétate de sodium.

2.5.2. Reproductibilité des oxydations préparatives

La non reproductibilité de l'oxydation du solvant de l'électrolyte sur le graphite a déjà été exposée au paragraphe 1.4.2. Il est important de connaître l'influence de cette non reproductibilité sur la sélectivité chimique et sur le rendement faradique des oxydations exhaustives.

La figure 2.14 représente la variation de la sélectivité chimique et du rendement faradique en fonction du taux de conversion pour trois oxydations préparatives. Deux d'entre elles (représentées respectivement par (■, □) et (◆, x)) ont été faites sur la même électrode. Une autre électrode, après préparation, a servi à effectuer la troisième expérience (représentée par (●, ○)). Aucune différence significative n'est observée sur la variation des sélectivités et des rendements quelle que soit l'électrode utilisée. La non-reproductibilité de l'oxydation du solvant de l'électrolyte est donc moins flagrante lors des préparations d'arabinose car les essais, effectués en mode galvanostatique, sont en limitation de transport du gluconate de sodium.

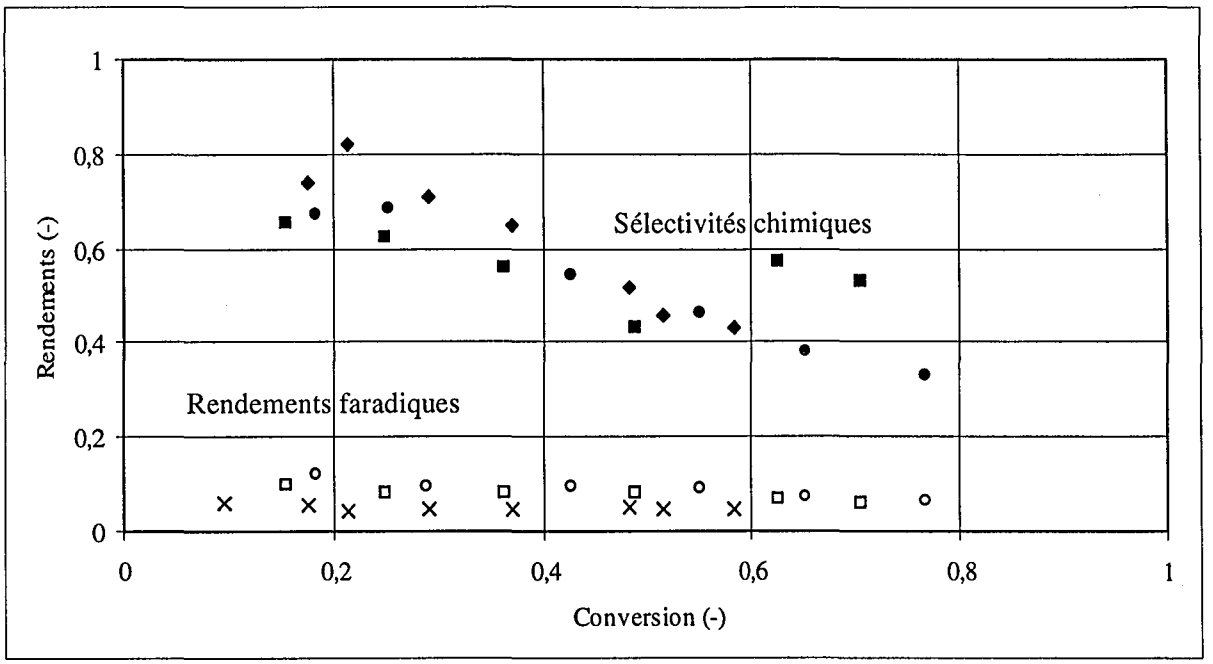


Figure 2.14: Variation des sélectivités chimiques (●, ■, ♦) et des rendements faradiques (○, □, x) en fonction du taux de conversion.

2.5.3. Détérioration électrochimique du D-arabinose

Afin de quantifier la charge minimale nécessaire à la disparition de l'arabinose, une oxydation exhaustive de l'arabinose a été faite. Les conditions opératoires utilisées sont identiques à celles du paragraphe précédent.

Cependant, afin de quantifier la dégradation de l'arabinose seul, la solution ne contient pas de gluconate de sodium.

La figure 2.15 représente le taux de conversion en fonction de la charge pour une oxydation dans un milieu 0,1 M en acétate de sodium. La conversion reste constante et nulle pendant pratiquement toute la durée de l'essai. Elle croît très lentement au delà de 1000 C, ce qui correspond dans ce cas à 2 heures d'oxydation.
La première partie de la courbe sur la figure 2.15 correspond simplement à la dégradation de l'eau pour donner de l'oxygène. Nous ne possédons aucune explication quant à l'effet de retardement du démarrage de la dégradation de l'arabinose.

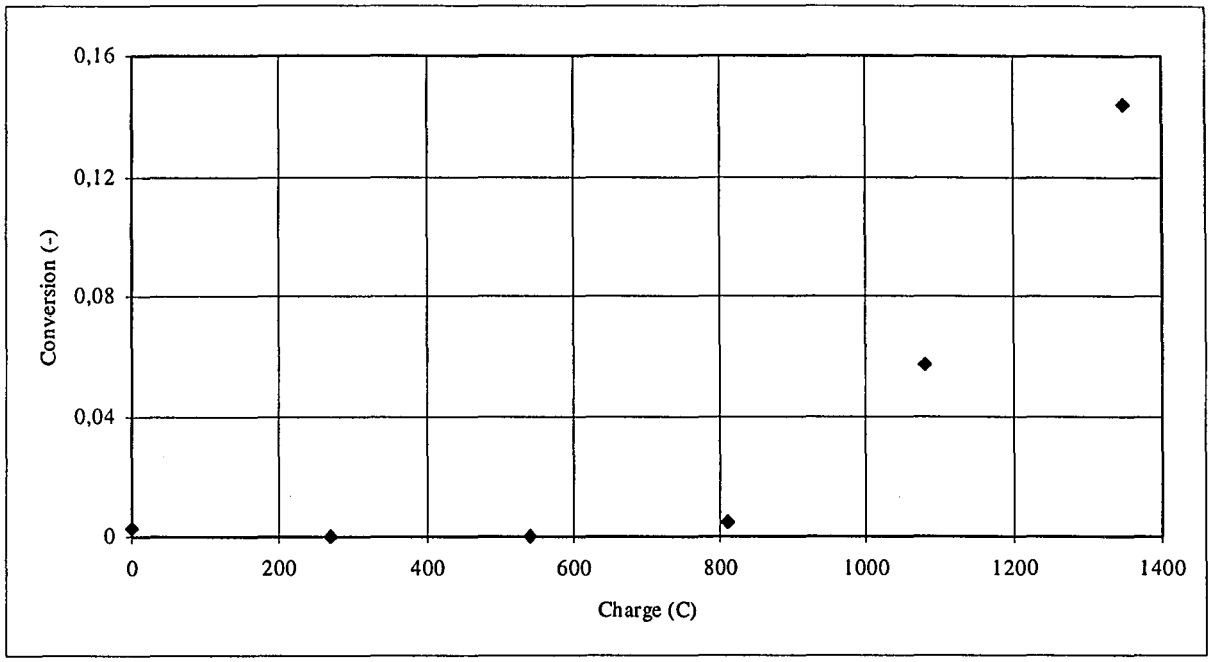


Figure 2.15: Taux de conversion en fonction de la charge lors de l'oxydation du D-arabinose.

La dégradation oxydative de l'arabinose en érithrose nécessite une charge importante et se fait avec quatre équivalents d'électrons par mole de sucre. Cette oxydation a lieu lors de l'oxydation du gluconate de sodium. Cependant, les figures 2.10 et 2.11 montrent que la dégradation de l'arabinose est relativement peu importante à faible taux de conversion. Elle ne devrait donc pas interférer dans nos mesures si la conversion reste faible. Les oxydations préparatives dans le prototype à électrode sectionnée se feront donc sur de courtes durées afin de maintenir une concentration en gluconate de sodium constante. Cette précaution permettra de comparer les essais effectués dans le prototype à électrode sectionnée à sélectivités chimiques et taux de conversion équivalents. Le changement de nombre de sections dans l'électrode sectionnée se répercutera uniquement sur le rendement faradique des essais.

2.6. Conclusions

Les études sur une électrode tournante et les oxydations exhaustives menées à bien ont montré la faisabilité de l'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose sur le graphite. Cette dégradation ne présente qu'un nombre limité de réactions en compétition: l'oxydation d'un sucre et l'oxydation du solvant de l'électrolyte.

Les sélectivités chimiques avoisinent les 90 % pour de faibles taux de conversion ce qui simplifie les analyses chromatographiques. Les conditions opératoires optimales déterminées sont rassemblées dans le tableau 2.5.

électrode de travail	graphite
électrolyte support	acétate de sodium 0,1M ou 1,5 M
concentration initiale en gluconate de sodium	10^{-2} M
température	ambiante (entre 17 et 25°C)
pression	atmosphérique

Tableau 2.5: Conditions opératoires retenues.

Les essais de reproductibilité ont montré que les électrodes en graphite doivent être prétraitées avant chaque nouvelle utilisation, en leur faisant subir une charge minimale de 1500 C/m². L'oxydation du gluconate de sodium a été modélisée par une loi de Tafel conjuguée à une limitation diffusionnelle. Les paramètres cinétiques les plus représentatifs ont été obtenus en ajustant le modèle sur les courbes expérimentales pour diverses vitesses de rotation. La modélisation de l'oxydation du solvant de l'électrolyte par une loi de Tafel est moins satisfaisante. L'évolution de l'oxygène sur une surface carbonnée est difficilement quantifiable.
Le choix de l'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose répond de façon satisfaisante au cahier des charges mis en place au début de ce chapitre.

2.7. Références bibliographiques

[63]: J. Roberts; M. Caserio; *Chimie organique moderne*; Edition française; JM Conia, Ediscience; **1968**.
[64]: L. Sala; A. Fernandez Cirelli; R. de Lekerkremer; *Journal of the Chemical Society*; Perkin II; **1977**; 685.
[65]: C. Pottenger; D. Johnson; *J. Polymer Science*; 8; **1970**; 301.
[66]: F. Pergola; L. Nucci; G. Pezzatini; H. Wei; R. Guidelli; *Electrochimica Acta*; 39(10); **1994**; 1415.
[67]: G. Pezzatini; H. Wei; R. Guidelli; F. Pergola; *Electroanalysis*; 4; **1992**; 129.
[68]: C. Smith; J. Utley; H. Chum; *J. Chem. Research (s)*; **1987**; 88.
[69]: V. Jiricny; V. Stanek; *J. Applied Electrochemistry*; 24; **1994**; 930.
[70]: V. Jiricny; V. Stanek; *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*; 60(5); **1995**; 863.
[71]: R. Lee; K. Mikusova; P. Brennan; G. Besra; *J. Am. Chem. Soc.*; 117; **1995**; 11829.
[72]: J. Kubala; H. Kraus; *Czechoslovak Patent* 225 576; **1982**.
[73]: N. Golyseva; N. Plekhanova; G. Fedorchenko; *USSR Patent* 1 009 470 A; **1983**.
[74]: B. Tschiersch; K. Scwate; J. Stokon; *German (GDR) Patent* 143 261; **1980**.
[75]: N. Golyseva; N. Plekhanova; G. Fedorchenko; *USSR Patent* 1 017 337; **1983**.

[76]: A. Oosterveld; G. Beldman; H. Schols; A. Voragen; *Carbohydrate Research*; 288; **1996**; 143.
[77]: J. Prchlik; V. Jiricny; V. Stanek; J. Dostal; V. Dufek; J. Stuclik; M. Borovcova; *Czechoslovak Patent* CZ 277,767; **1993**.
[78]: R. Wolf; Merck GmbH; *European Patent Appl.* 20 959; **1981**.
[79]: V. Bilik; *Czechoslovak Patent* 6749-83; **1983**.
[80]: G. Hay; F. Smith; *Can. J. Chem.*; 47; **1969**; 417.
[81]: A. Schytil; thèse 'Preparation of pure D-arabinose by electrochemical reduction'; Institute of Chemical Technology, Prague, **1987**.
[82]: Y. Nakamura; *Noguchi Kenkyusho Jiho*; 25; **1982**; 26.
[83]: R. Moriarty; H. Brumer; *Tetrahedron Letters*; 36 (51); **1995**; 9265.
[84]: M. Abdel-Megeed; M. Saleh; M. Abdo; G. El-Hiti; *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*; 60(6); **1995**; 1016.
[85]: M. Vazquez-Tato; J. Seijas; G. Fleet; C. Mathews; P. Hemmings; D. Brown; *Tetrahedron*; 51(3); **1995**; 959.
[86]: M. Yoshikawa; Y. Yokokawa; Y. Inoue; S. Yamaguchi; N. Murakami; *Tetrahedron*; 50(33); **1994**; 9961.
[87]: A. Batch; S. Czerncki; *J. Carbohydr. Chem.*; 13(6); **1994**; 935.
[88]: W. Shaw; E. Kassen; E. Chaves; *Clinical Chemistry*; 41(8); **1995**; 1094.
[89]: *Colloque international sur les composés lamellaires*; Pont à Mousson; Ed D. Guerard et P. Lagrange; **8-10 mars 1988**; 11.
[91]: A.J. Bard; L.R. Faulkner; *Electrochemicals Methods*; Editeur John Wiley & Sons; **1980**.
[92]: E. Gray; *American Institute of physics hanbook*; Mc Graw Hill Book Compagny; **1957**.
[90]: T. C. Golden; G. Jenkins; Y. Otake; A. W. Scaroni; *Proceedings of the Workshop: "The Electrochemistry of Carbon"*; The Electrochemistry Soc. INC; **1983**; vol 84-5.
[93]: MR. Tarasevich; A. Sadkowski; E. Yeager; "Oxygen electrochemistry" in BE. Conway, JO'M. Bockris, E. Yeager, SUM. Khan, RE. White; eds.; *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; N° 7 (New York: Plenum Press, **1983**).
[94]: MR. Tarasevich; EI. Khrushcheva; "Electrocatalytic properties of carbon materials" in BE. Conway, JO'M. Bockris, RE. White; eds.; *Modern Aspects of Electrochemistry*; N° 19 (New York: Plenum Press, **1989**).

Chapitre 3

Conception de l'électrode volumique sectionnée

Chapitre 3:
Conception de l'électrode volumique sectionnée

3.1. Les réacteurs à électrodes volumiques **51**

3.1.1. Généralités sur les électrodes volumiques 51

3.1.2. Distribution du potentiel dans une électrode volumique axiale 53

3.1.3. Cas particulier de l'électrode axiale fonctionnant en régime de contrôle cinétique 54

3.2. Présentation de l'électrode sectionnée en graphite **55**

3.2.1. L'électrode sectionnée 55

3.2.2. La tranche en graphite 57

3.3. Description du montage expérimental **58**

3.3.1. La cellule électrochimique 58

3.3.2. Le circuit hydraulique 61

3.3.3. Les alimentations électriques 62

3.3.3.1. Gamme de courant et de potentiel des alimentations électriques 62

3.3.3.2. Echauffement de la cellule 63

3.3.3.3. Consommation électrique pour l'oxydation du gluconate de sodium 63

3.4. Caractéristiques du montage expérimental **65**

3.4.1. Caractérisation de l'écoulement par conductimétrie 65

3.4.1.1. Mode opératoire 65

3.4.1.2. Résultats 66

3.4.2. Le transport de matière dans l'électrode sectionnée 67

3.4.2.1. Distance nécessaire à l'établissement de profils paraboliques de vitesse 67

3.4.2.2. Coefficient de transport de matière du gluconate de sodium 68

3.4.3. Vitesse de disparition du gluconate de sodium 69

3.4.4. Calcul de la perte de charge dans l'électrode sectionnée 70

3.5. Conclusions **70**

3.6. Références bibliographiques **71**

3. Conception de l'électrode volumique sectionnée

Le chapitre 2 présente la réaction d'oxydation du gluconate de sodium en D-arabinose et les conditions opératoires utilisées. Le chapitre 3 est consacré à l'étude des électrodes volumiques et plus particulièrement à la conception d'une électrode volumique sectionnée suivant le principe présenté sur la figure 1.10. Le prototype fabriqué au laboratoire permettra la variation du nombre de tranches dans une électrode volumique de longueur totale fixe. La cellule fonctionnera à pression et à température ambiantes, avec les conditions opératoires décrites dans le chapitre 2.
Après un rappel sur les électrodes volumiques traditionnelles, nous présenterons les différents éléments composant le prototype, ainsi que leur caractérisation.

3.1. Les réacteurs à électrodes volumiques

3.1.1. Généralités sur les électrodes volumiques

Toute électrode volumique consiste en une matrice poreuse conductrice. Elle peut se présenter sous la forme de frittés métalliques, de grillages métalliques superposés, d'empilements de tôles de métal déployé, de lits fixes granulaires ou de lits fluidisés. Elle est traversée par un électrolyte en écoulement forcé au débit volumique Q_v qui est en général stationnaire.
L'association de l'électrode volumique et d'une contre-électrode dans un réacteur peut se faire de diverses manières.

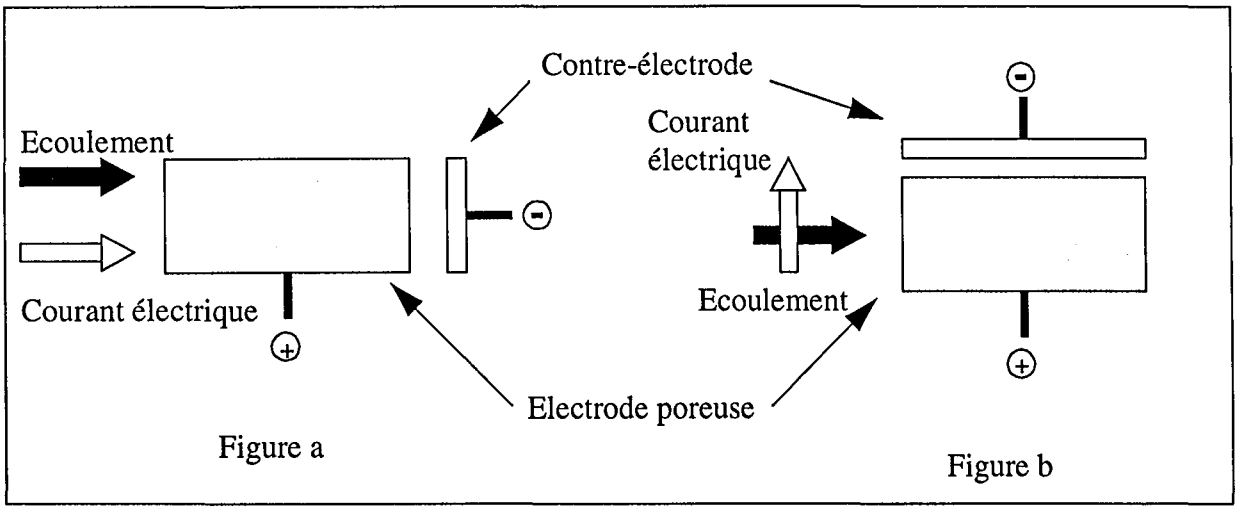


Figure 3.1: Principales configurations de réacteurs à électrode volumique.

Les figures 3.1a et 3.1b représentent les configurations extrêmes auxquelles peut être rattaché tout réacteur à électrode volumique.

- Le schéma (a) représente une configuration où la direction générale du courant électrique est parallèle à celle de l'écoulement. On parle alors d'électrode de "*type axial*" ou "*de configuration parallèle*".

- Le schéma (b) correspond à la configuration où courant et écoulement ont des directions perpendiculaires. Il s'agit alors d'électrodes "*de type perpendiculaire*".

Outre les configurations auxquelles elles se rattachent, un certains nombre de paramètres permettent de décrire les électrodes volumiques:

- la hauteur L dans la direction des lignes de courant électrique
- la porosité globale moyenne ε
- la surface spécifique a_s ou surface d'électrode par unité de volume de solide de l'électrode
- la surface spécifique a_e ou surface d'électrode par unité de volume total d'électrode (solide + électrolyte)
- la longueur de l'électrode dans le sens de l'écoulement de l'électrolyte

Les surfaces spécifiques a_s et a_e jouent un rôle capital pour la caractérisation des électrodes volumiques qui présentent des surfaces géométriques importantes par unité de volume d'encombrement.

Systèmes	a_s (m^2/m^3)	a_e (m^2/m^3)
Cellule à chlore	300	37
Cellule type filtre-presse	2000	30 - 170
Cellule Swiss-Roll	20000	2000 - 5000
Electrode à lit fluidisé	15000	2000 - 10000
Electrode à lit fixe de grains	1500 - 24000	900 - 15000
Elecrtrode à empilement de grilles	3000 - 24000	500 - 16000
Electrode à empilement de métal déployé	3300 - 10000	500 - 8000

Tableau 3.1: Comparaison des ordres de grandeurs des surfaces spécifiques a_s et a_e pour différents systèmes électrochimiques [32].

Le tableau 3.1 indique les ordres de grandeur des surfaces géométriques a_s et a_e pour divers systèmes électrochimiques. On imagine le gain que des électrodes volumiques pourraient entraîner au niveau du rapport productivité sur investissement si toute la surface de ces électrodes était électrochimiquement active. La circulation forcée de l'électrolyte dans les pores de l'électrode contribue à l'augmentation du coefficient de transport de matière.

Malheureusement, l'activité des électrodes volumiques industrielles est beaucoup plus faible que celle attendue à cause de la non uniformité de la distribution du potentiel.

3.1.2. Distribution du potentiel dans une électrode volumique axiale

L'électrode poreuse est quelle que soit sa configuration toujours constituée de deux phases [32]:

- la *matrice conductrice* de l'électrode. Lorsque la matrice est considérée comme infiniment conductrice, son potentiel noté Φ_1 est constant. La matrice est caractérisable par une conductibilité σ.
- *l'électrolyte des pores* de l'électrode. Il constitue une phase continue dont le potentiel Φ_2 n'est pas constant. La conductibilité électrique apparente de la solution est notée κ.

Le potentiel d'électrode est défini, en tout point de l'électrode, comme la différence entre le potentiel de la matrice et celui de l'électrolyte: $E = \Phi_1 - \Phi_2$.
La distribution du potentiel dans une électrode de type axial dont la matrice est infiniment conductrice est représentée sur la figure 3.2.

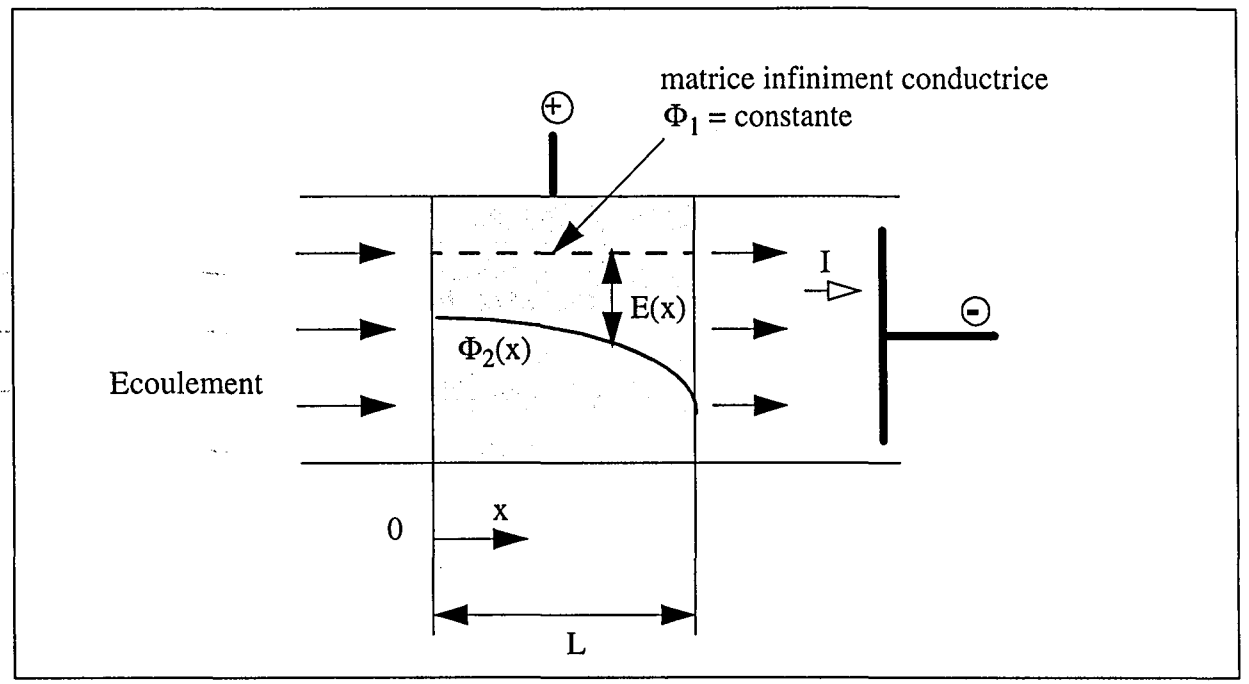


Figure 3.2: Distribution de potentiel dans une électrode volumique de type axial.

Alors que le potentiel de matrice Φ_1 reste constant, le potentiel de l'électrolyte Φ_2 varie tout au long de l'électrode. La représentation de la figure 3.2 prouve la difficulté d'obtenir une électrode volumique équipotentielle. Ce phénomène de distribution non uniforme constitue une limitation au développement des électrodes volumiques.

En effet, ou le potentiel E(x) doit être bien défini pour garantir la sélectivité d'une réaction, ou l'étendue de la variation possible de E(x) doit être limitée afin d'éviter les réactions secondaires.

3.1.3. Cas particulier de l'électrode axiale fonctionnant en régime de contrôle cinétique

Considérons une électrode de type axial dont un élément différentiel d'épaisseur dx est représenté sur la figure 3.3. En supposant que la matrice de l'électrode est équipotentielle ($\sigma >> \kappa$), le potentiel Φ_1 est constant dans le volume de l'électrode.

Le courant total d'électrolyse I circulant dans le circuit extérieur à l'électrode se répartit entre deux courants I_1 et I_2 variables selon la position dans l'électrode et circulant respectivement dans chacune des deux phases. I_1 est *électronique* et circule dans la matrice conductrice, I_2 est *ionique* et traverse l'électrolyte. Il est commode de définir des *densités de courant* par rapport à l'aire Ω de la section normale aux lignes de courant: $i = I/\Omega$.

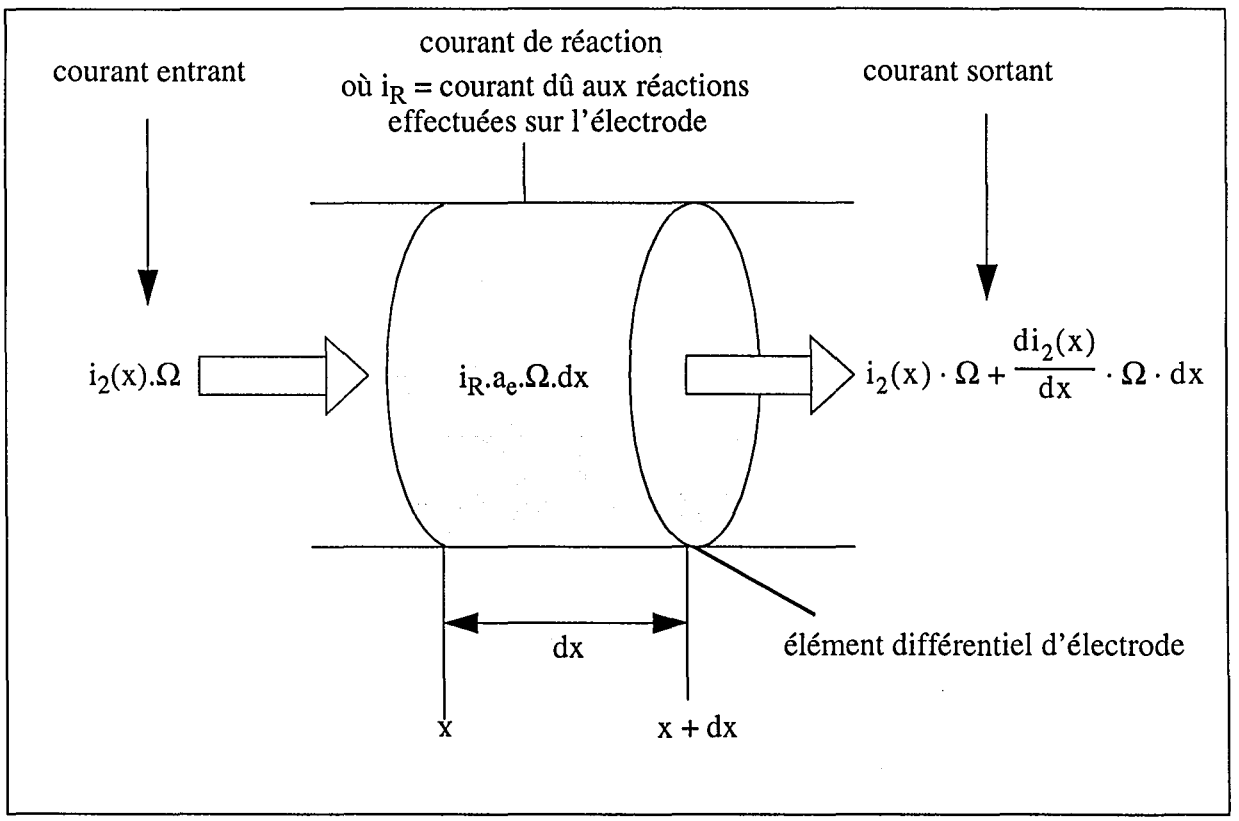


Figure 3.3: Bilan différentiel des charges électriques dans l'électrode.

Compte-tenu des hypothèses énoncées, la loi d'Ohm dans la solution peut s'écrire:

$$i_2(x) = -\kappa \cdot \frac{d\Phi_2(x)}{dx} \qquad (3.1)$$

Le bilan des charges électriques en régime permanent dans un élément différentiel d'épaisseur dx est détaillé dans la figure 3.3.

Comme le courant entrant et le courant de réaction égalent le courant sortant:

$$i_2(x) \cdot \Omega + i_R \cdot a_e \cdot \Omega \cdot dx = i_2(x) \cdot \Omega + \frac{di_2(x)}{dx} \cdot \Omega \cdot dx \qquad (3.2)$$

En combinant les équations (3.1) et (3.2), le bilan se ramène à l'équation différentielle:

$$\frac{d^2\Phi_2(x)}{dx^2} - \frac{a_e}{\kappa} \cdot i_R = 0 \qquad (3.3)$$

En substituant dans la relation (3.3), i_R par son expression cinétique, nous obtenons une équation différentielle de $\Phi_2(x)$. Cette équation possède, dans le cas général, une solution numérique, mais il est parfois suffisant de rechercher des solutions analytiques faisant apparaître l'influence des paramètres clés.

Les quelques rappels sur les électrodes volumiques présentés dans ce paragraphe servent de base au dimensionnement de l'électrode sectionnée. Plusieurs paramètres de conception sont d'ores et déjà imposés par les conditions opératoires présentées dans le chapitre 2. Ainsi, le matériau d'électrode utilisé est du *graphite*, considéré tout au long de cette étude comme *infiniment conducteur*. La température et la pression sont *ambiantes*. Pour des raisons de facilités de mise en oeuvre et de modélisation, nous avons choisi de construire une électrode *sectionnée volumique de type axial.*

Les trois parties constituant le prototype, à savoir, l'électrode sectionnée en graphite, la cellule électrochimique et enfin le circuit hydraulique, seront examinées les unes après les autres.

3.2. Présentation de l'électrode sectionnée en graphite

3.2.1. L'électrode sectionnée

L'électrode sectionnée telle qu'elle est présentée au chapitre 1 (figure 1.10), est constituée de plusieurs tranches isolées électriquement les unes des autres.
L'utilisateur du prototype fabriqué au laboratoire doit pouvoir faire varier le nombre de sections en maintenant la longueur totale de l'électrode fixe. Nous avons choisi de construire une électrode cylindrique en graphite d'une longueur totale de 5 cm et comportant dix tranches. Chaque tranche sera reliée à une alimentation électrique; il est donc nécessaire de concevoir et de fabriquer 10 générateurs de courant.

Afin d'isoler les dix électrodes entre elles, plusieurs tentatives ont été menées à bien. Nous avons, dans un premier temps, enduit une face de chaque tranche avec une résine isolante de type époxyde. La résistance mécanique de cette protection s'est malheureusement rélévée trop faible pour pouvoir être utilisée de façon fiable dans le prototype. Des essais supplémentaires avec un vernis polyuréthane isolant ont été faits sans apporter de solution satisfaisante. La laque isolante pénétre dans les pores de la tranche de graphite isolant ainsi toute la surface active.

Finalement, l'isolation électrique a été faite en intercalant, entre chaque tranche de graphite, des rondelles de tissus en Téflon possédant une trame fine. Les tranches d'électrodes et les isolants sont maintenus en place par deux tiges de Téflon. Cette précaution permet d'une part d'aligner correctement les tranches et d'autre part d'éviter tout frottement pouvant entraîner l'érosion du graphite. Une représentation éclatée d'un montage comportant quatre électrodes est donnée sur la figure 3.4.

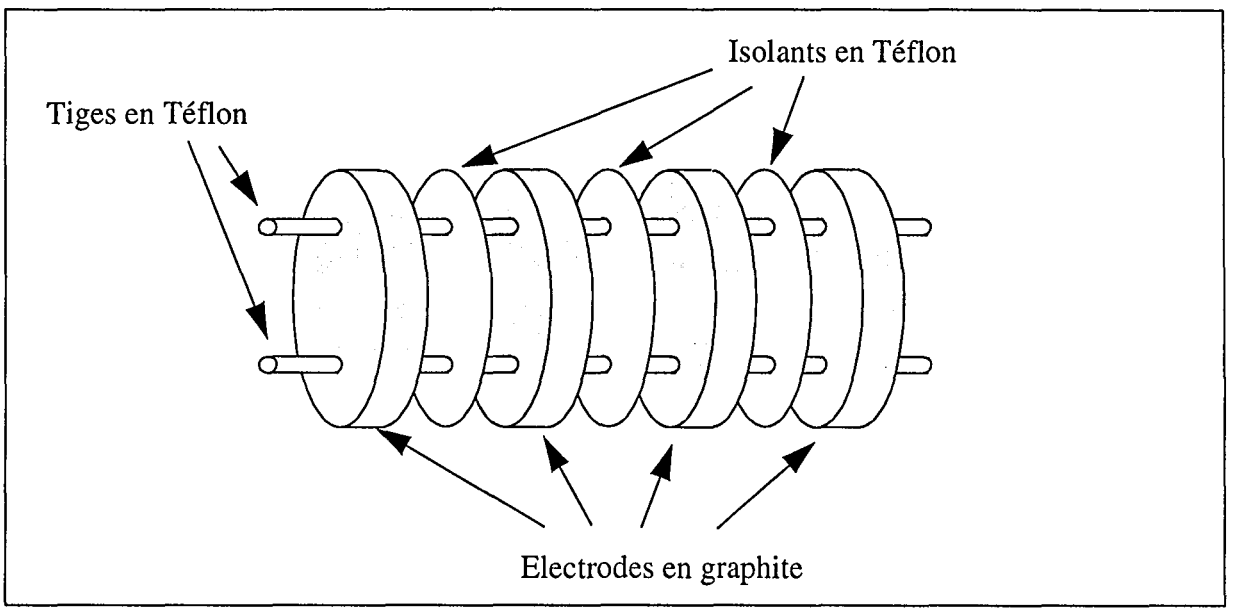


Figure 3.4: Représentation éclatée d'un montage à 4 électrodes.

L'électrode sectionnée conçue comporte 10 tranches en graphite et 9 rondelles isolantes. Le nombre de sections peut être modifié en court-circuitant les tranches en graphite. Le montage présenté permet ainsi d'obtenir quatre configurations différentes:

- 10 sections: en laissant les électrodes indépendantes
- 5 sections: en court-circuitant les électrodes deux par deux
- 2 sections: en les reliant cinq par cinq
- 1 section: en court-circuitant tout le système.

3.2.2. La tranche en graphite

Le graphite utilisé est identique à celui utilisé dans le chapitre 2. Il nous a été fourni par la société Le Carbone Lorraine sous la forme d'un barreau de 5,22 cm de diamètre, ce qui correspondra donc au diamètre des tranches. La porosité naturelle du graphite ne suffisant pas pour permettre l'écoulement de l'électrolyte, il est nécessaire de percer les rondelles de graphite. Des trous de 0,8 millimètre de diamètre sont disposés sur la partie centrale de la tranche de façon à obtenir une porosité apparente de 0,3. Une telle demande nécessite de percer plus de 1000 trous par tranche, et ceci de façon régulière afin que leur alignement soit assuré lors du montage de l'électrode segmentée. Une section pleine sera laissée en bordure afin d'assurer la solidité mécanique de l'électrode. Deux trous supplémentaires de diamètre 3 mm seront percés pour permettre le passage des tiges en Téflon (voir figure 3.4). Une représentation schématique d'une telle tranche de graphite est donnée sur la figure 3.5. Les plans et cotes exactes des différentes pièces sont fournis en annexe 3.

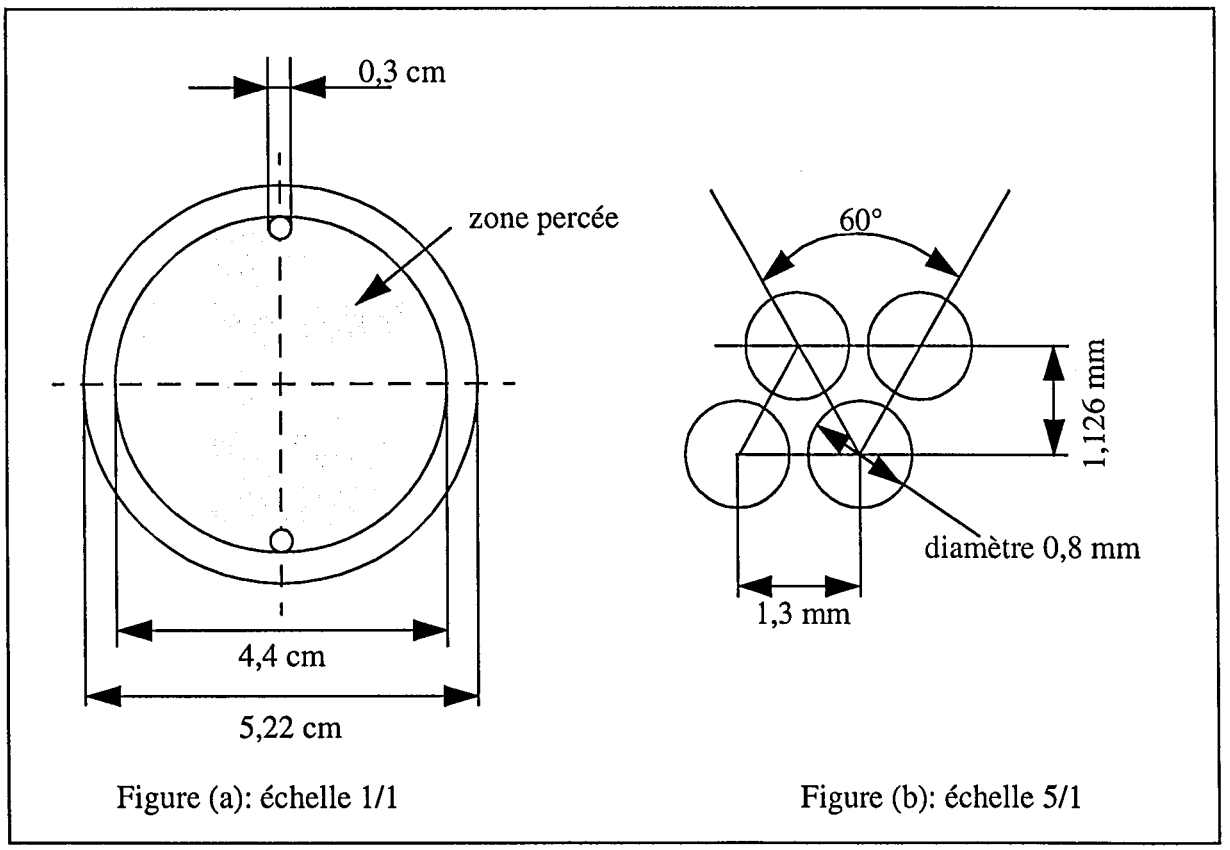


Figure 3.5: Schéma d'une tranche d'électrode sectionnée à l'échelle 1 (a), détail de positionnement des trous à l'échelle 5 (b).

Les caractéristiques d'une tranche ainsi conçue sont regroupées dans le tableau 3.2.

nombre de trous	1014
épaisseur d'une tranche	$5\ 10^{-3}$ m
surface totale de la tranche	$21,4\ 10^{-4}$ m²
surface ouverte	$5,097\ 10^{-4}$ m²
surface interne des trous	$127,42\ 10^{-4}$ m²
volume de solide	$5,652\ 10^{-6}$ m³
volume des trous	$2,548\ 10^{-6}$ m³
surface spécifique a_s	$28,31\ 10^{2}$ m^{-1}
surface spécifique a_e	$19,51\ 10^{2}$ m^{-1}

Tableau 3.2: Caractéristiques d'une tranche en graphite.

La surface interne des trous correspond à 80 % de la surface active totale. Il faut noter que les surfaces avant et arrière de la tranche seront à des différences de potentiels (Φ_1-Φ_2) différents. Les surfaces spécifiques a_e et a_s obtenues sont très inférieures à celles des électrolyseurs à électrode volumique classiques. Cependant cette conception des électrodes en graphite permet le contrôle des surfaces actives et de la porosité des tranches.

3.3. Description du montage expérimental

3.3.1. La cellule électrochimique

L'électrode en graphite présentée ci-dessus est utilisée en configuration parallèle, la contre-électrode se trouvant en aval. L'électrode sectionnée est positionnée dans une cellule en Altuglass (polyméthacrylate de méthyl) comportant les éléments suivants:

- un septum permettant l'injection de traceur salin ou le prélèvement d'échantillon de solution.
- un lit conique de billes de verre de diamètre 3 mm permettant d'homogénéiser le profil des vitesses.
- une électrode de référence ou une sonde conductimétrique placée avant les tranches de graphite. Cette sonde sera dite en "*amont*" ou "*basse*".
- l'empilement des 10 tranches de graphite et des séparateurs en Téflon. La hauteur totale de l'électrode sectionnée est de 5,45 cm.

- 10 amenées de courant, chacune constituée d'un barreau de graphite en appui sur le côté de la tranche. La présence de métal a été proscrite dans le prototype afin d'éviter les problèmes liés à la corrosion. Les amenées de courant sont disposées deux par deux en hélice. Une connexion électrique permet de les court-circuiter. Le schéma d'une amenée de courant est donné sur la figure 3.6.

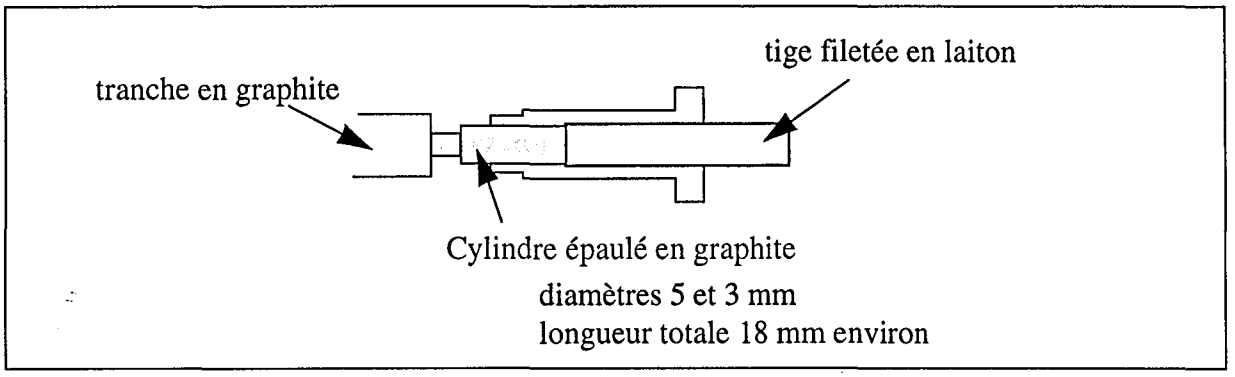


Figure 3.6: Schéma d'une amenée de courant en graphite.

- une électrode de référence ou une sonde conductimétrique placée après les tranches de graphite. Cette sonde sera dite en "*aval*" ou "*haute*".

- un second lit cylindrique de billes de verre de diamètre 3 mm afin d'homogénéiser l'électrolyte après la transformation du gluconate de sodium.

- un bac cylindrique d'un volume de deux litres contenant la contre-électrode.

Lors des oxydations, il se produit sur l'électrode de travail un fort dégagement gazeux dû à la formation de dioxyde de carbone mais aussi d'oxygène. Afin d'éviter la création de bouchons de gaz à l'intérieur des trous, l'écoulement de l'électrolyte se fait vers le haut. De plus, le bac cylindrique contenant la contre-électrode est laissé ouvert pour permettre une évacuation des gaz formés. Les premières mesures ont montré que les pertes d'électrolyte par évaporation sont négligeables sur la durée des oxydations.

La transparence de la cellule électrochimique permet de contrôler visuellement l'érosion des tranches percées mais surtout des amenées de courant. En effet, celles-ci sont fragilisées par la forte densité de courant appliquée. Il est donc nécessaire de changer régulièrement les barreaux de graphite afin de maintenir un bon contact électrique.
Il est également possible de vérifier visuellement à travers l'Altuglass que l'évacuation des bulles de gaz formées sur le graphite ne pose pas de problème.

Les joints présents dans la cellule électrochimique sont en caoutchouc butyronitrile. La figure 3.7 représente schématiquement l'électrolyseur. Les plans et cotes exactes sont donnés en annexe 3.

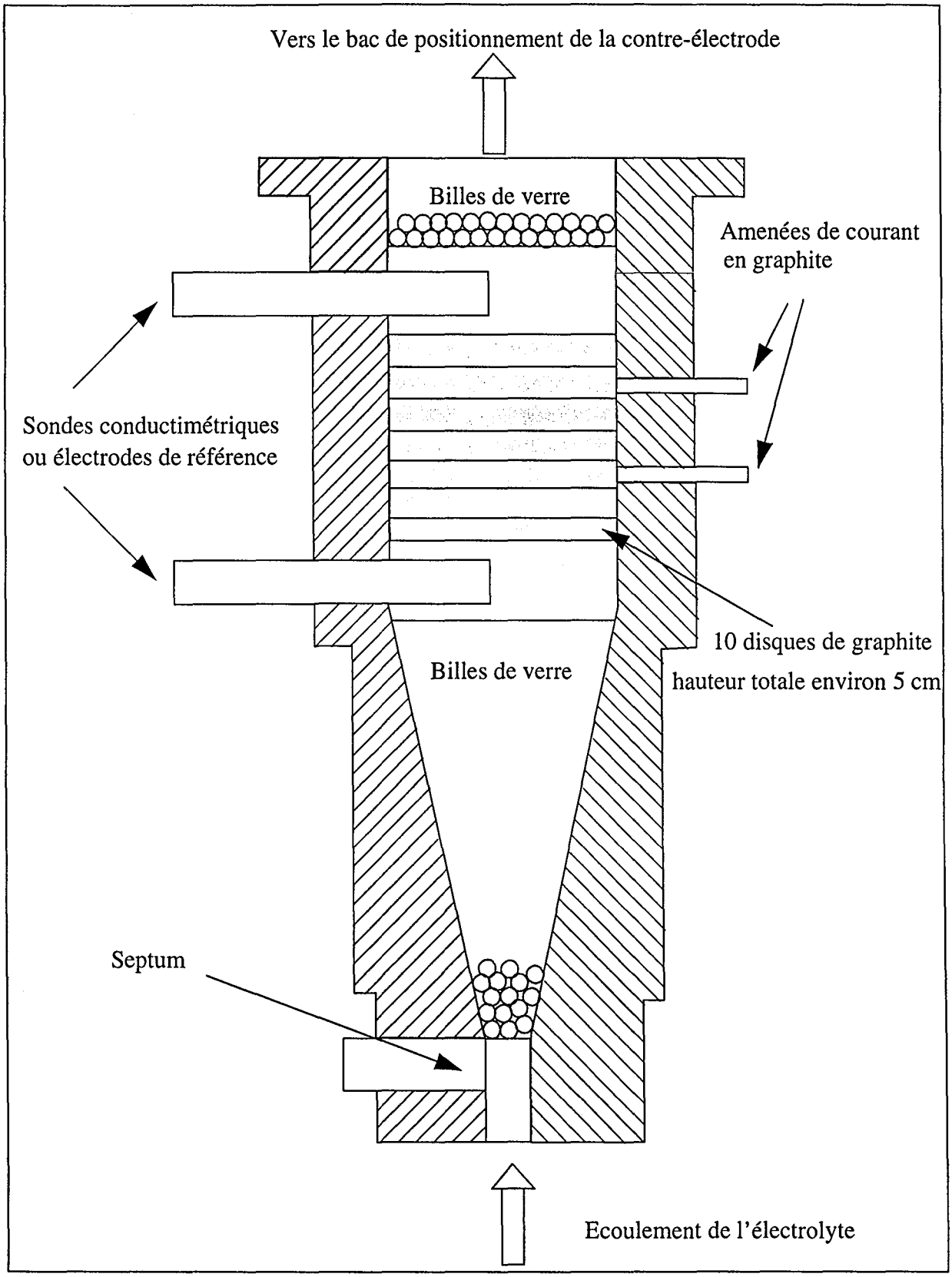


Figure 3.7: Schéma de la cellule électrochimique.

3.3.2. Le circuit hydraulique

Le circuit hydraulique est constitué d'un bac cylindrique contenant la contre-électrode, d'une pompe centrifuge et d'un échangeur de chaleur pour maintenir la température de l'électrolyte constante. Le montage expérimental est représenté sur le schéma 3.8.

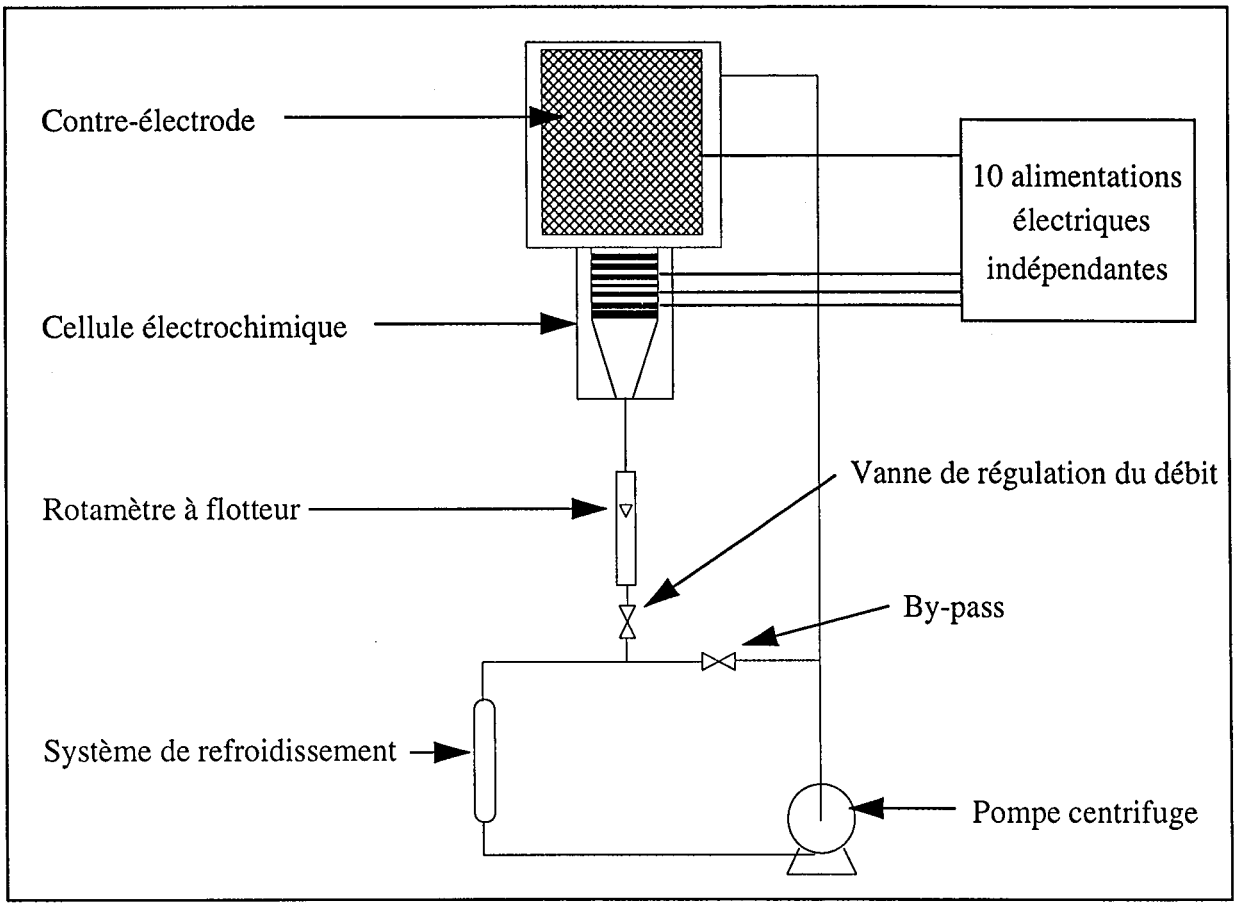


Figure 3.8: Montage expérimental.

La contre-électrode utilisée est une grille en inox de surface très importante de façon à limiter la densité de courant sur la cathode. Cette grille est enroulée sur elle-même et positionnée au centre du bac d'une capacité de deux litres. Chaque amenée de courant est reliée à une alimentation électrique. Le point commun se trouve sur la contre-électrode. La pompe centrifuge utilisée permet d'atteindre des débits maximum de 60 l/h. Un système de by-pass permet de réguler le débit qui est stable lorsque le régime permanent d'oxydation est atteint.

Les courants appliqués au dix tranches ainsi que les potentiels des tranches et des électrodes de référence par rapport à la contre-électrode sont en permanence enregistrés par un micro-ordinateur. Toutes les caractéristiques des appareils et matériaux utilisés sont fournis dans l'annexe 3.

3.3.3. Les alimentations électriques

La mise en oeuvre du prototype présenté sur la figure 3.8 nécessite la fabrication de 10 alimentations électriques indépendantes. Avant de concevoir les alimentations, nous devons estimer la puissance à fournir à l'électrode sectionnée pour son fonctionnement.

3.3.3.1. Gamme de courant et de potentiel des alimentations électriques

La gamme de densité de courant utilisée pour l'oxydation du gluconate de sodium varie de 1 à 50 A/m². Compte-tenu de la surface d'une tranche de graphite, le courant maximum appliqué par tranche sera de 0,8 A. Les alimentations électriques seront donc conçues pour délivrer une gamme de courant allant jusqu'à 1 A.

L'intensité totale maximale fournie à l'ensemble de l'électrode sectionnée est donc de 10 A.
Le courant traversant la $p^{ième}$ section est: $I_p = I_{tot} \cdot \frac{p}{n_p}$

où n_p représente le nombre de tranches. La tranche n°10 est la tranche la plus proche de la contre-électrode.

La densité de courant par tranche va donc s'écrire $i_p = \frac{I_p}{\Omega} = \frac{I_{tot}}{\Omega} \cdot \frac{p}{n_p}$ avec Ω = surface ouverte par tranche.

La chute ohmique par tranche est égale à $\Delta\Phi_p = \frac{i_p}{\kappa} \cdot l$
avec l = épaisseur d'une tranche et κ = conductivité de l'électrolyte.

La chute ohmique dans l'ensemble de l'électrode sectionnée devient:

$$\Delta\Phi_{total} = \sum_{p=1}^{n_p} \Delta\Phi_p = \sum_{p=1}^{n_p} \frac{I_{tot}}{\Omega} \cdot \frac{p}{n_p} \cdot \frac{l}{\kappa} = \frac{I_{tot} \cdot l}{\Omega \cdot \kappa \cdot n_p} \cdot \sum_{p=1}^{n_p} p = \frac{I_{tot} \cdot l}{\Omega \cdot \kappa} \cdot \frac{n_p + 1}{2} \qquad (3.4)$$

Il faut ajouter à ce terme la valeur de la chute ohmique dans les deux parties (l'une contenant l'électrode de référence haute, l'autre un lit de billes) situées en aval de l'électrode de travail. La conductivité apparente κ_{app} de l'électrolyte dans le lit de billes sera calculée grâce à l'équation de Bruggeman (équation 3.5)[32]:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{app}} = \varepsilon^{-3/2} \qquad (3.5)$$

$$\Delta\Phi = \frac{i}{\kappa_{app}} \cdot l \qquad (3.6)$$

Les chutes de potentiel, dans les deux parties situées en aval de l'électrode de travail, sont calculées grâce à l'équation (3.6).

En supposant un courant total de 8 A, la valeur de la chute de tension totale dans l'ensemble de la cellule électrochimique atteint 80 V lorsque l'électrolyte utilisé est l'acétate de sodium 1,5 M. Pour des raisons de facilité de construction, la tension maximale fournie par les alimentations électriques sera majorée à 100 V.
Les intensités fournies par les alimentations seront régulées manuellement, mais nous avons prévu la possibilité de les commander via un micro-ordinateur. Le plan détaillé des cartes électroniques des alimentations ainsi que la liste du matériel utilisé sont rassemblés dans l'annexe 2.

3.3.3.2. Echauffement de la cellule

La puissance maximale fournie à l'ensemble de l'électrode sera de 1000 Watt. En utilisant des débits de l'ordre de 60 l/h et en assimilant l'électrolyte à de l'eau, on obtient une puissance de chauffe de $Q_v \rho C_p$ = 41,80 W/°K. La variation de température de l'électrolyte à chaque passage dans l'électrode sera ainsi de 14°C. Sachant que la température de dégradation du D-arabinose est de 40°C, la présence d'un échangeur de chaleur est impérative afin de maintenir la température de l'électrolyte constante.

3.3.3.3. Consommation électrique pour l'oxydation du gluconate de sodium

La pénétration du courant électrique dans les sections de l'électrode provoque des chutes ohmiques importantes. Une estimation de la perte de puissance W, associée au passage du courant est obtenue en intégrant le produit du courant arrivant en chaque point par la chute du potentiel de solution Φ_2-$\Phi_{2,L}$ (chute de potentiel de solution entre la position x et la position x = L). Cette estimation ne prend pas en compte les surtensions, ni la différence de potentiel entre les réactions cathodiques et anodiques. Une expression de la puissance W est alors:

$$W = \int_0^L a_e \cdot (i_{NaGL} + i_{H_2O}) \cdot (\Phi_2 - \Phi_{2,L}) dx \qquad (3.7)$$

L'augmentation du nombre de sections dans une électrode volumique nécessite une puissance électrique supérieure. Le terme de puissance W est donc majoré par la puissance nécessaire au fonctionnement d'une électrode sectionnée comportant une infinité de sections.

En remplaçant dans l'équation (3.7), la distribution de potentiel de solution Φ_2 par son expression donnée dans le chapitre 5 (équation 5.9), nous obtenons:

$$W_{\infty} = \frac{I^2 L}{2\kappa} \cdot \int_0^1 (1 - y^2) dy \qquad (3.8)$$

Dans l'expression (3.8), $I = a_e.i_{avg}$. L représente le courant par unité de surface quittant l'électrode à x = L, et

$$y = \frac{x}{L} \qquad (3.9)$$

L'équation (3.8) s'intègre en

$$W_{\infty} = \frac{I^2 L}{3\kappa} \qquad (3.10)$$

L'estimation de la puissance maximale à fournir varie de 0,056 kW/m² à 22,5 kW/m² pour des densités de courant moyennes appliquées de 1 à 20 A/m².

Pour une oxydation à une densité de courant de 5 A/m² dans un milieu acétate de sodium 1,5 M, l'énergie électrique à fournir est de 110 kWh/kg d'arabinose produit (en supposant un rendement faradique de 100%). Cette valeur de puissance peut être comparée aux valeurs obtenues par Jiricny sur un procédé de synthèse de D-arabinose par oxydation directe du gluconate de sodium [69]. L'électrolyseur utilisé est, dans ce cas, une électrode à lit fluidisé en graphite. Les principales caractéristiques du procédé décrit en [69] et du procédé à électrode sectionnée sont rassemblées dans le tableau 3.3.

Paramètre	Lit fluidisé [69]	Electrode sectionnée
Surface d'électrode (m²)	$8{,}4\ 10^{-3}$	0,16
Densité de courant (A/m²)	1190	5
Production d'arabinose (kg/h)	0,013	0,002*
Débit d'électrolyte (l/h)	180	60
Volume du réacteur (m³)	2.10^{-3}	2.10^{-3}
Concentration en gluconate de sodium (mol/l)	158	10^{-2}
Consommation électrique spécifique (kWh/kg)	10,5	110*

*Tableau 3.3: Comparaison des résultats de laboratoire d'un procédé de synthèse électrochimique de D-arabinose sur une électrode à lit fluidisé [69] et sectionnée. * le rendement faradique supposé pour les calculs est de 100 %.*

Le réacteur à lit fluidisé possède un taux de production plus de 100 fois supérieur à celui de l'électrode sectionnée malgré un rendement faradique supposé de 100 %. Bien que cette différence soit importante, la consommation énergétique nécessaire au fonctionnement de l'électrode sectionnée est très supérieure à celle nécessaire au fonctionnement de l'électrode à lit fixe.

3.4. Caractéristiques du montage expérimental

L'électrode sectionnée fabriquée a été caractérisée par plusieurs paramètres mesurés ou calculés dans les conditions maximales de débits et de puissance électrique afin d'obtenir un ordre de grandeur des constantes d'utilisations.

3.4.1. Caractérisation de l'écoulement par conductimétrie

3.4.1.1. Mode opératoire

La distribution des temps de séjour (DTS) est une des méthodes les plus utilisées afin de caractériser un écoulement. La méthode de DTS consiste à "marquer" les molécules entrant dans le réacteur, et à suivre leur histoire jusqu'à la sortie, en particulier à les dénombrer dans le courant de sortie en fonction du temps. Pour cela, on utilise un traceur qui possède les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais décelable par une propriété physique différente telle que la conductivité électrique.
Il est préférable d'injecter et de détecter le traceur dans des zones rétrécies où règne un fort critère de Reynolds donc une turbulence spontanée assurant la condition de mélange. Des mesures qui ne respecteraient pas ces précautions seraient dépourvues de signification comme l'ont discuté certains auteurs [95].
Le critère de Reynolds est donné par la formule: $\frac{\rho \cdot v \cdot 2R}{\mu}$

avec ρ = masse volumique de l'électrolyte = 1000 kg/m^3
μ = viscosité dynamique de l'électrolyte = 10^{-3} kg.m^{-1}.s^{-1}
R = rayon de la conduite (m)
v = vitesse du liquide dans le sens de l'écoulement (m.s^{-1})

Bien que dans la cellule électrochimique, l'injection du traceur au niveau du septum se fasse dans une zone rétrécie, le Reynolds est toujours inférieur à 2000. Le critère de turbulence dans la zone d'injection n'est pas vérifié. De plus, les sondes sont placées dans des zones larges (rayon de la conduite 2,2 cm). La méthode de DTS ne peut être utilisée dans notre étude.

Cependant afin de caractériser l'écoulement, une méthode dérivée va être employée. Elle consiste à mesurer les temps de réponse entre deux sondes conductimétriques placées avant et après l'empilement des tranches percées.

A chaque expérience 2 ml d'une solution saturée d'acétate de sodium sont injectés dans le prototype contenant de l'eau pure. Les courbes obtenues sont normées en surface.
Le débit varie dans une gamme de 4,88 à 59,37 l/h. Les Reynolds obtenus dans la section large et dans les trous des tranches varient dans les fourchettes respectives de [40-480] et [2-25]. L'écoulement est donc en permanence laminaire.

3.4.1.2. Résultats

La figure 3.9 représente une courbe parmi les plus caractéristiques afin d'étudier l'allure générale des réponses. Cette figure a été obtenue avec les sondes positionnées au centre de l'écoulement et un débit de 59,37 l/h.

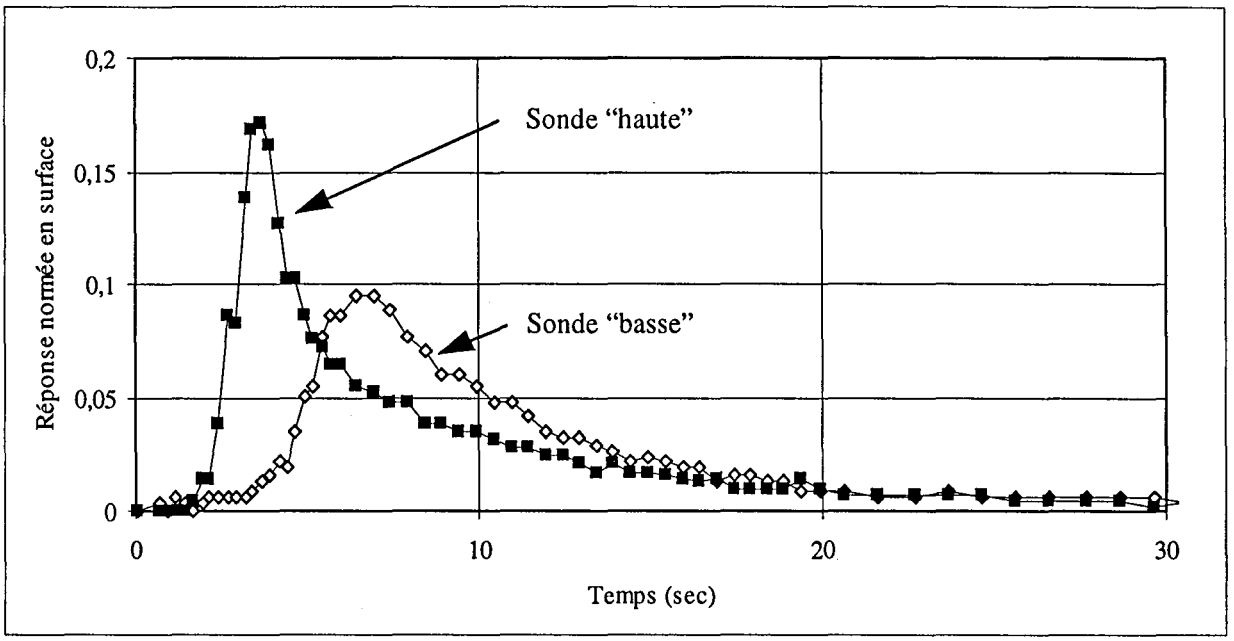


Figure 3.9: Réponse normée en surface des sondes "haute" et "basse", débit = 59,37 l/h.

La courbe obtenue avec la sonde "haute" possède un retard de quelques secondes et un affaissement par rapport à la courbe obtenue avec la sonde "basse". Même si la modélisation du système n'est pas réalisable compte tenu du positionnement des sondes, il reste clair que l'empilement des tranches ne peut pas être représenté par un réacteur piston seul.

Les débits utilisés lors des mesures varient de 4,88 à 59,37 l/h. La figure 3.10 représente la variation du temps de réponse entre les deux sondes en fonction du débit pour différentes séries d'injections. Les temps de séjour sont mesurés au maximum de la réponse normée en surface. Cette variation suit une loi en $[\text{débit}]^{-1}$.

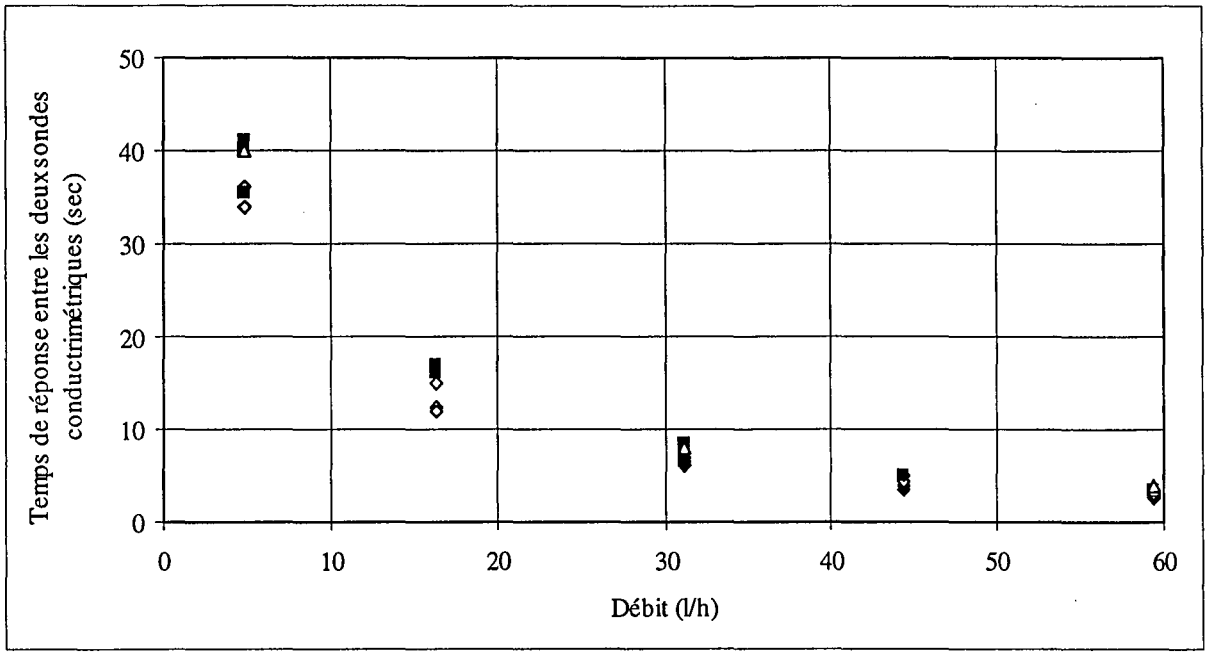


Figure 3.10: Variation du temps de réponse entre les deux sondes en fonction du débit.

La pente de la courbe temps de réponse = f (1/ débit) permet d'obtenir une estimation du volume traversé. Les valeurs obtenues par ce calcul varient entre 49,4 et 54,2 cm^3. L'estimation du volume traversé en calculant le volume réellement occupé par le fluide entre les deux sondes conductimétriques donne une valeur de 63,6 cm^3.
Cette différence de 15 à 22% entre le volume occupé et le volume occupable correspond à un certain nombre de trous probablement non remplis par l'électrolyte et aux espaces inter-tranches réagissant comme des volumes morts. L'estimation du volume mort est reproductible et ne sera pas prise en compte pour la suite de l'étude.

3.4.2. Le transport de matière dans l'électrode sectionnée

Le coefficient de transport de matière du gluconate de sodium est estimé en supposant que les profils paraboliques de vitesse sont parfaitement établis.

3.4.2.1. Distance nécessaire à l'établissement de profils paraboliques de vitesse

La distance nécessaire à l'établissement de profils paraboliques de vitesse pour l'écoulement dans un tube circulaire est donnée par la formule 3.11 [96].

$$L_{entree} \cong 0,07 \cdot R \cdot Re \qquad (3.11)$$

où R est le rayon du tube et Re, le critère de Reynolds.

Pour des débits de 60 l/h, le critère de Reynolds est de l'ordre de 25. L'écoulement est donc laminaire et la distance nécessaire à l'établissement du profil parabolique est de 0,07 cm. Le profil parabolique a donc le temps de s'établir dans chaque tranche de graphite, avant d'être modifié par la présence des rondelles en Téflon.
En admettant donc que le profil parabolique de vitesse est établi pour chaque tranche, nous pouvons déterminer un coefficient de transport de matière liquide-surface.

3.4.2.2. Coefficient de transport de matière du gluconate de sodium

La quantité de matière transférée à une paroi lors d'un écoulement dans une canalisation s'écrit de façon générale sous la forme [97]:

$$J = -\int_0^z D_i \cdot \left.\frac{\partial c_i}{\partial r}\right|_{r=R} \cdot 2\pi R\,dz \qquad (3.12)$$

avec D_i = coefficient de diffusivité de l'espèce considérée (m^2/s)
c_i = concentration de l'espèce (mol/m^3)
R = rayon de la canalisation (m)

Dans le cas d'un écoulement laminaire, et lorsque le profil parabolique de vitesse est établi, l'équation (3.12) peut s'intégrer sous la forme (3.13) pour une couche limite faible devant le rayon de la canalisation [97]:

$$\frac{J}{\pi R^2 (c_{sol} - c_0)\langle v\rangle} = 4,070\zeta^{2/3} \qquad (3.13)$$

avec c_{sol} = concentration de l'espèce considérée dans la solution (mol/m^3)
c_0 = concentration initiale de l'espèce considérée (mol/m^3)
<v> = composante de la vitesse dans la direction de l'écoulement
ζ défini selon (3.14)
Pe représentant le nombre de Péclet défini selon (3.15)

$$\zeta = \frac{z}{R \cdot Pe} \qquad (3.14)$$

$$Pe = \frac{2R\langle v\rangle}{D_i} \qquad (3.15)$$

La quantité de matière transférée peut également s'écrire sous la forme: $J = k_m \cdot \Delta c \cdot 2\pi R \cdot z$
k_m = coefficient de transport de matière (m/s)
Δc = variation de concentration = $(c_{sol} - c_0)$ (mol/m^3)

En combinant les équations (3.12) à (3.15), on obtient l'approximation de Lévêque :

$$k_m = 1,282 \cdot \left(\frac{D_i^2 \cdot \langle v \rangle}{R \cdot z} \right)^{1/3} \qquad (3.16)$$

L'équation (3.16) pour z = longueur totale de l'électrode et pour $\langle v \rangle = \frac{Q_v}{\Omega} = \frac{Q_v}{\pi N R^2}$ devient:

$$k_m = 1,282 \cdot \left(\frac{D_i^2 \cdot Q_v}{\pi R^3 L N} \right)^{1/3} \qquad (3.17)$$

avec N = nombre de trous et L = longueur totale de l'électrode.

L'application numérique de (3.17) pour un débit maximum de 60 l/h donne un coefficient de transport de matière $k_m = 1,012\ 10^{-5}$ m.s^{-1}.

L'épaisseur de la couche limite $\delta = \frac{D_i}{k_m}$ atteint dans ces conditions 50 µm. L'approximation de Lévêque est donc applicable.

Ce coefficient k_m sera utilisé dans la suite du manuscrit comme le coefficient de transport de matière "théorique". A partir de k_m théorique, nous pouvons déterminer la vitesse de disparition du gluconate de sodium dans des conditions optimales d'utilisation.

3.4.3. Vitesse de disparition du gluconate de sodium

Si le rendement faradique est de 100 %, la totalité de la charge électrique servira à l'oxydation du gluconate de sodium.
La variation de concentration dans le prototype s'écrit alors:

$$-V_{total} \cdot \frac{dc}{dt} = k_m \cdot 2\pi RLN \cdot c \qquad (3.18)$$

où $k_m.2\pi RLN.c.nF$ représente la valeur du courant limite.

L'équation (3.18) donne après intégration:

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(-\frac{k_m \cdot 2\pi RLN}{V_{total}} \cdot t \right) \qquad (3.19)$$

Avec un rendement faradique de 100 %, il faudrait une demi-heure d'oxydation pour faire disparaître plus des deux tiers du gluconate de sodium (pour $\frac{c}{c_0} \leq \frac{1}{e}$, $\tau = 1551$ secondes).

3.4.4. Calcul de la perte de charge dans l'électrode sectionnée

La perte de charge lors d'un écoulement de type Hagen - Poiseuille (écoulement laminaire dans un tube circulaire) est donnée par la formule: [96]

$$P_0 - P_L = \frac{8\mu L Q_v}{\pi R^4} \qquad (3.20)$$

Compte-tenu des caractéristiques du montage expérimental, la perte de charge maximale obtenue est de 8.10^{-4} atm. La perte de charge dans l'électrode sectionnée est donc considérée comme négligeable quel que soit le débit utilisé.

3.5. Conclusions

Un prototype d'électrode sectionnée en graphite permettant de faire varier le nombre de tranches dans une électrode de longueur fixe a été conçu et fabriqué au laboratoire. La mise en court-circuit de certaines tranches permet d'obtenir quatre configurations différentes.
L'électrode en graphite est alors constituée de 1, 2, 5 ou 10 sections. Les oxydations ampérométriques se font dans une gamme de densité de courant de 1 à 50 A/m², les courants et tensions de cellule sont enregistrés en continu. Les matériaux utilisés lors de la construction du prototype sont neutres vis à vis de la réaction, mais surtout ne risquent pas d'entraîner des problèmes de corrosion. Les prises d'échantillons d'électrolyte se font au travers d'un septum placé en amont de l'électrode sectionnée.

La variation de volume induite par ces prises d'échantillon est considérée comme négligeable, le volume total de la cellule étant de 2 litres.
L'écoulement dans le montage expérimental et dans les trous des tranches de graphite est en permanence laminaire. En supposant que le profil parabolique des vitesses est parfaitement établi, nous avons déterminé un coefficient de transport de matière du gluconate de sodium de l'ordre de 10^{-5} m/s. Le temps d'oxydation théorique pour transformer deux tiers du gluconate de sodium initiallement présent est d'une trentaine de minutes pour un rendement faradique de 100 %.

Ce temps de disparition relativement court nous autorise à travailler à faible taux de conversion avec des durées d'oxydation n'excédant pas une heure. En effet, la concentration en gluconate de sodium dans le prototype doit rester constante pour maintenir la valeur du courant limite. De plus, une chute de la concentration en gluconate de sodium entrainerait une dégradation trop importante de l'arabinose formé.

3.6. Références bibliographiques

[32]: F. Coeuret; A. Storck; *Eléments de Génie Electrochimique*; Collection Technique et Documentation; Lavoisier; **1993.**

[69]: V. Jiricny; V. Stanek; *J. Applied Electrochemistry*; 24; **1994**; 930.

[95]: J. Villermaux; *Génie de la réaction chimique*; 2nd édition ; Collection Technique et Documentation; Lavoisier; **1995.**

[96]: Bird; Stewert; Lightfoot; *Transport Phenomena*;

[97]: J.S. Newman; *Electrochemical Systems*, 2nd édition; Prentice Hall; Englewood Cliffs; **1991.**

Chapitre 4

Production de D-arabinose dans l'électrode sectionnée

Chapitre 4:
Production de D-arabinose dans l'électrode sectionnée

4.1. Préparation des électrodes en graphite **73**

4.2. Reproductibilité des oxydations sur chaque tranche **75**

4.3. Oxydations complètes dans l'électrode sectionnée **77**

4.3.1. Description des configurations et des conditions opératoires utilisées 77

4.3.2. Caractéristiques de fonctionnement 78

4.3.3. Influence de la configuration d'électrode sur le rendement faradique et la sélectivité chimique des oxydations complètes 80

4.4. Influence de la configuration de l'électrode sectionnée sur les rendements faradiques d'oxydations à faible taux de conversion **81**

4.4.1. Description des configurations 81

4.4.2. Protocole de mise en fonctionnement et conditions opératoires utilisées 82

4.4.3. Tensions de cellule lors des différentes oxydations 82

4.4.4. Détermination théorique de la chute de tension entre les sections 1 et 10 84

4.4.5. Reproductibilité des mesures de rendement faradique 85

4.4.6. Variation du rendement faradique en fonction de la configuration et de la densité de courant 85

4.5. Modification des conditions opératoires **86**

4.5.1. Modification de la longueur totale de l'électrode en configuration 1 86

4.5.2. Modification du débit 87

4.5.3. Modification de la concentration initiale en gluconate de sodium 89

4.6. Conclusions **90**

4. Production de D-arabinose dans l'électrode sectionnée

L'électrode sectionnée présentée dans le chapitre 3 permet de faire varier artificiellement l'épaisseur des tranches composant le prototype. Le réacteur électrochimique conçu a été mis en oeuvre pour l'oxydation ampérométrique du gluconate de sodium. Les oxydations ont été menées dans les conditions opératoires déterminées dans le chapitre 2.

La première partie du travail consiste à préparer les électrodes en graphite selon le protocole décrit au chapitre 2 et à vérifier la reproductibilité des oxydations sur les différentes tranches. Des oxydations complètes ont été menées à bien dans l'électrode sectionnée. Enfin, l'influence du nombre de tranches sur le rendement faradique de la réaction modèle choisie a été étudiée.

4.1. Préparation des électrodes en graphite

Les mesures effectuées sur une électrode à disque tournant ont mis en évidence la nécessité de faire subir un traitement préalable à toute nouvelle pièce de graphite avant l'obtention de résultats significatifs. Le traitement adéquat consiste à appliquer une charge d'environ 15 kC/m² à l'électrode grâce à un courant constant de 0,1 A environ. Le graphite est, au préalable, laissé pendant plusieurs heures en contact avec l'électrolyte.

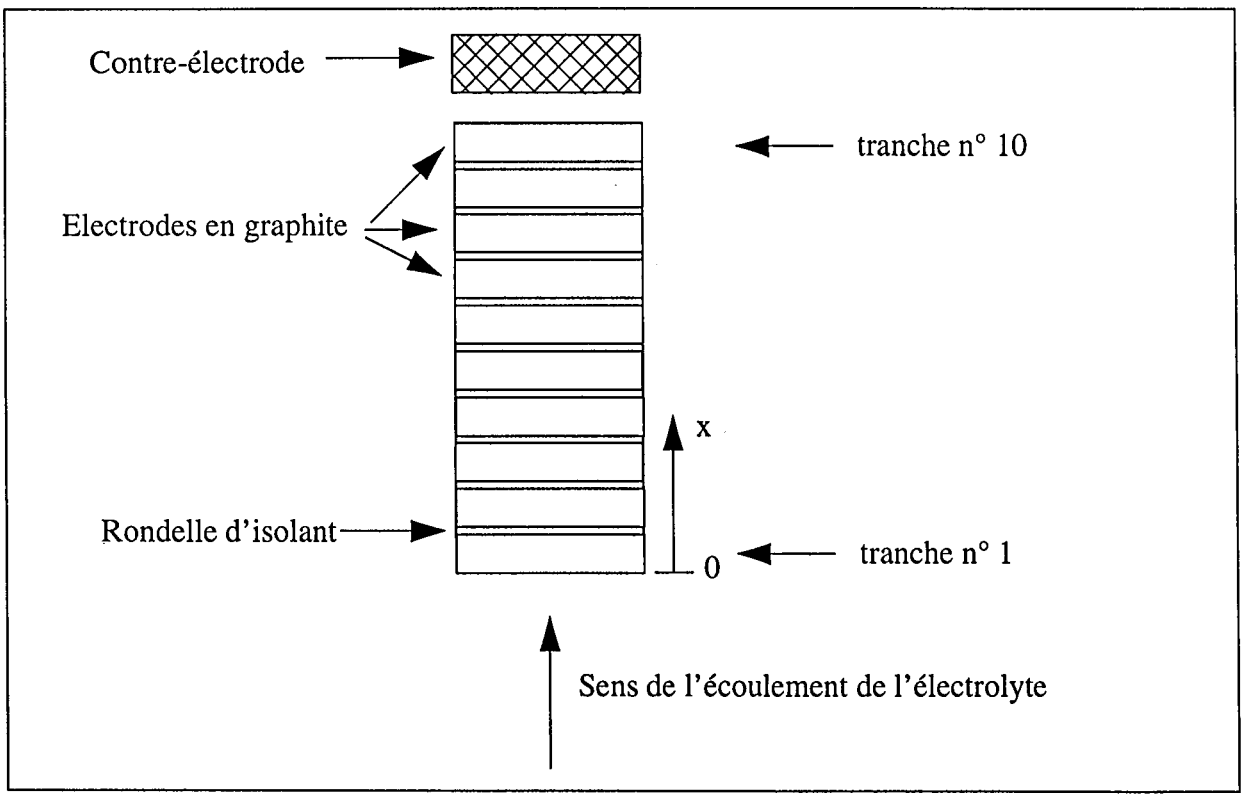


Figure 4.1: Représentation schématique du positionnement des tranches en graphite par rapport à la contre-électrode.

Ce protocole est appliqué à chacune des dix électrodes. Les tranches n°1, 6 et 10 sont ensuite utilisées, de façon indépendante, pour effectuer des oxydations de gluconate de sodium. Le positionnement des tranches par rapport à la contre-électrode est représenté sur la figure 4.1. La tranche n°10 est la plus proche de la contre-électrode. Est également reportée sur cette figure, l'échelle de la variable x définissant la distance à la contre-électrode. Celle-ci est comptée positivement de la tranche n°1 à la tranche n°10 et ne prend pas en compte l'épaisseur des isolants électriques en Téflon.

La reproductibilité des mesures est vérifiée en effectuant deux oxydations consécutives sur la tranche n°6. Tous les essais sont volontairement stoppés après une heure pour que les tranches subissent la même charge.

Les conditions opératoires utilisées sont:
- densité de courant constante: 25 A/m²
- concentration en acétate de sodium: 1,5 M
- concentration en gluconate de sodium: 10^{-2} M
- volume d'électrolyte: 2 litres
- durée de l'oxydation: 60 minutes
- température: ambiante

Les résultats, en terme de rendements faradiques, obtenus lors des oxydations sont reportés dans le tableau 4.1. Le rendement faradique est défini comme le rapport entre la charge minimale nécessaire pour la consommation de gluconate de sodium par voie électrochimique sur la charge Q effectivement transférée depuis le début de la réaction. Il s'écrit:

$$\Phi_e = \frac{2 \cdot F \cdot n}{Q} \qquad (4.1)$$

où n représente le nombre de moles de gluconate de sodium consommées et F la constante de Faraday.

n° tranche	remarque	rendement faradique (-)
1		0,17
6	première oxydation	0,175
6	deuxième oxydation	0,204
10		0,215

Tableau 4.1: Rendements obtenus lors des différentes oxydations dans un milieu acétate de sodium 1,5 M à une densité de courant de 25 A/m².

Les rendements faradiques obtenus sont du même ordre de grandeur pour les trois tranches utilisées. Nous observons cependant une évolution du rendement faradique entre deux oxydations pour la tranche n°6. La précharge appliquée ne semble pas suffisante pour obtenir un résultat reproductible.

Le processus de préparation des tranches en graphite a été répété jusqu'à l'obtention de rendements faradiques stables. Les rendements obtenus sont alors voisins de 35 %. La figure 4.2 regroupe la charge totale nécessaire à la préparation définitive des électrodes.

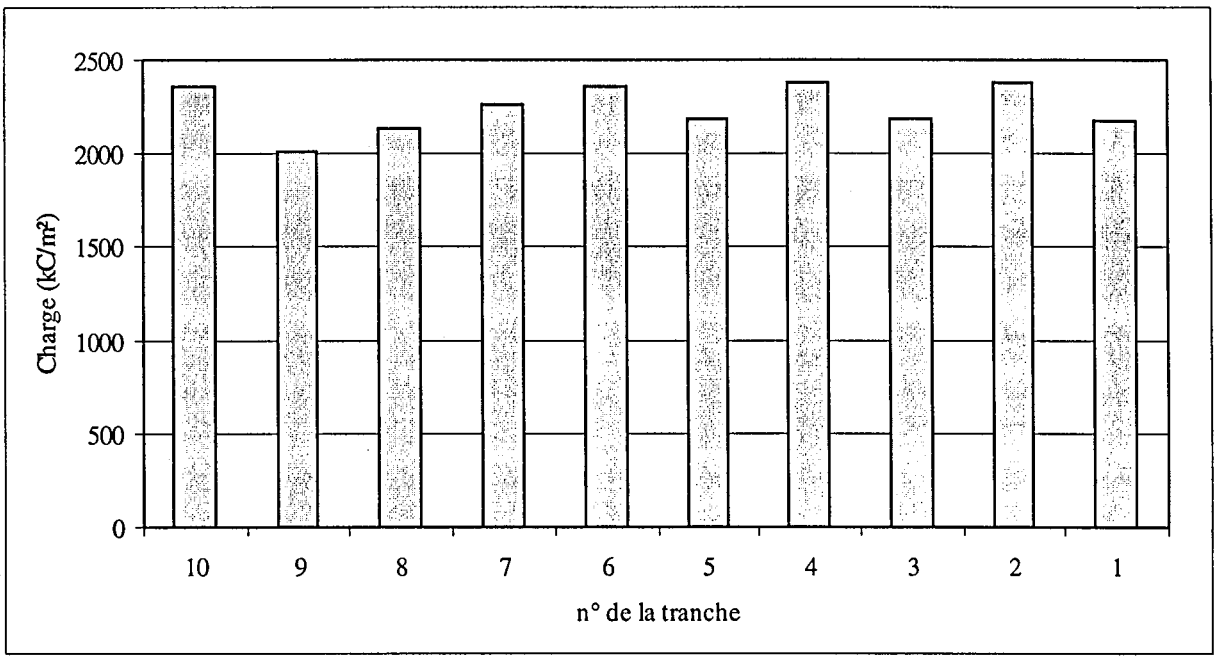


Figure 4.2: Charge totale passée par tranche pour l'activation définitive du graphite.

Nous constatons que la charge nécessaire à l'activation des tranches de l'électrode sectionnée est 100 fois supérieure à celle déterminée sur l'électrode à disque tournant.
La préparation des électrodes de graphite est un processus obligatoire mais lourd à mettre en oeuvre car il représente plus de 40 heures d'oxydation à une densité de courant de 10 A/m². La densité de courant moyenne utilisée ne doit pas être trop élevée pour éviter la destruction des amenées de courant ou des tranches en graphite qui s'effritent sous l'action du dégagement gazeux créé.

4.2. Reproductibilité des oxydations sur chaque tranche

Après la préparation décrite au paragraphe précédent, nous avons voulu vérifier la reproductibilité des rendements faradiques sur toutes les tranches en graphite.

Pour celà, des oxydations ont été faites en utilisant les tranches une par une, dans les conditions opératoires suivantes:

- densité de courant constante: 10 A/m^2
- concentration en acétate de sodium: 1,5 M
- concentration en gluconate de sodium: 10^{-2} M
- volume d'électrolyte: 2 litres
- durée de l'oxydation: 60 minutes
- température: ambiante

La température de l'électrolyte est maintenue constante, à une valeur inférieure à 40°C afin d'éviter la dégradation de l'arabinose. Entre chaque oxydation, l'électrolyseur est vidé, rincé trois fois avec de l'eau distillée avant d'être de nouveau rempli avec la solution d'acétate et de gluconate de sodium. Il est important de laisser chaque solution circuler plusieurs heures dans le prototype avant toute opération afin d'assurer un remplissage correct des trous constituant la porosité de l'électrode. Ce protocole de nettoyage et de remplissage est nécessaire à la reproductibilité des essais. Les résultats obtenus lors des dix oxydations sont regroupés dans le tableau 4.2:

n° tranche	conversion (-)	sélectivité chimique (-)	rendement faradique (-)	tension de cellule (V)
1	0,045	0,98	0,328	9,95
2	0,042	1	0,296	9,53
3	0,043	1	0,306	9,73
4	0,046	0,99	0,324	9,37
5	0,045	1	0,317	8,63
6	0,044	1	0,293	8,46
7	0,040	1	0,304	6,87
8	0,047	1	0,327	6,24
9	0,043	1	0,309	5,95
10	0,048	1	0,318	5,33

Tableau 4.2: Conversions, sélectivités chimiques, rendements faradiques, tensions de cellule lors des oxydations sur chaque tranche. Les oxydations se font dans un milieu acétate de sodium 1,5M à une densité de courant de 10 A/m^2 et à une concentration de gluconate de sodium de 10^{-2} M.

Les tensions de cellule (différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode) fournies dans le tableau 4.2 sont les valeurs moyennées sur l'ensemble de l'oxydation.

Les taux de conversion ont volontairement été maintenus faibles en stoppant les oxydations après une heure pour chaque tranche. Cette faible conversion permet d'obtenir des sélectivités chimiques proches de 100 %. Les rendements faradiques avoisinent les 31 % pour les dix tranches. La variation de 3 % observée entre les rendements faradiques correspond à la précision des dosages chromatographiques, ainsi qu'à une dérive du courant appliqué qui peut varier de quelques pourcents sur une oxydation d'une heure.

La variation des tensions de cellule en fonction de la distance à la contre-électrode donne un ordre de grandeur du terme de chute ohmique dans chaque tranche. La diminution des tensions de cellule est régulière de la tranche n°1 à 10. Les tranches n°2 et n°6 semblent cependant présenter des résistances de contact graphite-graphite au niveau de l'amenée de courant plus importantes que les autres électrodes.

Il sera nécessaire de vérifier périodiquement la qualité des contacts graphite-graphite des amenées de courant sur les tranches. Le barreau de graphite servant d'amenée de courant est d'un diamètre faible et en contact avec l'électrolyte. La forte densité de courant dans cette partie crée un dégagement gazeux important. Ce phénomène peut provoquer la destruction des amenées de courant car le graphite a tendance a s'effriter dans ces conditions.

L'activation des tranches de graphite vis-à-vis de l'oxydation du gluconate de sodium a été contrôlée par des oxydations de courte durée sur les dix tranches indépendamment les unes des autres. Des essais de longue durée mettant en jeu les 10 tranches simultanément ont également été faits.

4.3. Oxydations complètes dans l'électrode sectionnée

Afin de comparer les performances de l'électrode sectionnée aux résultats obtenus dans le chapitre 2, des oxydations complètes ont été menées à bien dans l'électrolyseur.

4.3.1. Description des configurations et des conditions opératoires utilisées

Des oxydations complètes sont faites en utilisant les dix tranches dans les deux configurations présentées sur la figure 4.3.

La configuration 1 (figure 4.3a) est obtenue en court-circuitant les dix tranches en graphite. L'électrode sectionnée est alors assimilable à une électrode volumique de longueur 5 cm si on néglige l'épaisseur des séparateurs en Téflon. La densité de courant souhaitée est appliquée à chacune des 10 tranches. La distribution du potentiel se fait sur l'ensemble de l'électrode volumique sans contrôle extérieur.

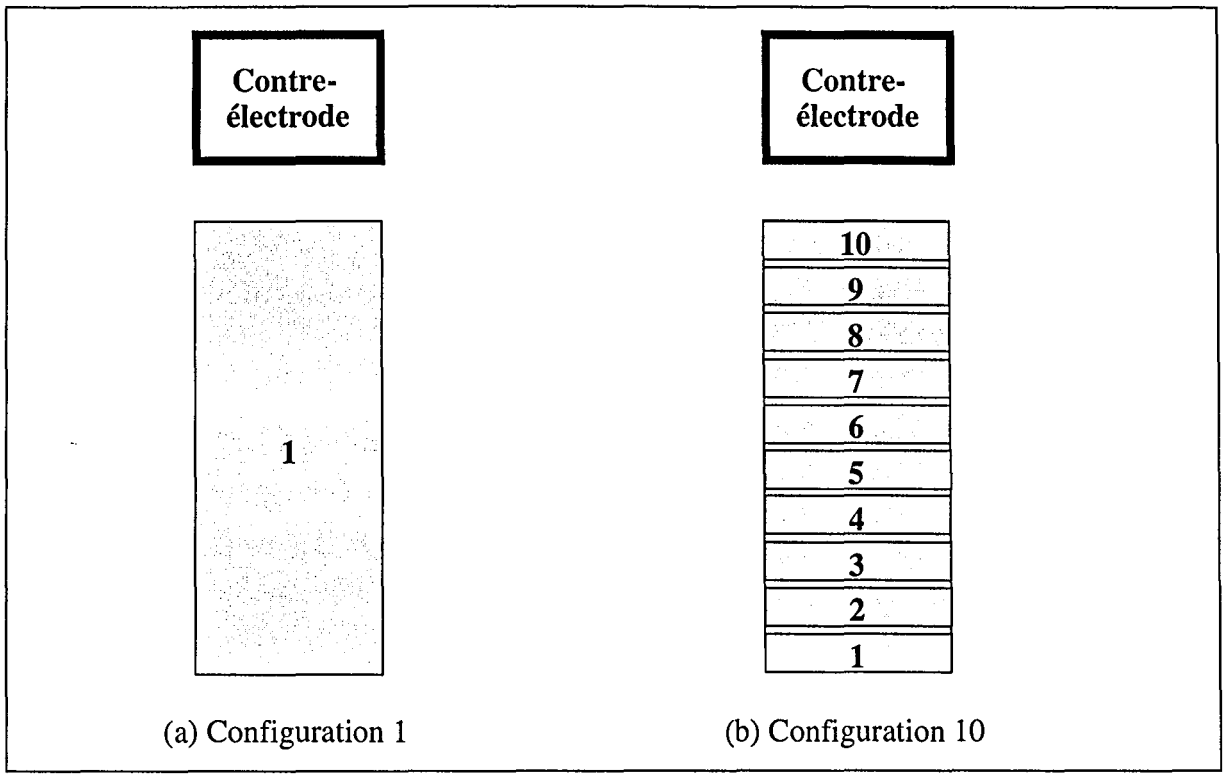


Figure 4.3: Représentation schématique des configurations 1 (figure a) et 10 (figure b) de l'électrode sectionnée.

Dans la configuration 10 (figure 4.3b), les tranches en graphite sont électriquement indépendantes et chacune reçoit la densité de courant souhaitée. L'électrode sectionnée est alors assimilable à une électrode volumique de longueur 5 cm comportant 10 sections.

Les conditions opératoires d'oxydation utilisées sont les suivantes:

- densité de courant constant: 5 A/m^2
- concentration en acétate de sodium: 1,5 M
- concentration en gluconate de sodium: 10^{-2} M
- volume d'électrolyte: 2 litres
- température: ambiante

4.3.2. Caractéristiques de fonctionnement

Les tensions de cellule (différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode) ont été mesurées tout au long des oxydations complètes. Les valeurs moyennées sur l'ensemble de l'oxydation (6 heures pour la configuration 1, 2h30 pour la configuration 10) sont reportées sur la figure 4.4.

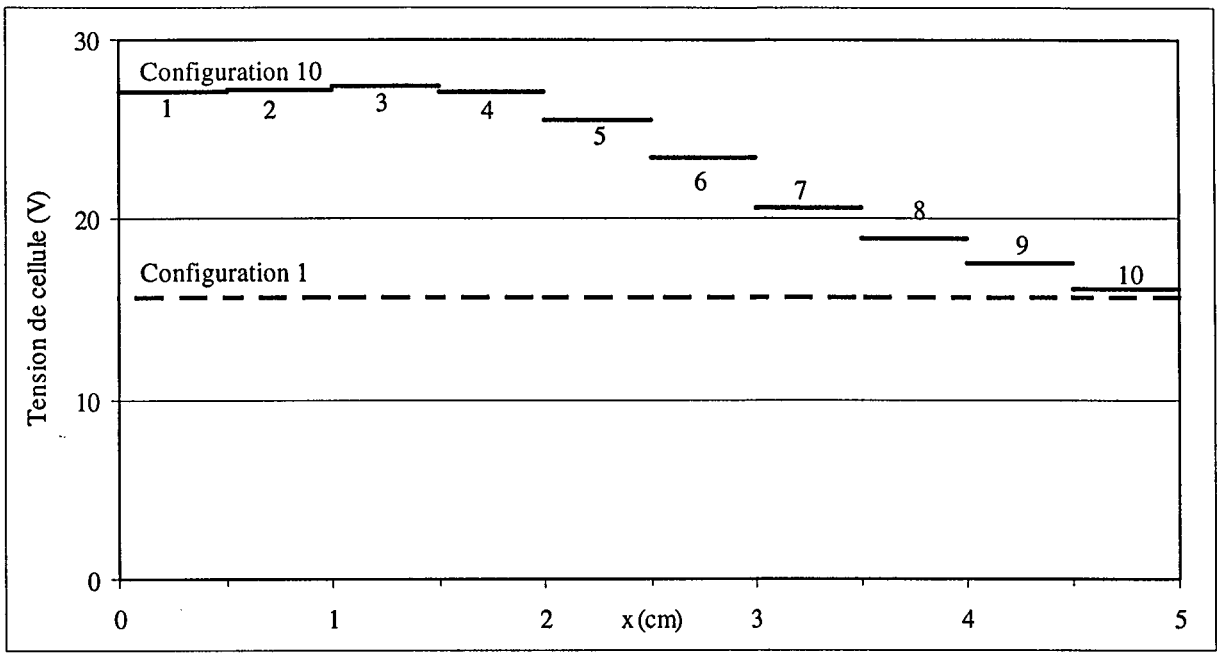


Figure 4.4: Variation de la tension de cellule (différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode) dans les deux configurations d'électrode sectionnée pour des oxydations dans un milieu acétate de sodium 1,5 M à une densité de courant de 5 A/m².

La variation de la tension de cellule le long de l'électrode sectionnée dans la configuration 10 correspond à une dizaine de volts. La décroissance des tensions de cellule est régulière et représente l'augmentation du terme de chute ohmique d'une tranche à la suivante. En effet, le courant ionique arrivant sur la p^{ième} tranche correspond au courant total ayant traversé les (p-1) tranches précédentes. Le terme de chute ohmique devient donc de plus en plus important de la tranche 1 vers la tranche 10.

Les tensions de cellule des tranches n°1 et n°2 ne sont pas en accord avec cette évolution. Cette légère différence correspond à la limite de sensibilité de l'acquisition. Les tensions de cellule mesurées étant élevées, l'acquisition se fait grâce à un diviseur afin de ne pas détériorer la carte électronique. Cette protection du matériel électronique diminue la sensibilité des acquisitions d'un facteur 10.

Ce désaccord dans l'évolution des tensions de cellule se retrouvera dans tous les essais présentés dans ce chapitre malgré des changements réguliers des pièces en graphite constituant les amenées de courant.

4.3.3. Influence de la configuration d'électrode sur le rendement faradique et la sélectivité chimique des oxydations complètes

La sélectivité chimique et le rendement faradique obtenus lors des oxydations complètes dans les deux configurations sont représentés sur la figure 4.5.

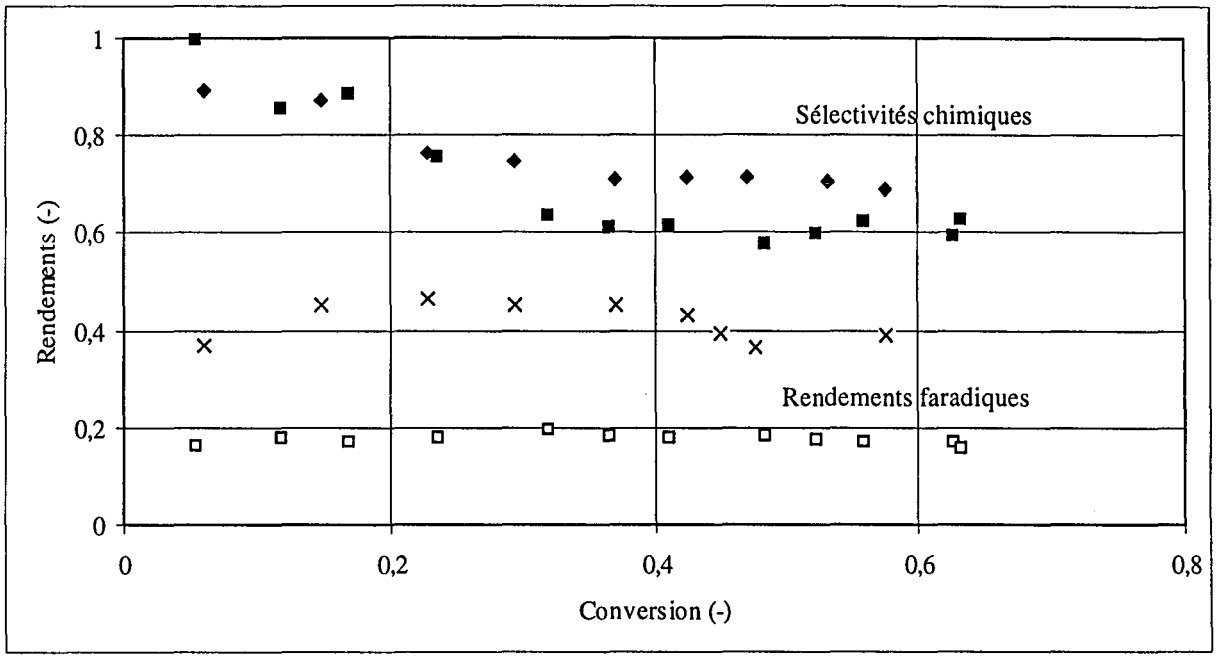


Figure 4.5: Variation de la sélectivité chimique et du rendement faradique en fonction du taux de conversion pour des oxydations dans un milieu acétate de sodium 1,5 M, à une densité de courant de 5 A/m². L'électrode sectionnée est utilisée dans la configuration 1 (resp ■, □) et 10 (resp ◆, x).

Les sélectivités chimiques des configurations 1 et 10 (représentées respectivement par les symboles ■ et ◆) suivent la même évolution dans l'électrode sectionnée que sur une électrode plane (voir paragraphe 2.5.2). Les sélectivités chimiques voisines de 100 % à faible taux de conversion diminuent régulièrement jusqu'à atteindre des valeurs de 60 %. Ces valeurs sont cependant plus élevées que celles obtenues sur une électrode plane. La dégradation de l'arabinose formé est donc plus faible dans l'électrolyseur sectionné. La configuration utilisée ne semble pas avoir d'influence sur les sélectivités chimiques des oxydations.

Les rendements faradiques restent constants tout au long de l'oxydation. Ils avoisinent les 20 % pour la configuration 1 (symbole □) et les 45 % pour la configuration 10 (symbole x). Le changement de configuration et donc la variation du nombre de sections dans l'électrode volumique double, dans ce cas, les rendements faradiques de l'oxydation du gluconate de sodium.

L'influence de la configuration mais aussi de la densité de courant appliquée a été étudiée afin de confirmer ce premier résultat. Des oxydations dans diverses conditions opératoires ont été faites en travaillant à faible taux de conversion afin de diminuer la durée des essais.

4.4. Influence de la configuration de l'électrode sectionnée sur les rendements faradiques d'oxydations à faible taux de conversion

La conception de l'électrode sectionnée présentée dans le chapitre 3 donne la possibilité de travailler selon quatre configurations.

4.4.1. Description des configurations

Les différentes configurations d'électrode possibles avec le prototype conçu sont présentées schématiquement sur la figure 4.6..

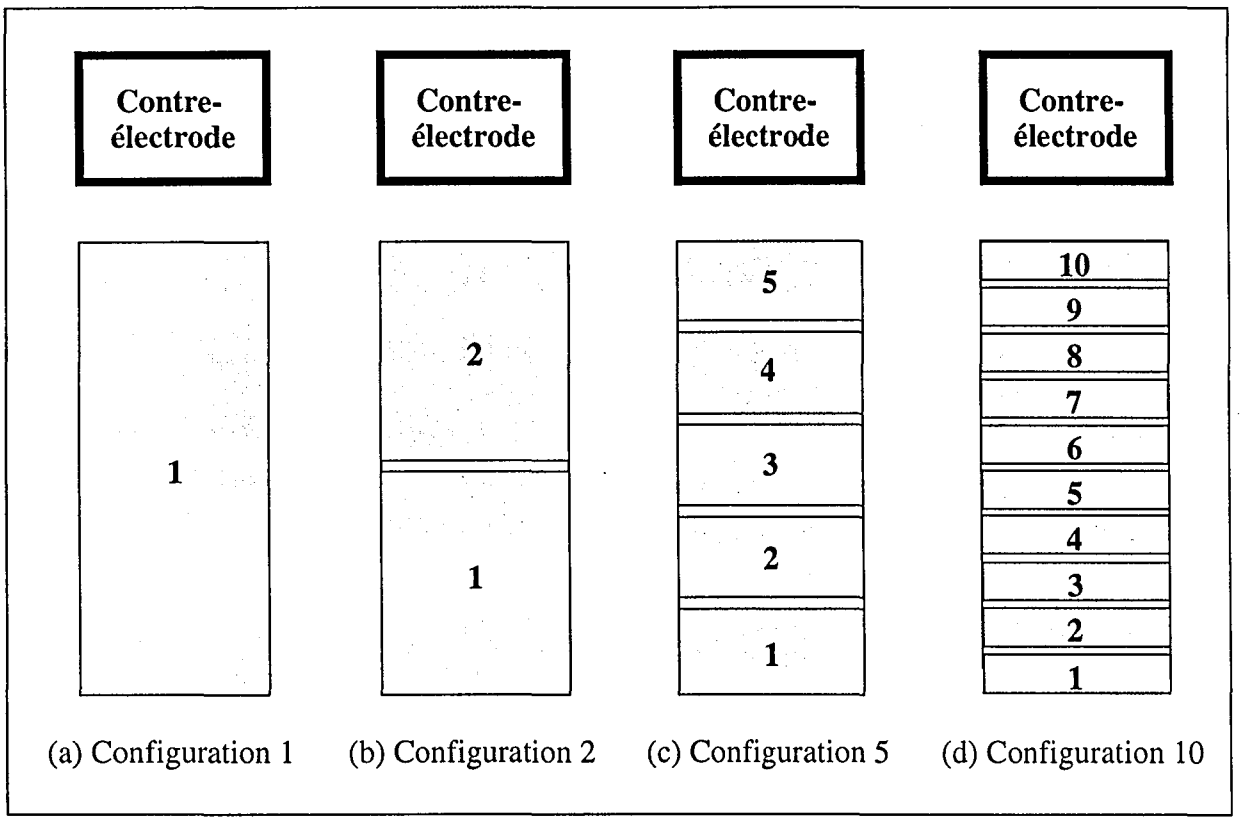


Figure 4.6: Représentation schématique des différentes configurations d'électrode sectionnée.

Les configurations 1 (figure a) et 10 (figure d) sont identiques à celles présentées dans la figure 4.3. La configuration 2 (figure b) est obtenue en court-circuitant les cinq premières et cinq dernières tranches entre-elles. La configuration 5 (figure c) est obtenue en reliant les tranches deux à deux. L'électrode sectionnée en configuration 2 peut être assimilée à une électrode volumique comportant deux tranches de 2,5 cm d'épaisseur. La configuration 5 est équivalente à une électrode volumique de 5 cm de long sectionnée en 5 tranches de même épaissseur.
Dans tous les cas, l'épaisseur des rondelles en Téflon est négligée.

4.4.2. Protocole de mise en fonctionnement et conditions opératoires utilisées

Des oxydations à différentes densités de courant ont été faites en utilisant les quatres configurations précédemment présentées.

Le rendement faradique reste constant pendant la totalité des oxydations (figure 4.5). Nous avons donc choisi de travailler à faible taux de conversion pour raccourcir le temps des essais. Les oxydations sont stoppées après une heure ou une demi-heure en fonction de la densité de courant appliquée.
Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes:

- densité de courant variant de 1 à 20 A/m^2
- concentration en acétate de sodium: 1,5 M
- concentration en gluconate de sodium: 10^{-2} M
- volume d'électrolyte: 2 litres
- durée de l'oxydation: 30 à 60 minutes en fonction de la densité de courant
- température: ambiante

Pour chaque densité de courant, les quatre configurations sont utilisées dans des conditions hydrauliques identiques. L'électrolyseur n'est pas vidé afin de ne pas modifier les conditions de remplissage des trous constituant la porosité de l'électrode.

Nous avons défini, afin de mener à bien ces essais de façon reproductible, la démarche expérimentale suivante:

La solution, contenant l'électrolyte support et le gluconate de sodium, est introduite dans la cellule. Après quelques heures de circulation du liquide dans le réacteur, la densité de courant est appliquée et l'avancement de la réaction est suivi. Lorsque l'oxydation est stoppée, la concentration en gluconate de sodium est réajustée à sa valeur initiale par ajout d'une solution concentrée. Le volume de l'ajout correspond à la somme des volumes des échantillons prélevés en cours d'essai afin de conserver le volume total constant. La circulation du liquide est maintenue pendant plus d'une heure pour homogénéïser correctement la solution. La configuration d'électrode est modifiée en plaçant les cables de court-circuit et la nouvelle oxydation est démarrée.

4.4.3. Tensions de cellule lors des différentes oxydations

Les tensions de cellule (différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode) pour les quatres configurations lors d'une oxydation à 10 A/m^2 sont reportées sur la figure 4.7. Elles sont moyennées sur la durée de l'oxydation.

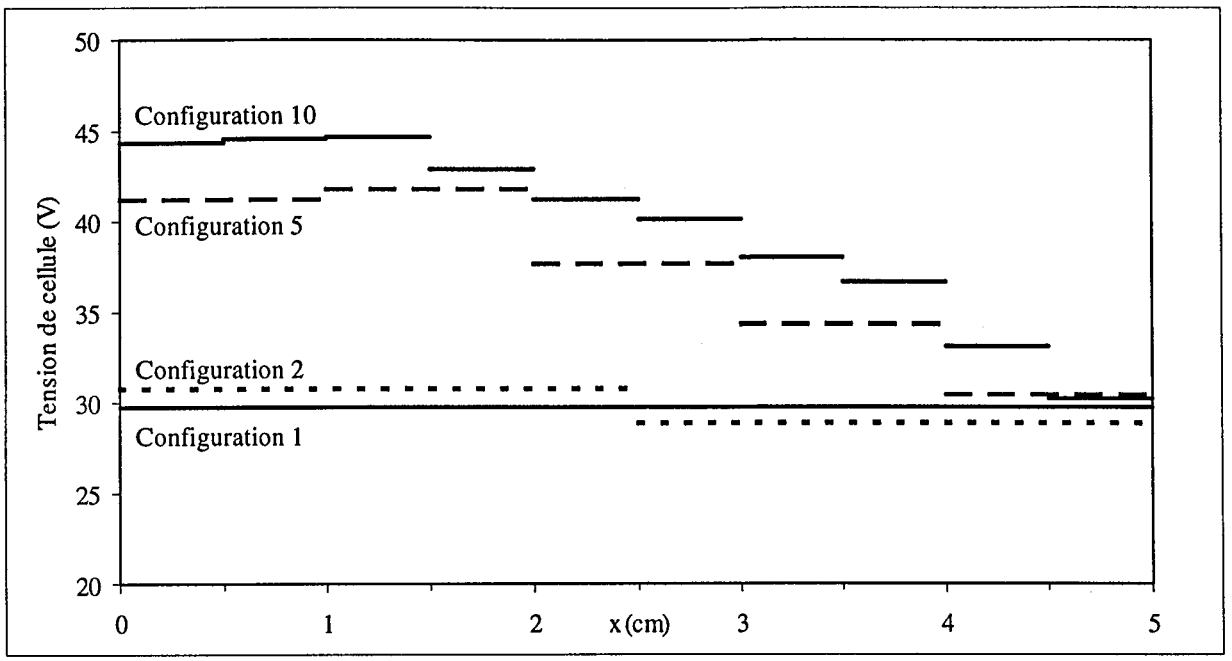


Figure 4.7: Variation de la tension de cellule dans les différentes configurations d'électrode sectionnée lors d'une oxydation effectuée à une densité de courant de 10 A/m² dans un milieu acétate de sodium 1,5 M et gluconate de sodium 10^{-2} M.

Les tensions de cellule suivent la même évolution que sur la figure 4.4. Elles varient entre 30 et 45 volts en fonction de la position dans l'électrode et de la configuration utilisée.

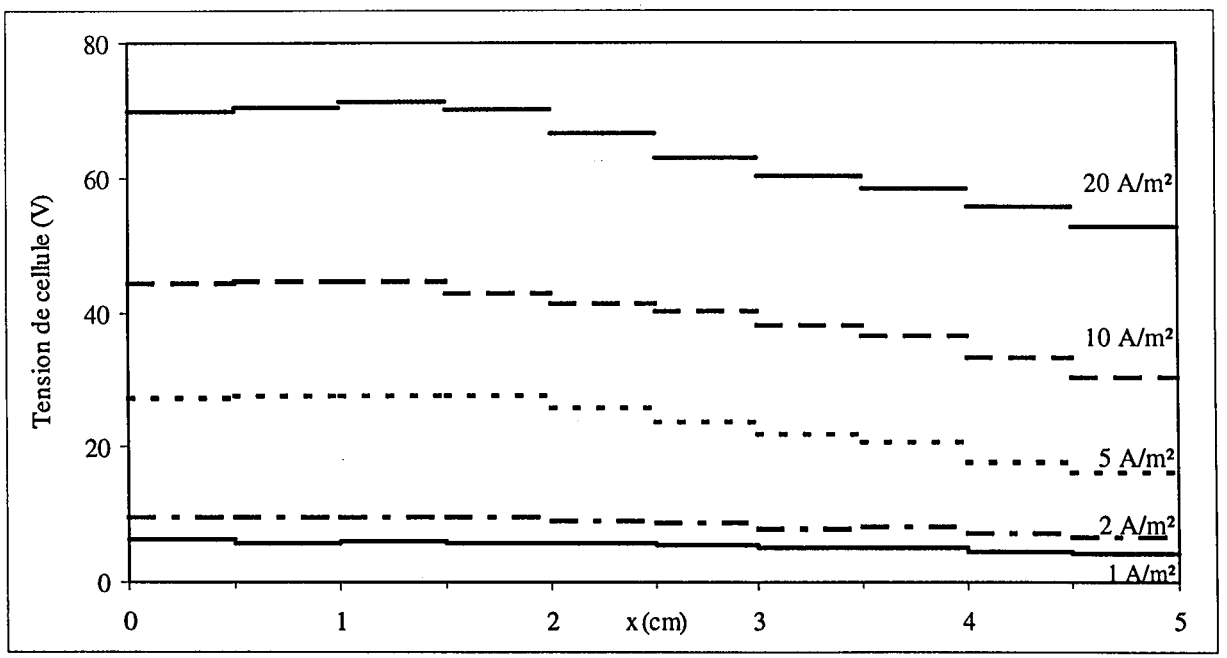


Figure 4.8: Variation de la tension de cellule pour différentes densités de courant dans la configuration 10 pour des oxydations effectuées dans un milieu acétate de sodium 1,5 M et gluconate de sodium 10^{-2} M.

Cette évolution des tensions de cellule est observée quelle que soit la densité de courant appliquée comme le montre la figure 4.8.

4.4.4. Détermination théorique de la chute de tension entre les sections 1 et 10

La chute de tension entre les tranches 1 et 10 de l'électrode sectionnée peut être calculée grâce à l'équation (4.2) dont l'obtention est détaillée dans le paragraphe 3.3.3.

$$\Delta\Phi_{total} = \frac{I_{tot} \cdot l}{\Omega \cdot \kappa} \cdot \frac{n_p + 1}{2} \qquad (4.2)$$

avec I_{tot} = courant total appliqué à l'électrode sectionnée (A)
l = épaisseur d'une tranche de graphite (m)
Ω = surface ouverte de l'électrode sectionnée (m^2)
κ = conductivité de l'électrolyte ($mho.m^{-1}$)
n_p = nombre de tranches de graphite dans l'électrode sectionée

Dans ce calcul, les résistances de transfert de charge à l'interface sont négligées. Seules les termes de chute ohmique sont pris en compte. L'électrode sectionnée est considérée comme continue, l'épaisseur des séparateurs en Téflon n'étant pas prise en compte dans la suite de ces estimations.

Le tableau 4.3 regroupe les valeurs calculées et mesurées des chutes de tensions entre les tranches 1 et 10 dans l'électrode sectionnée pour les différentes densités de courant.

Densité de courant (A/m^2)	Chute de tension calculée (V)	Chute de tension mesurée (V)
1	1,66	2,04
2	3,32	3,1
5	6,65	10,2
10	13,3	14,03
20	26,6	19,5

Tableau 4.3: Chutes de tension calculée et mesurée entre les tranches 1 et 10 en fonction de la densité de courant dans un milieu acétate de sodium 1,5 M et gluconate de sodium 10^{-2} M de conductivité électrique 5,93 $mho.m^{-1}$.

Cette estimation permet d'obtenir un ordre de grandeur de la différence de potentiel entre les deux faces de l'électrode volumique. La valeur mesurée, en général inférieure à celle calculée, est toujours sous estimée car les mesures des tensions de cellule des tranches 1 et 2 sont en désaccord avec l'évolution dans la totalité de l'électrode sectionnée et les termes dus à la cinétiques sont négligés. Les tensions de cellule sont cependant du même ordre de grandeur pour toutes les

densités de courant. La comparaison des chutes de tension dans l'électrode sectionnée valide la détermination de la gamme de puissance des alimentations électriques présentée au chapitre 3.

4.4.5. Reproductibilité des mesures de rendement faradique

Le tableau 4.4 illustre la reproductibilité des mesures des rendements faradiques pour des oxydations à une densité de courant de 10 A/m² dans les quatre configurations possibles et pour les conditions opératoires décrites dans le paragraphe 4.4.1.

Configuration	essai 1	essai 2	essai 3	moyenne [écart-type]
1	9,32	9,65	8,6	9,19 [0,53]
2	11,37	11,54	12,18	11,69 [0,42]
5	18,64	18,17	19,9	18,90 [0,89]
10	25,09	26,14	25,36	25,53 [0,54]

Tableau 4.4: Reproductibilité des rendements faradiques pour des oxydations à 10 A/m² dans un milieu acétate de sodium 1,5 M et gluconate de sodium 10^{-2} M.

Les écarts-types sont faibles et principalement dus aux limitations en précision des analyses chromatographiques. De faibles variations des résultats d'analyse engendrent des écarts plus importants sur les rendements faradiques. Au vu de ces essais, les oxydations sur l'électrode sectionnée sont considérées comme reproductibles quelle que soit la configuration utilisée.

4.4.6. Variation du rendement faradique en fonction de la configuration et de la densité de courant

Les rendements faradiques des oxydations en fonction de la configuration utilisée pour les différentes densités de courant sont portés sur la figure 4.9. Les tracés en ligne continue servent uniquement à guider l'oeil du lecteur.
Nous constatons que les rendements faradiques diminuent lorsque la densité de courant augmente pour les quatre configurations possibles.

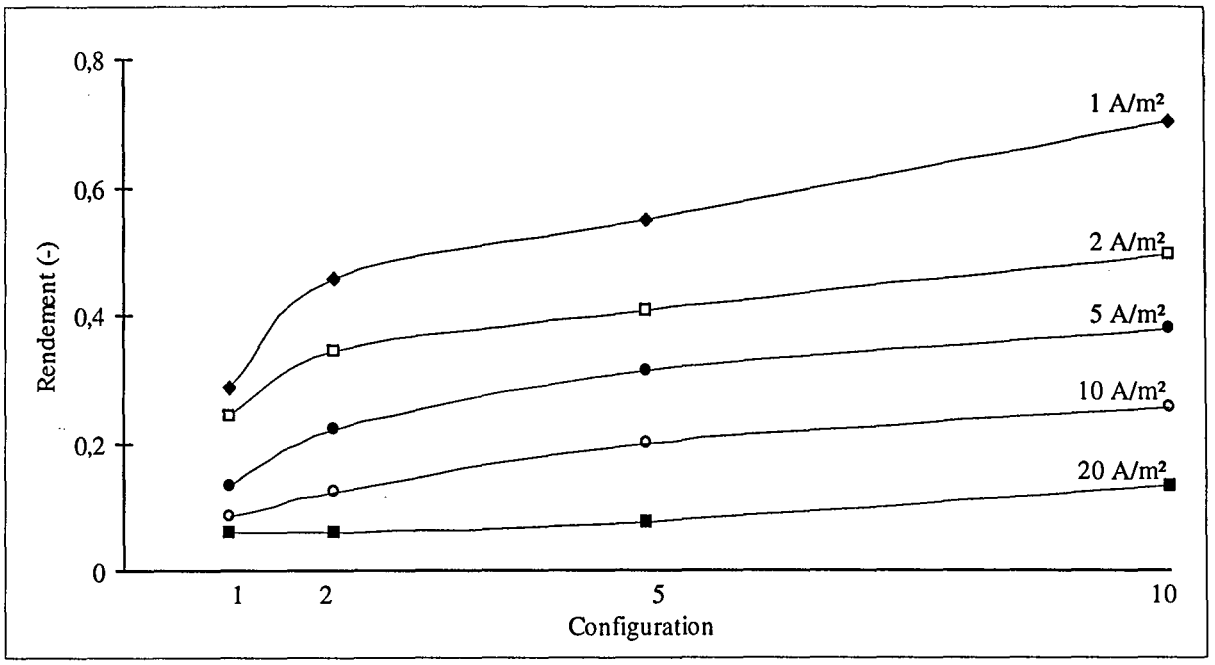


Figure 4.9: Influence de la configuration sur les rendements faradiques pour des oxydations dans un milieu acétate de sodium 1,5 M et gluconate de sodium 10^{-2} M à différentes densités de courant (◆: 1 A/m²; □: 2 A/m²; ●: 5 A/m²; ○: 10 A/m²; ■: 20 A/m²).

Les rendements faradiques augmentent régulièrement lorsque l'électrode sectionnée passe de la configuration 1 à la configuration 10. Cette augmentation d'un facteur 2 à 2,5 est valable pour toutes les densités de courant.

Dix sections dans une électrode de 5 cm de long permettent d'augmenter les rendements faradiques par un facteur 2 à 2,5 par rapport à une configuration traditionnelle, quelle que soit la densité de courant utilisée.

4.5. Modification des conditions opératoires

Après avoir démontré que le rendement faradique de l'oxydation du gluconate de sodium dépendait du nombre de sections constituant une électrode volumique, des essais supplémentaires ont été faits afin de connaître le fonctionnement de l'électrode sectionnée dans des conditions opératoires différentes.

4.5.1. Modification de la longueur totale de l'électrode en configuration 1

L'électrode sectionnée en configuration 1 présente la particularité d'avoir les 10 tranches de graphite court-circuitées. La répartition spontanée du courant dans le volume de l'électrode engendre une forte densité de courant sur les dernières tranches. Afin de vérifier que la tranche

n°10 ne subissait pas de dommage, des oxydations à faible taux de conversion ont été faites en faisant varier la longueur totale de l'électrode en configuration 1. Les conditions opératoires utilisées sont classiques; la densité de courant est de 5 A/m². Le tableau 4.5 regroupe les rendements faradiques pour ces essais.

Longueur totale d'électrode (m)	Tranches utilisées	Rendement faradique (-)
0,05	1 à 10	0,196
0,045	1 à 9	0,199

Tableau 4.5: Variation du rendement faradique en fonction de la longueur totale de l'électrode en configuration 1 pour des oxydations en milieu acétate de sodium 1,5 M et gluconate de sodium 10^{-2} M à une densité de courant de 5 A/m².

La répartition du courant dans l'électrode en configuration 1 impose des courants faibles dans les tranches n°1 et 2, et de forts courants dans les tranches n° 9 et 10. La non utilisation de la tranche n°10 dans une oxydation à faible taux de conversion n'entraîne pas de variation de rendement faradique. Dans le deuxième cas, les tranches 8 et 9 jouent le rôle des tranches 9 et 10. La tranche n°10 ne subit pas de dommage lorsque les 10 tranches sont électriquement reliées. Les forts courants qui peuvent être imposés aux tranches lorsqu'elles sont court-circuitées ne détruisent pas leur activité vis-à-vis de l'oxydation du gluconate de sodium.

4.5.2. Modification du débit

Des oxydations à faible taux de conversion ont été faites à une densité de courant de 5 A/m² pour deux valeurs de débit de l'électrolyte. Les concentrations en acétate et gluconate de sodium sont identiques à celles utilisées tout au long de ce chapitre.

La modification du débit de 55 à 35 l/h entraîne une légère baisse du coefficient de transport de matière. Cette variation du coefficient k_m conduit à une diminution des rendements faradiques mais également à une augmentation des tensions de cellule (différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode) comme représenté sur la figure 4.10.

Les rendements faradiques obtenus sont regroupés dans le tableau 4.6.

Configuration	Rendement faradique pour un débit de 55 l/h (-)	Rendement faradique pour un débit de 35 l/h (-)
1	0,132	0,112
5	0,310	0,303
10	0,391	0,381

Tableau 4.6: Variation des rendements faradiques en fonction du débit pour des oxydations dans différentes configurations à une densité de courant de 5 A/m² dans un milieu acétate de sodium 1,5 M et gluconate de sodium 10^{-2} M.

Des essais d'oxydation à des débits d'électrolyte inférieurs à 35 l/h ont échoués. Le débit de liquide est, dans ce cas, insuffisant pour évacuer le dégagement gazeux. La modification de la conductivité électrique due à l'accumulation de bulles, conduit à une très forte augmentation des tensions de cellule qui dépassent alors la valeur maximale fixée à 100 V.

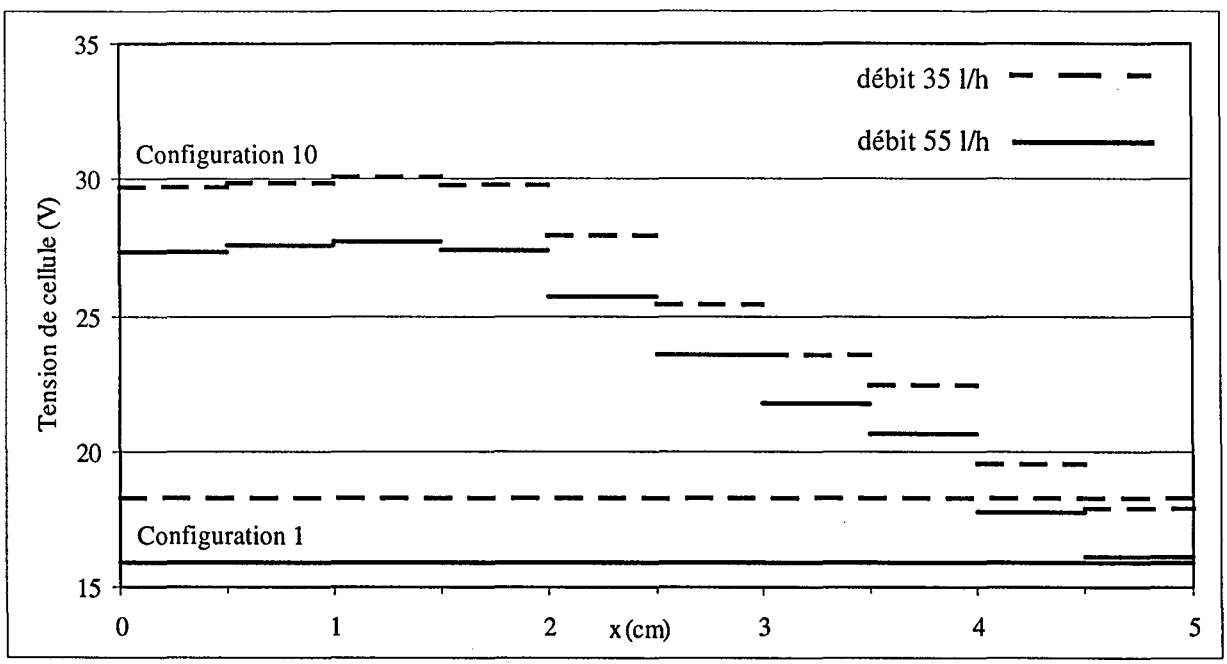


Figure 4.10: Variation des tensions de cellule en fonction du débit pour les configurations 1 et 10. Les oxydations sont faites en milieu acétate de sodium 1,5 M et gluconate de sodium 10^{-2} M à une densité de courant de 5 A/m².

4.5.3. Modification de la concentration initiale en gluconate de sodium

Afin de connaître l'influence de la concentration initiale en gluconate de sodium sur les rendements faradiques, des oxydations à faible taux de conversion ont été faites pour différentes configurations. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes:

- concentration en acétate de sodium: 1,5 M
- concentration en gluconate de sodium: 10^{-2} et 5.10^{-3} M
- volume d'électrolyte: 2 litres
- densité de courant: 5 A/m²
- durée de l'oxydation: 60 minutes
- température: ambiante

Les rendements faradiques obtenus dans les différentes configurations pour les deux concentrations initiales en gluconate de sodium sont représentés sur la figure 4.11.

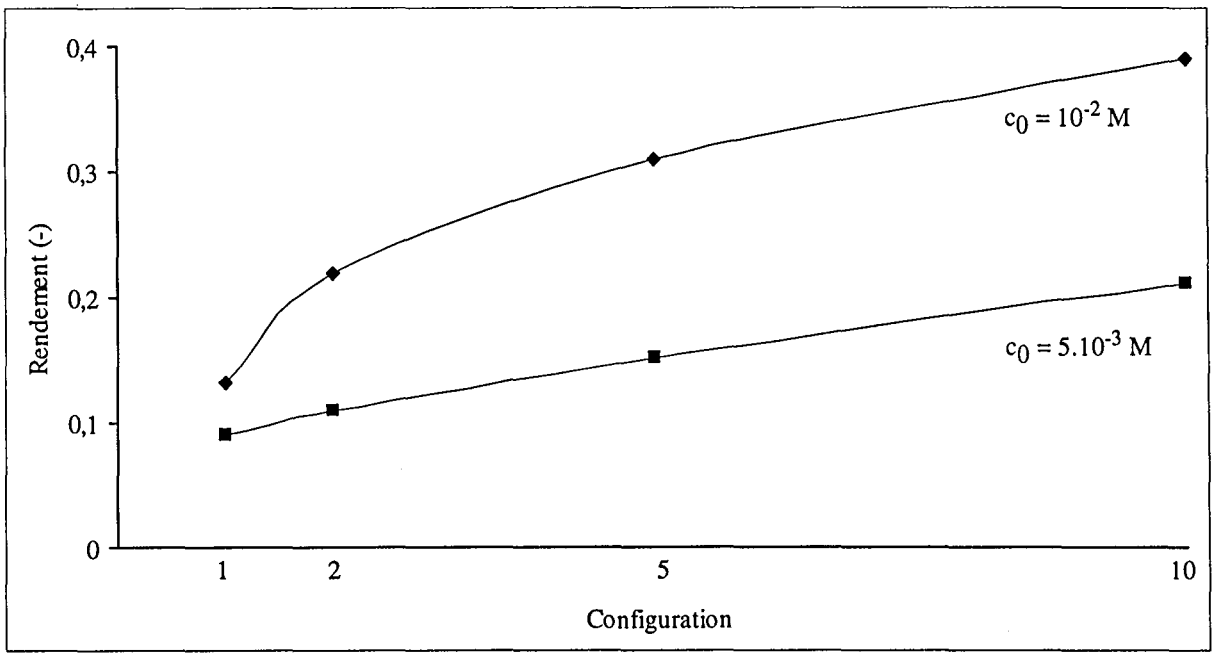


Figure 4.11: Influence de la concentration en gluconate de sodium (◆ = 5.10^{-3} M, ■ = 10^{-2} M) sur le rendement faradique des oxydations effectuées dans un milieu acétate de sodium 1,5 M à une densité de courant de 5 A/m².

La diminution des rendements faradiques est proportionnelle à la baisse de la concentration initiale en gluconate de sodium. Cette variation du rendement, valable quelle que soit la configuration utilisée, est due à la diminution de la hauteur du palier diffusionnel. En effet, le courant limite d'une réaction limitée par le transport de matière est proportionnel à la concentration de l'espèce en solution. La diminution du courant limite du gluconate de sodium se répercute sur les performances en terme de rendement faradique de l'électrode sectionnée.

4.6. Conclusions

L'oxydation ampérométrique du gluconate de sodium a été mise en oeuvre dans le prototype à électrode sectionnée. Les performances des différentes configurations utilisées ont été étudiées en terme de rendement faradique. L'avantage du prototype conçu est qu'il permet via un montage électrique simple de faire varier artificiellement l'épaisseur des tranches constituant une électrode volumique d'une longueur totale fixe de 5 cm. Le nombre de tranches dans une électrode volumique de 5 cm de long peut ainsi varier de 1 à 10.

Au cours de ce chapitre, la reproductibilité des essais ainsi que l'influence de plusieurs paramètres (tel que la densité de courant, la concentration initiale en gluconate de sodium) ont été étudiées. La figure 4.12 regroupe les résultats de ces essais en fonction du nombre de tranche dans l'électrode volumique. Une double échelle des abcisses représentant l'épaisseur des tranches a été placée sur cette figure.

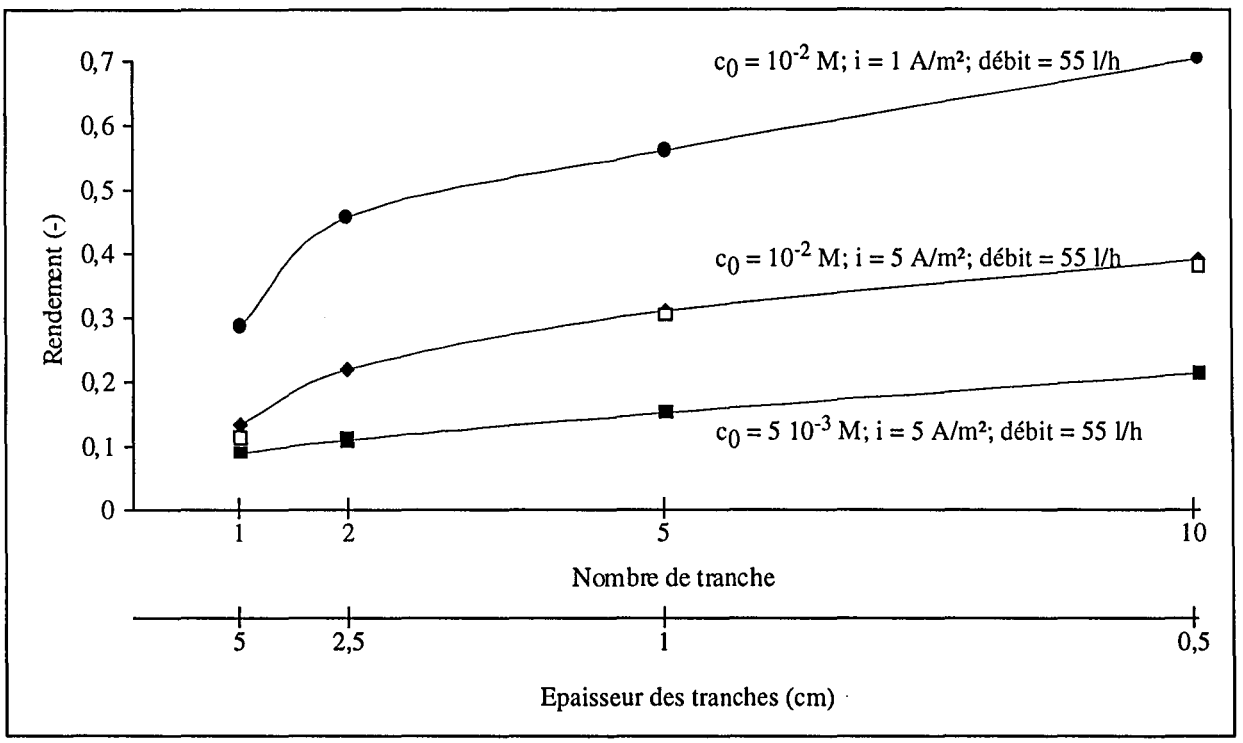


Figure 4.12: Variation des rendements faradiques en fonction du nombre de tranches constituant l'électrode sectionnée pour différentes configurations, densités de courant et concentration initiale en gluconate de sodium. Les paramètres étudiés sont la densité de courant (●, ◆), la reproductibilité (◆, □), et la concentration initiale en gluconate de sodium (◆, ■).

L'allure générale des courbes est la même quel que soit le paramètre variable. Les rendements faradiques subissent une augmentation par un facteur 2 à 2,5 lorsque l'électrode volumique est constituée de 10 tranches de même épaisseur.

La diminution de la densité de courant appliquée à l'électrolyseur permet d'augmenter les rendements faradiques de façon importante. Le débit n'a qu'une très faible influence sur les performances du système.
La variation de la concentration initiale en gluconate de sodium a une influence plus significative sur les performances du prototype qui diminuent lorsque la concentration initiale diminue.

Au cours de ce chapitre, les oxydations effectuées dans un prototype à électrode sectionnée ont prouvé qu'il est possible d'améliorer le rendement faradique d'une réaction d'oxydation en diminuant l'épaisseur des tranches constituant cette électrode. Cette amélioration des performances est réalisable grâce à une segmentation en tranches de même épaisseur isolées électriquement les unes des autres et par l'application d'une intensité identique à l'ensemble des tranches.

Chapitre 5

Comportement théorique de l'électrode sectionnée

Chapitre 5:
Comportement théorique de l'électrode sectionnée

5.1. Détermination du rendement faradique dans une électrode volumique traditionnelle **93**

5.2. Détermination du rendement faradique dans une électrode volumique sectionnée **95**

5.2.1. Hypothèses simplificatrices 95

5.2.2. Cas de l'électrode sectionnée idéale 96

5.2.3. Cas de l'électrode sectionnée réelle 96

5.3. Comportement théorique de l'électrode sectionnée construite **97**

5.3.1. Utilisation des paramètres cinétiques mesurés sur l'électrode tournante 97

5.3.2. Détermination de nouveaux paramètres cinétiques 100

5.3.3. Etude théorique de la nouvelle cinétique 102

5.4. Influence des paramètres de modélisation **103**

5.4.1. Rendement faradique sur une électrode plane 103

5.4.2. Influence du coefficient de transport de matière 104

5.5. Distribution théorique de potentiel et de courant dans l'électrode **105**

5.5.1. Distribution de potentiel 105

5.5.2. Distribution de courant 107

5.6. Détermination de la configuration d'électrode sectionnée "idéale" **108**

5.6.1. Variation du rendement faradique 108

5.6.2. Distribution du courant 109

5.7. Conclusions **109**

5.8. Références bibliographiques **110**

5. Comportement théorique de l'électrode sectionnée

Les oxydations à faible taux de conversion présentées dans le chapitre 4 montrent que l'augmentation du nombre de sections dans une électrode volumique est favorable au rendement faradique de l'oxydation du gluconate de sodium. Le chapitre 5 présente une mise en équations des distributions de potentiel et de courant afin de modéliser le comportement de l'électrode sectionnée. L'utilisation du modèle permettra ensuite de déterminer la configuration optimale d'une électrode volumique sectionnée.
Le développement théorique développé dans ce chapitre s'inspire de celui présenté dans un article précédent pour le cas de réactions successives [1].

5.1. Détermination du rendement faradique dans une électrode volumique traditionnelle

Nous avons déjà signalé au chapitre 3 que le potentiel de matrice Φ_1 d'un matériau très conducteur tel que le graphite peut être considéré comme constant. La différence de potentiel définie par $E = \Phi_1 - \Phi_2$ dépend alors seulement de la position de la contre-électrode et de la variation du potentiel de solution Φ_2.
Dans le développement présenté dans ce chapitre, la chute ohmique dans la matrice de l'électrode est négligée. De plus, la variation de concentration dans la direction de l'écoulement de l'électrolyte d'une valeur d'environ 3 % n'est pas prise en compte.
L'interface matrice-solution est simplement décrite par le paramètre a_e décrivant la surface effective active par unité de volume total d'électrode (solide + électrolyte). Le bilan de charge dans un élément différentiel d'électrode peut s'écrire (figure 3.3) [32]:

$$\frac{di_2}{dx} = a_e \cdot (i_{NaGL} + i_{H_2O}) \qquad (5.1)$$

où i_2 = densité de courant s'écoulant dans la phase liquide dans la direction x (A/m²)
i_{NaGL} = densité de courant de la réaction d'oxydation du gluconate de sodium (A/m²)
i_{H2O} = densité de courant pour l'oxydation de l'eau (A/m²)
a_e = surface d'électrode par unité de volume total d'électrode (solide + électrolyte) (m^{-1})

Les courants partiels d'oxydations du gluconate de sodium et de l'eau sont donnés respectivement par les équations (5.2) et (5.3).

$$i_{NaGL} = \frac{i_{lim} \cdot 2Fk_{NaGL} e^{b_{NaGL}E}}{i_{lim} + 2Fk_{NaGL} e^{b_{NaGL}E}} \qquad (5.2)$$

$$i_{H_2O} = 2Fk_{H_2O} e^{b_{H_2O}E} \qquad (5.3)$$

avec i_{lim} = courant limite d'oxydation du gluconate de sodium (A/m²)
b, k = constantes de Tafel (resp. V^{-1}, mol/s.m²) pour l'oxydation du gluconate de sodium (indice NaGL) ou de l'eau (indice H_2O)

Contrairement à la matrice de l'électrode, la solution électrolytique possède une conductivité électrique faible notée κ. Le passage du courant ionique i_2 tend alors à créer une chute de potentiel, qui peut être représentée localement par la loi d'Ohm:

$$i_2 = -\kappa \frac{d\Phi_2}{dx} \tag{5.4}$$

avec κ = conductivité électrique de l'électrolyte ($mho.m^{-1}$)

La combinaison des équations (5.1) et (5.4) conduit à l'expression générale de la variation de potentiel dans l'électrode volumique.

$$-\kappa \frac{d^2\Phi_2}{dx^2} = a_e \cdot (i_{NaGL} + i_{H_2O}) \tag{5.5}$$

La résolution de l'équation (5.5) permet d'obtenir la distribution du potentiel Φ_2 en fonction des conditions limites appliquées. Lorsque la contre-électrode est placée en aval, les conditions aux limites représentées sur la figure 5.1 s'écrivent:

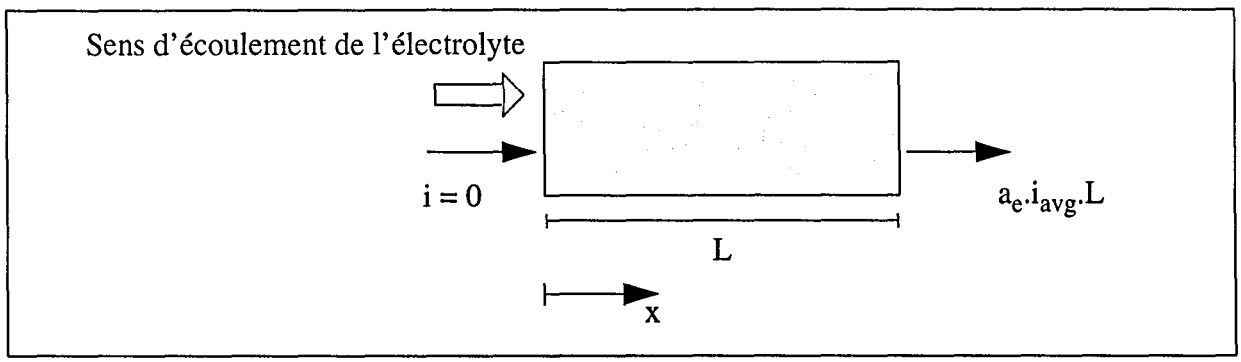


Figure 5.1: Conditions aux limites pour une électrode volumique traditionnelle. La contre-électrode est placée en aval.

$$\text{à } x = 0 \qquad \frac{d\Phi_2}{dx} = 0 \tag{5.6}$$

$$\text{à } x = L \qquad -\kappa \frac{d\Phi_2}{dx} = i_{avg} \cdot a_e \cdot L \tag{5.7}$$

avec L = longueur totale de l'électrode volumique (m)
i_{avg} = densité de courant moyenne appliquée à l'électrode volumique (A/m²)

Les équations gouvernant la distribution du potentiel et la densité de courant peuvent être résolues numériquement par une méthode de calcul de différence finie [98, 99] pour des conditions opératoires données.

5.2. Détermination du rendement faradique dans une électrode volumique sectionnée

5.2.1. Hypothèses simplificatrices

Afin de décrire le comportement de l'électrode sectionnée, des hypothèses simplificatrices doivent être faites. Nous considérons l'électrode construite comme un faisceau tubulaire continu. La présence des séparateurs en Téflon est négligée lorsque les tranches en graphite sont court-circuitées. De plus, les surfaces avant et arrière des tranches en graphite sont considérées comme électrochimiquement inactives.

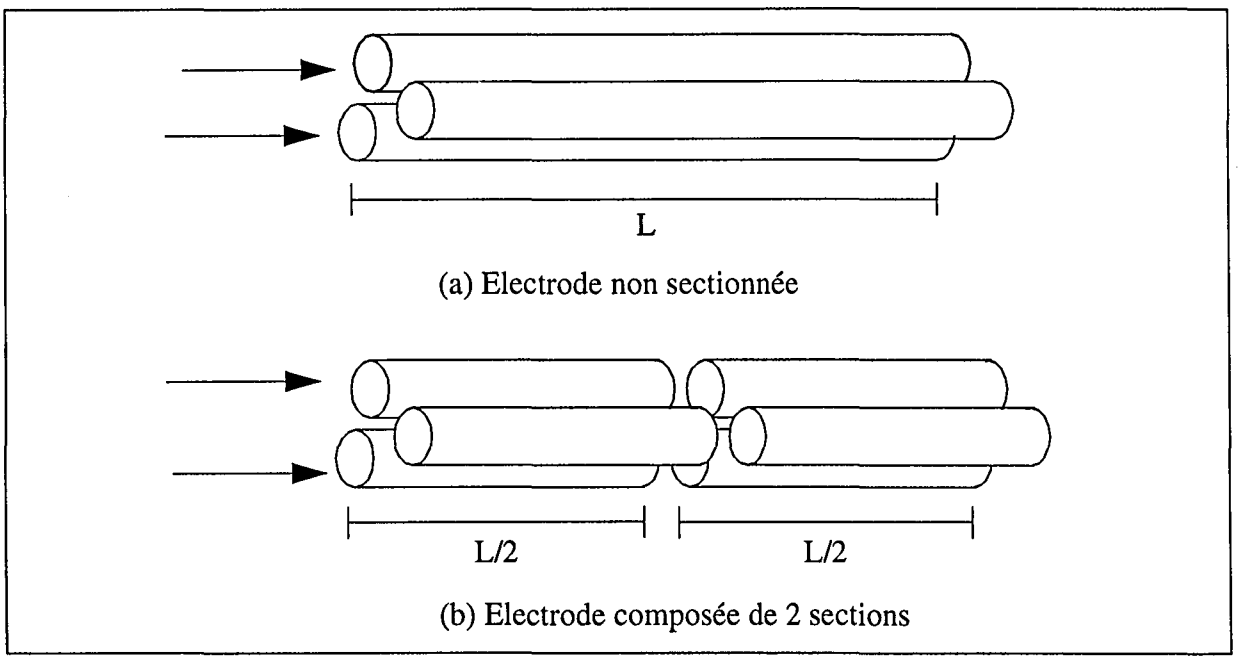


Figure 5.2: Représentation simplifiée d'une électrode non sectionnée et d'une électrode composée de deux sections.

La figure 5.2 donne une représentation schématique d'une électrode non sectionnée et d'une électrode composée de deux sections. Grâce à ces simplifications, seule la surface interne des tubes en graphite est prise en compte comme surface électrochimiquement active.

5.2.2. Cas de l'électrode sectionnée idéale

L'électrode sectionnée idéale est constituée d'une infinité de tranches fines séparées par des isolants d'épaisseur négligeable. Pour une densité de courant $i_{avg} = i_{H2O} + i_{NaGL}$ uniforme quelle que soit la position dans l'électrode, l'équation (5.5) devient:

$$-\kappa \frac{d^2\Phi_2}{dx^2} = a_e \cdot i_{avg} \tag{5.8}$$

Cette équation soumise aux conditions limites (5.6) et (5.7) s'intègre facilement pour donner le potentiel de solution Φ_2 en fonction de la position dans l'électrode.

$$\Phi_2 = -\frac{a_e \cdot i_{avg}}{\kappa} \cdot \frac{x^2}{2} \tag{5.9}$$

Dans l'équation (5.9), le potentiel de solution $\Phi_2 = 0$ est le potentiel d'une hypothétique électrode de référence située à la position x = 0. Ce choix fixe le potentiel de matrice pour une densité de courant donnée.
La densité de courant est uniforme et égale à i_{avg} dans tout le volume de l'électrode. La différence de potentiel entre la solution et la matrice est alors en tout point égale à la différence de potentiel E_{avg} régit par les équations cinétiques des deux réactions en présence.

Le potentiel de matrice Φ_1 suit donc la variation du potentiel de solution selon:

$$\Phi_1 = E_{avg} - \frac{a_e \cdot i_{avg}}{\kappa} \cdot \frac{x^2}{2} \tag{5.10}$$

En se reportant à une courbe intensité-potentiel du chapitre 2, la densité de courant i_{avg} appliquée définit la valeur de E_{avg} et ainsi le rendement faradique. Cette analyse n'est cependant valable que dans le cas limite d'un nombre infini de tranches fines et d'une distribution de courant uniforme. Le prototype construit est constitué d'un nombre fini de sections (1, 2, 5 ou 10) plus ou moins épaisses. De plus, l'uniformité de la distribution de courant dans les tranches du prototype n'est pas assurée.

5.2.3. Cas de l'électrode sectionnée réelle

Dans le cas de l'électrode construite, la même densité de courant i_{avg} est appliquée à chaque section. L'électrode est constituée d'un nombre fini n_p de sections d'épaisseur $l = L/n_p$. Le courant ionique traversant chaque section p est la somme des courants ioniques provenant des (p-1) sections précédentes.

Compte-tenu de ces remarques, l'équation (5.5) reste valable pour chaque section p, mais les conditions limites deviennent:

$$\text{à } x = \frac{p-1}{n_p}L \qquad -\kappa\frac{d\Phi_2}{dx} = \frac{p-1}{n_p} i_{avg} a_e L \tag{5.11}$$

$$\text{à } x = \frac{p}{n_p}L \qquad -\kappa\frac{d\Phi_2}{dx} = \frac{p}{n_p} i_{avg} a_e L \tag{5.12}$$

La figure 5.3 illustre les conditions limites pour la p^{ième} section d'une électrode sectionnée.

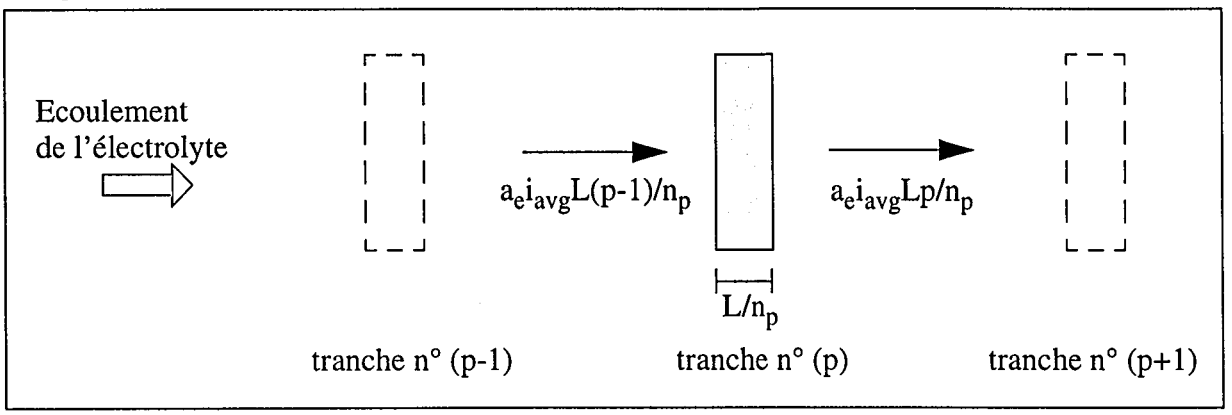


Figure 5.3: Conditions limites pour la section n° (p) d'une électrode sectionnée. La contre-électrode est située en aval.

L'équation (5.5) associée aux conditions limites (5.11) et (5.12) permet d'obtenir l'expression de la distribution du courant et du potentiel dans une électrode volumique sectionnée. Le rendement faradique local est déterminé par le rapport du courant partiel d'oxydation du gluconate de sodium sur le courant total, à une position x donnée. Le rendement global de l'électrode est l'intégrale du rendement local sur l'ensemble du volume de l'électrode.

5.3. Comportement théorique de l'électrode sectionnée construite

5.3.1. Utilisation des paramètres cinétiques mesurés sur l'électrode tournante

Le processus de résolution numérique de l'équation (5.5) nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres géométriques et cinétiques. Les paramètres géométriques sont fournis par la conception du prototype. Les paramètres cinétiques utilisés dans un premier temps sont ceux déterminés au chapitre 2 par les mesures sur une électrode tournante. Ces mesures ont montré la difficulté d'obtenir des cinétiques d'évolution de l'oxygène reproductibles.

La résolution numérique de l'équation (5.5) est, par conséquent, faite en utilisant les paramètres cinétiques mesurés sur les deux embouts (A et B) sélectionnés dans le chapitre2.

Le tableau 5.1 regroupe les constantes nécessaires au calcul de la distribution de potentiel et de courant dans les différentes configurations d'électrode sectionnée.

Constante	Définition	Valeur
κ	conductivité de l'électrolyte	5,93 $mho.m^{-1}$
a_e	surface d'électrode par unité de volume total	2831 m^{-1}
c_0	concentration initiale en gluconate de sodium	10 $mol.m^{-3}$
i_{avg}	densité de courant appliquée	1 à 20 $A.m^{-2}$
L	longueur totale de l'électrode	5 10^{-2} m
k_m	coefficient de transport de matière	9,86 10^{-6} $m.s^{-1}$
k_{NaGL}	constante de Tafel pour l'oxydation du gluconate de sodium	3,86 10^{-9} $mol/s.m^2$
b_{NaGL}	coefficient de Tafel pour l'oxydation du gluconate de sodium	12 V^{-1}
k_{H2O}	constante de Tafel pour l'oxygène sur l'embout A (B)	3,67 (0,0578) 10^{-8} $mol/s.m^2$
b_{H2O}	coefficient de Tafel pour l'oxygène sur l'embout A (B)	9 (13) V^{-1}
n_p	nombre de tranche dans l'électrode sectionnée	1, 2, 5 ou 10

Tableau 5.1: Constantes utilisées pour la résolution de l'équation (5.5).

Le coefficient de transport de matière utilisé correspond à celui calculé dans le prototype lorsque le profil de vitesse parabolique est établi (paragraphe 3.4.2). La conductivité électrique de l'électrolyte ne tient pas compte d'une correction due à la nature de l'électrode qu'il traverse.

La figure 5.4 représente le rendement faradique obtenu par calcul pour les coefficients cinétiques déterminés sur l'embout A en fonction de la configuration d'électrode. L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est correct pour les valeurs élevées de densités de courant (10 et 20 A/m^2). Plus la densité de courant appliquée est faible et plus cet accord diminue. Pour les expériences menées à 1 A/m^2, le profil théorique du rendement faradique en fonction de la configuration diffère du profil expérimental. En effet, le rendement faradique théorique décroît légèrement lorsque la configuration de l'électrode sectionnée passe de 1 à 10.

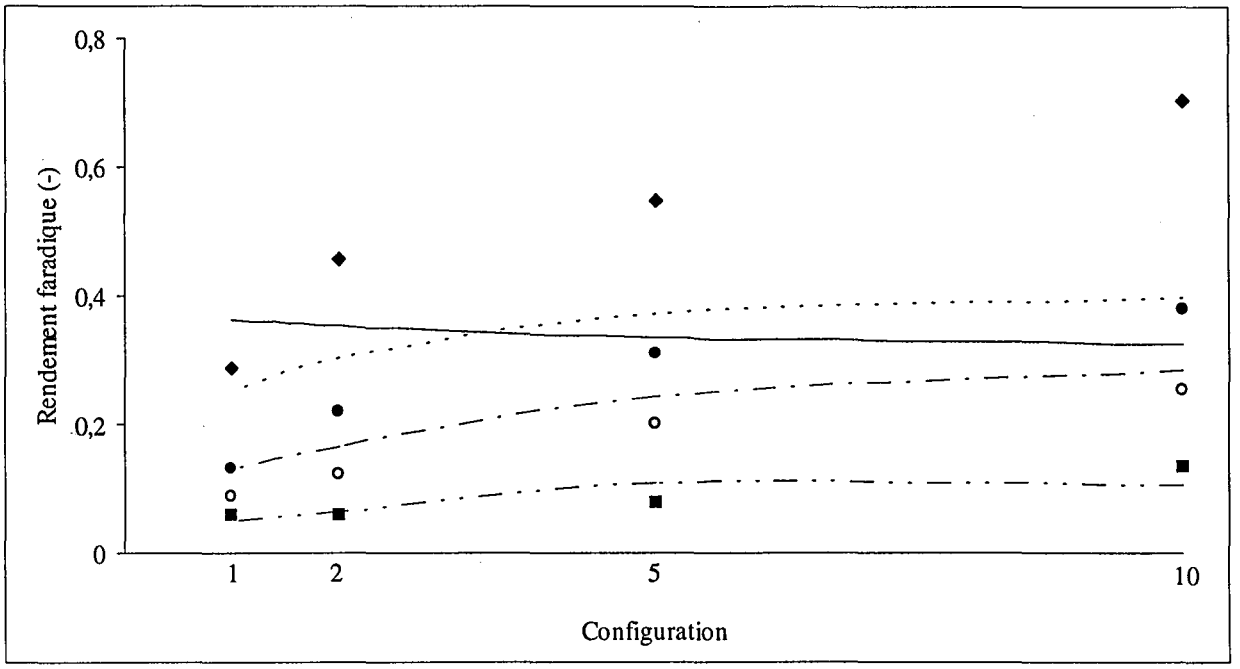


Figure 5.4: Comparaison des résultats expérimentaux (◆ 1 A/m², ● 5 A/m², ○ 10 A/m², ■ 20 A/m²) et théoriques (——— 1 A/m², - - - - 5 A/m², – - –10 A/m², —·-·—20 A/m²) pour les paramètres cinétiques déterminés sur l'embout en graphite A.

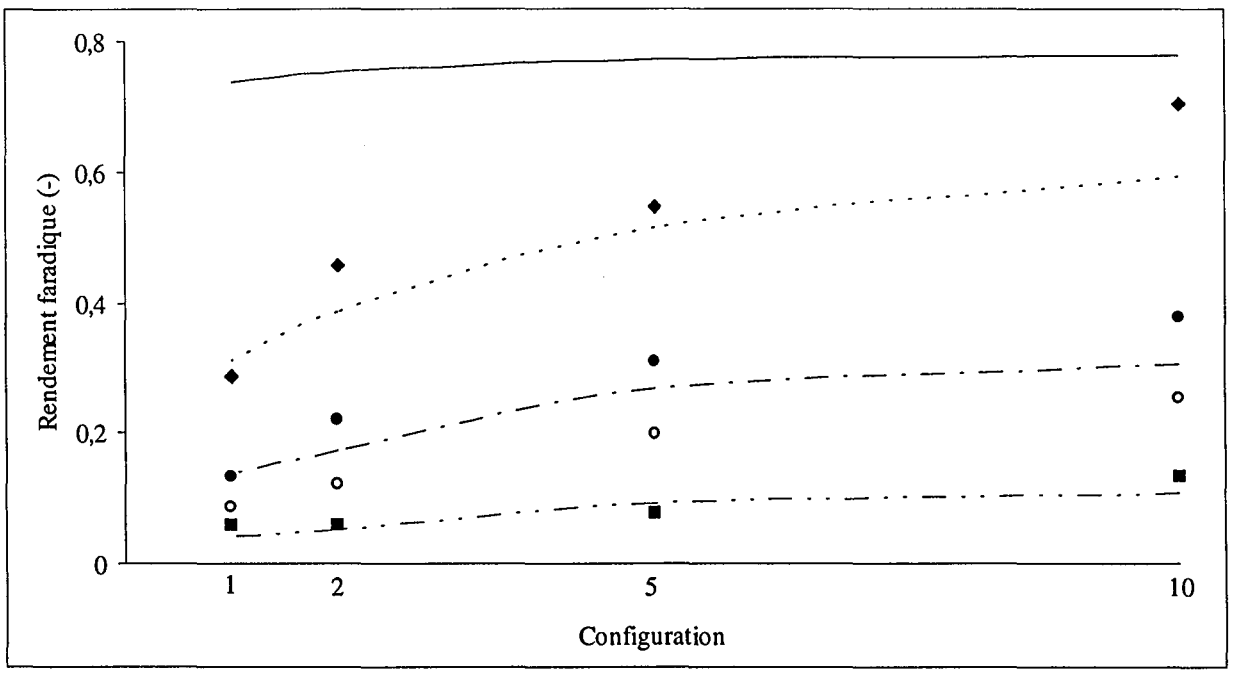


Figure 5.5: Comparaison des résultats expérimentaux (◆ 1 A/m², ● 5 A/m², ○ 10 A/m², ■ 20 A/m²) et théoriques (——— 1 A/m², - - - - 5 A/m², – - –10 A/m², —·-·—20 A/m²) pour les paramètres cinétiques détermines sur l'embout en graphite B.

La résolution numérique de l'équation (5.5) a ensuite été faite en utilisant les paramètres cinétiques déterminés sur l'embout d'électrode tournante B. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux sur la figure 5.5. Une fois encore, nous constatons un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux pour les fortes densités de courant. Cependant, pour les densités de courant de 5 et 1 A/m², les valeurs théoriques ne représentent plus les mesures expérimentales. L'allure des variations des rendements faradiques est malgré tout cohérente avec les mesures expérimentales.

Pour de fortes densités de courant, l'oxydation du gluconate de sodium est limitée par le transport de matière. La connaissance de la cinétique de l'oxydation de l'eau n'est pas nécessaire pour obtenir un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques. Cet accord dépend surtout de la valeur du coefficient de transport k_m.

Pour les faibles densités de courant, la mauvaise corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques résulte d'une mauvaise représentation cinétique des deux réactions en compétition. Ni les paramètres déterminés sur l'embout A ou sur l'embout B ne donnent satisfaction.
Nous avons donc cherché des paramètres cinétiques capables de représenter correctement l'ensemble des résultats obtenus dans le prototype.

5.3.2. Détermination de nouveaux paramètres cinétiques

La résolution numérique permet d'obtenir un ensemble de paramètres cinétiques capables de faire correspondre les valeurs expérimentales et théoriques. Les valeurs physico-chimiques et géométriques du modèle ont été maintenues constantes. Les paramètres modifiés pour fitter les courbes expérimentales sont regroupés dans le tableau 5.2.

constantes	valeurs	unité
k_m	3.10^{-6}	$cm.s^{-1}$
k_{NaGL}	$1,3\ 10^{-8}$	$mol/s.m^2$
b_{NaGL}	7,88	V^{-1}
k_{H2O}	$5,57\ 10^{-11}$	$mol/s.m^2$
b_{H2O}	13,46	V^{-1}

Tableau 5.2: Constantes cinétiques permettant l'accord des valeurs théoriques et expérimentales des rendements faradiques en fonction de la configuration.

La figure 5.6 représente les rendements faradiques expérimentaux et théoriques obtenus avec les paramètres regroupés dans le tableau 5.2.

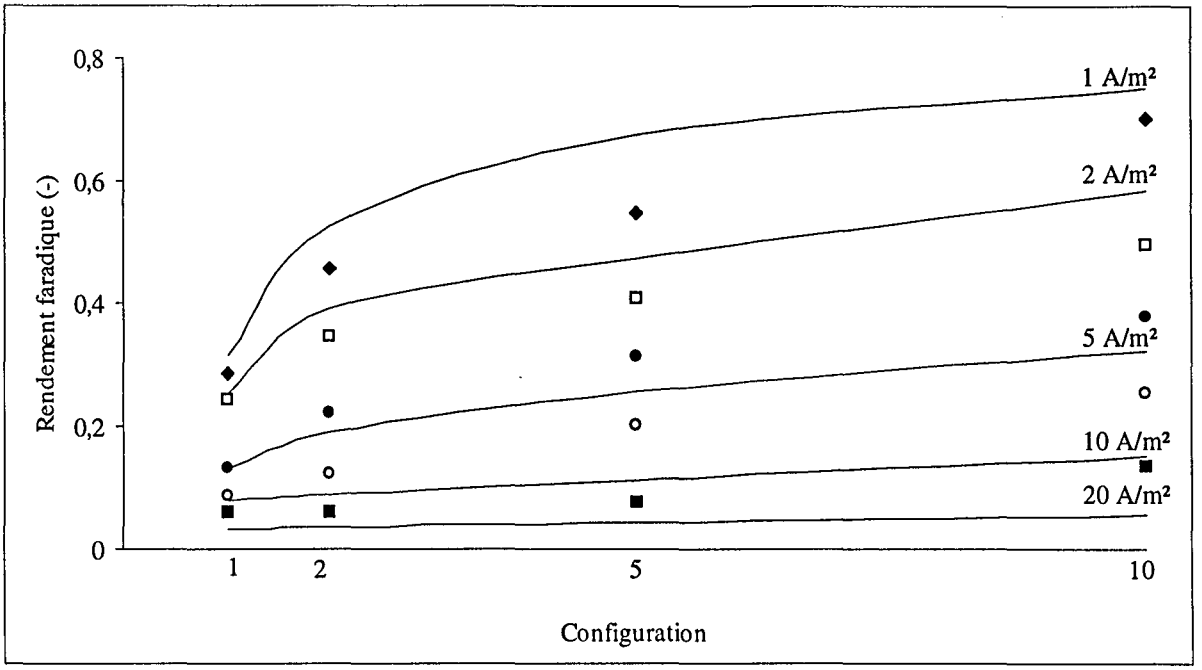


Figure 5.6: Comparaison des rendements faradiques théoriques (traits) et expérimentaux (◆: 1 A/m²; □: 2 A/m²; ●: 5 A/m²; ○: 10 A/m²; ■: 20 A/m²) pour différentes densités de courant.

Les résultats théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux pour toutes les densités de courant utilisées.

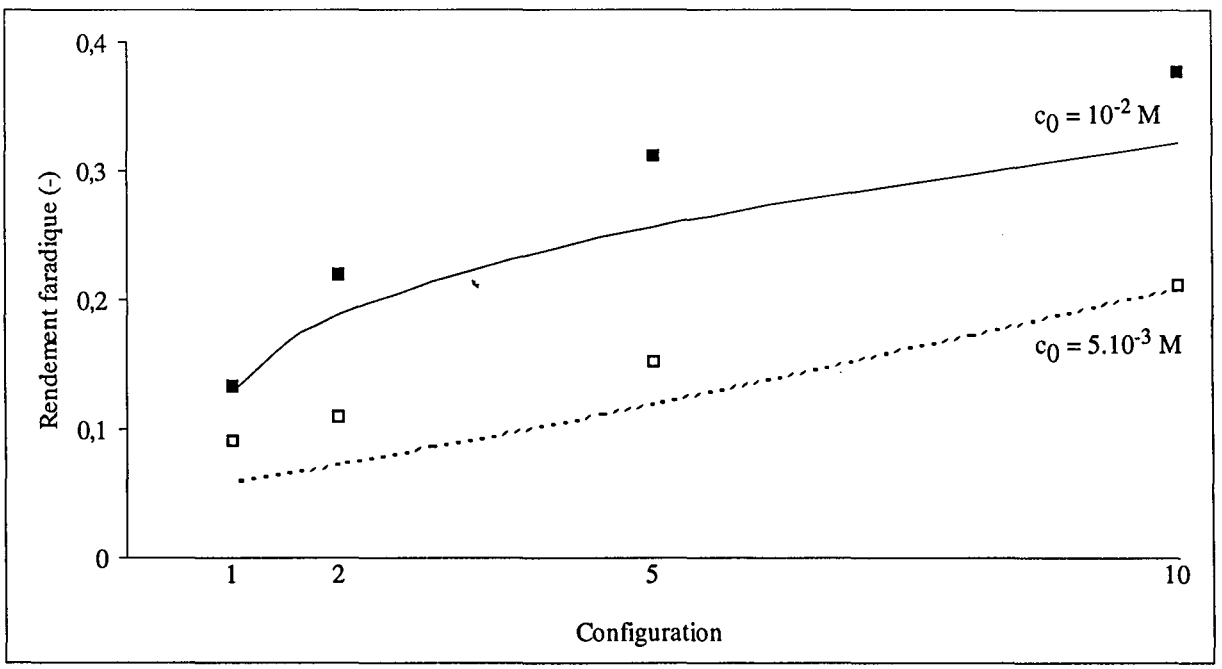


Figure 5.7: Comparaison en fonction de la configuration des rendements faradiques théoriques (traits) et expérimentaux (symboles) pour différentes concentrations initiales en gluconate de sodium (□: 5.10^{-3} M; ■: 10^{-2} M). Les oxydations sont faites à une densité de courant de 5 A/m².

Cet accord est également valable pour les oxydations effectuées à une concentration initiale de 5.10^{-3} M en gluconate de sodium comme le prouve la figure 5.7.
L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques ne peut être amélioré compte tenu de la simplicité du modèle. Cependant, une estimation correcte des rendements faradiques est obtenue quelle que soit les conditions expérimentales utilisées.

5.3.3. Etude théorique de la nouvelle cinétique

Les paramètres cinétiques représentant au mieux le comportement expérimental de l'électrode sectionnée ont été déterminés grâce à la résolution numérique de l'équation (5.5). Il est important de vérifier, a postériori, si ces paramètres correspondent à une cinétique réaliste. Les courbes intensité-potentiel obtenues grâce aux équations cinétiques (5.2) et (5.3) et aux paramètres cinétiques du tableau 5.2 sont regroupées sur la figure 5.8.

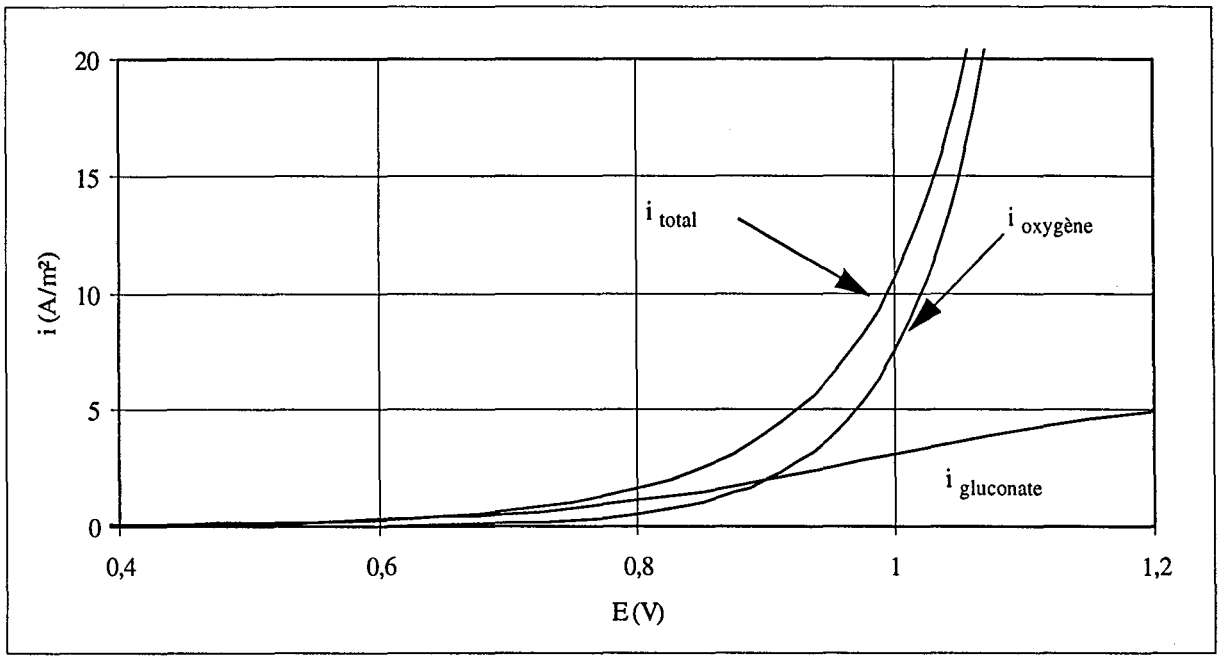


Figure 5.8: Courbes intensité-potentiel obtenues à partir des équations cinétiques de l'oxydation du gluconate de sodium et de l'eau avec les paramètres regroupés dans le tableau 5.2.

L'allure des voltamogrammes théoriques correspond à celle des courbes intensité - potentiel mesurées sur une électrode tournante et présentées dans le chapitre 2. La valeur du courant limite est plus faible car le coefficient de transport de matière dans le prototype est inférieur à celui d'un système à électrode tournante. Les coefficients de Tafel sont différents de ceux des cinétiques mesurées sur les embouts A et B. Cette modification provient certainement d'un état de surface différent dans le prototype par rapport à celui d'un embout d'électrode tournante.
Nous pouvons cependant conclure, au vu de la courbe 5.8, que les paramètres déterminés par le calcul sont réalistes et peuvent parfaitement représenter une cinétique opérant dans le prototype.

5.4. Influence des paramètres de modélisation

5.4.1. Rendement faradique sur une électrode plane

La variation du rendement faradique en fonction de la densité de courant appliquée est caractéristique de la cinétique des réactions en présence. Cette variation mesurée dans une électrode tubulaire doit également exister sur une électrode plane.

Pour une électrode plane, le rendement faradique s'écrit comme le rapport entre le courant d'oxydation du gluconate de sodium i_{NaGL} sur le courant total $i_{NaGL} + i_{H2O}$. Les expressions des courants d'oxydation partiels i_{NaGL} et i_{H2O} sont données respectivement par les équations (5.2) et (5.3).

La figure 5.9 représente les rendements faradiques sur une électrode plane en fonction du courant d'oxydation total pour les trois cinétiques étudiées.

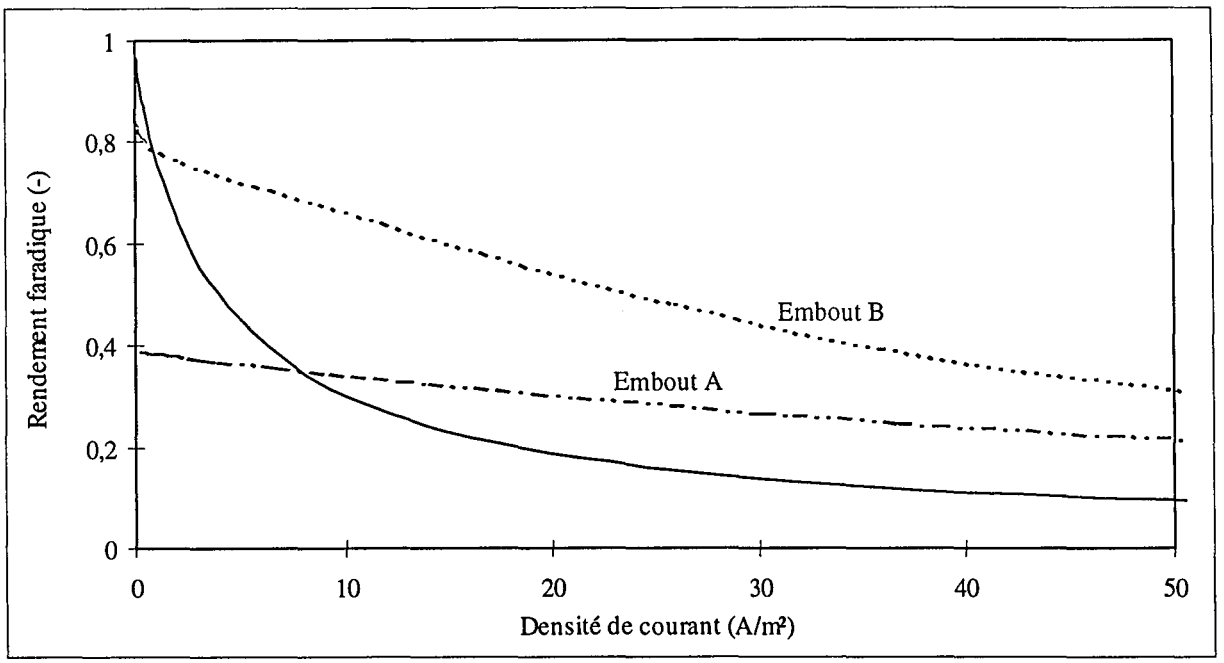


Figure 5.9: Rendement faradique en fonction de la densité de courant appliquée sur une électrode plane pour les paramètres cinétiques de l'embout A (– – – —), de l'embout B (– – – –) et ceux déterminés par le calcul (———).

Le coefficient de transport de matière ainsi que les paramètres décrivant l'oxydation de l'acide gluconique sont identiques sur les embouts A et B. Cependant, les profils de rendement faradique sont très différents. Ils restent malgré tout relativement plats dans la gamme de densités de courant appliquée qui s'étend de 1 à 20 A/m².

La modification des paramètres cinétiques de l'oxydation de l'eau, ainsi que du coefficient de transport de matière permet d'obtenir un profil plus abrupt. Le modèle est particulièrement sensible vis-à-vis du coefficient de transport de matière mais surtout vis-à-vis des paramètres cinétiques.

5.4.2. Influence du coefficient de transport de matière

La figure 5.9 prouve que les paramètres de Tafel ont une très forte influence sur la variation du rendement faradique. Il faut également tenir compte de l'influence du coefficient de transport de matière.
La figure 5.10 représente la variation théorique des rendements faradiques en fonction du coefficient de transport de matière, pour des oxydations à 1 A/m² dans les configurations 1 et 10.

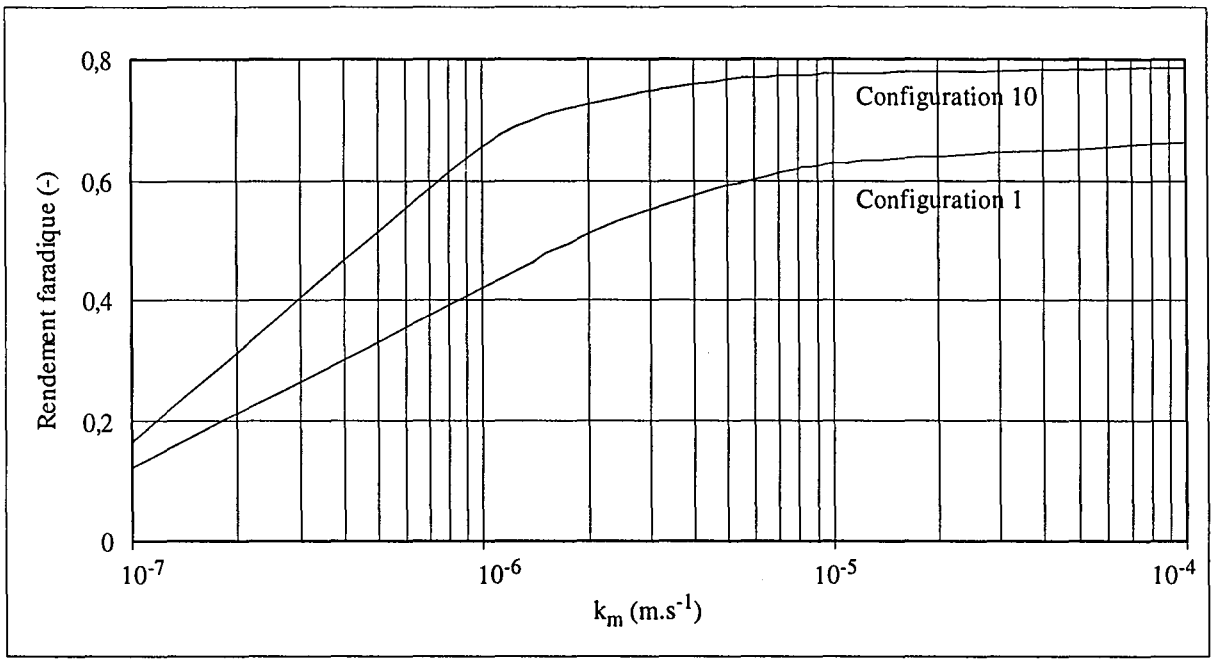


Figure 5.10: Variation théorique du rendement faradique en fonction du coefficient de transport de matière pour des oxydations à 1 A/m² dans les configurations 1 et 10.

Sur une large gamme, le coefficient de transport de matière k_m a une influence non négligeable. Cependant, celle-ci reste faible dans la gamme [3.10^{-6} - 9.10^{-6}] $m.s^{-1}$.
Cet intervalle correspond aux coefficients de transport de matière les plus fréquemment rencontrés [32], mais également à celui dans lequel se trouve les coefficients de transport utilisés au cours de cette étude.
La modification des paramètres cinétiques de l'oxydation du gluconate de sodium et de l'eau influe très fortement sur la résolution numérique de l'équation (5.5). La sensibilité du modèle vis-à-vis de ces quatre paramètres augmente la difficulté d'obtenir une reproduction parfaite des résultats expérimentaux.

5.5. Distribution théorique de potentiel et de courant dans l'électrode sectionnée

La cinétique représentant le plus justement les résultats expérimentaux étant déterminée, il est maintenant possible de calculer les distributions de potentiel et de courant pour les configurations d'électrode sectionnée. La distribution de courant dans l'électrode sectionnée est influencée par le transfert de charge se produisant dans chaque section, mais aussi par le passage du courant dans les sections ultérieures pour atteindre la contre-électrode. Pour cette raison, la distribution de courant est non-uniforme dans les sections proches de la contre-électrode. Elle s'uniformise dans les sections éloignées de la contre-électrode.

5.5.1. Distribution de potentiel

La figure 5.11 représente une comparaison des potentiels de solution Φ_2 pour les configurations 1, 5 et 10 de l'électrode sectionnée à une densité de courant de 5 A/m². La variable x ne prend pas en compte les épaisseurs des isolants électriques en Téflon.

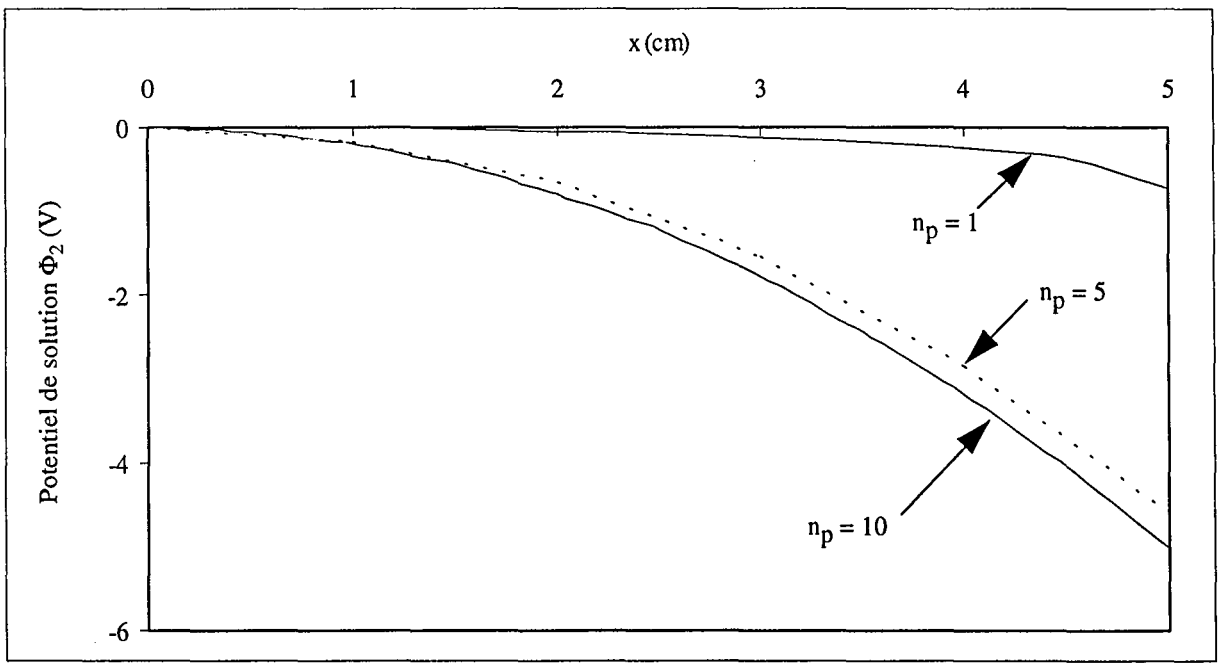


Figure 5.11: Comparaison de la distribution théorique de potentiel de solution Φ_2 pour les configurations 1, 5 et 10 de l'électrode sectionnée à une densité de courant de 5 A/m².

L'électrolyte dans les pores constituant une phase continue, le potentiel Φ_2 va être continu mais non constant sur l'ensemble de l'électrode. La pénétration du courant dans l'électrode sectionnée donne lieu à des chutes de potentiels de solution de plus en plus importantes lorsque l'on se rapproche de la contre-électrode.

Nous constatons également que la différence de potenteil de solution entre la tranche 1 et la tranche 10 augmente lorsque le nombre de sections constituant l'électrode augmente.

Pour la même densité de courant, le potentiel de matrice Φ_1 varie également comme le prouve la figure 5.12. Le potentiel de matrice, considéré comme constant dans le graphite, ne varie pas de façon continue avec la position si le nombre de sections est limité puisque les tranches sont isolées électriquement les unes des autres.

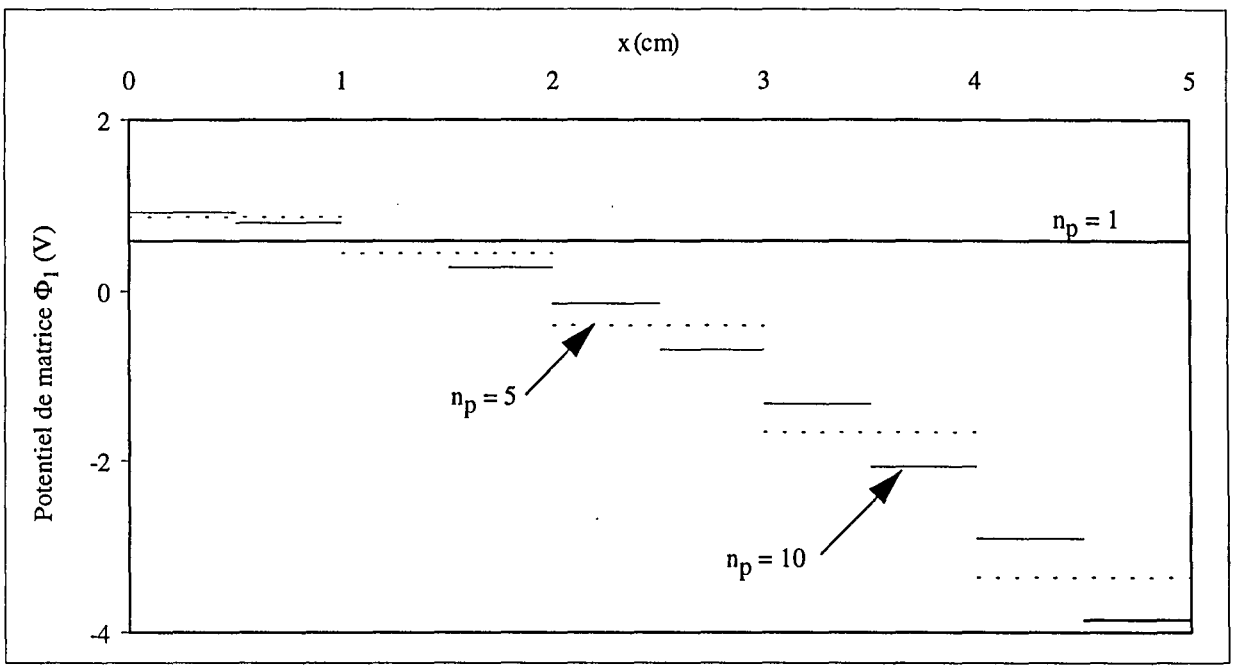


Figure 5.12: Comparaison de la distribution théorique de potentiel de matrice Φ_1 pour les configurations 1, 5 et 10 de l'électrode sectionnée à une densité de courant de 5 A/m².

La variation en palier du potentiel de matrice en fonction de la position conduit à une variation très discontinue de la différence de potentiel $E(x) = \Phi_1 - \Phi_2$ comme le prouve la figure 5.13.

Les non-uniformités de différence de potentiel sont très importantes surtout pour les sections les plus proches de la contre-électrode. La variation de différence de potentiel ($\Phi_1 - \Phi_2$) est plus grande dans la dernière section de la configuration 10 que sur l'ensemble de l'électrode pour la configuration 1. Les chutes de potentiel sont dues aux chutes ohmiques causées par le passage d'un fort courant au travers de la section. Pour les sections éloignées de la contre-électrode, la situation est inversée car les densités de courant les traversant sont plus faibles.

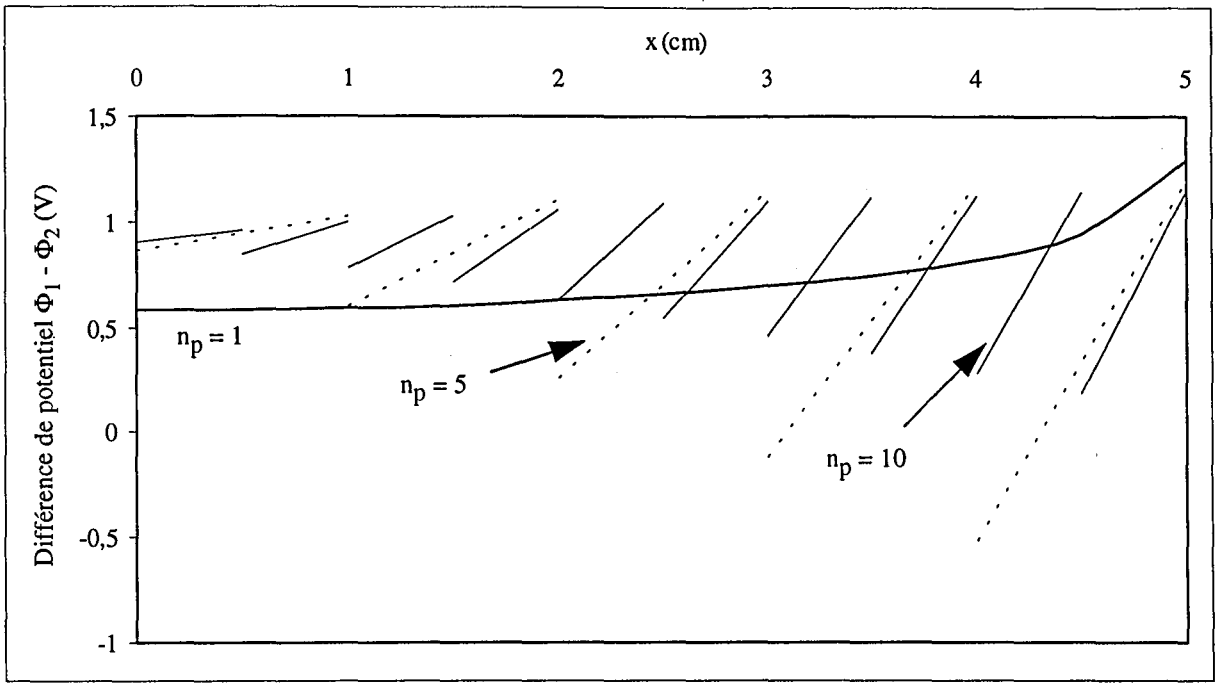


Figure 5.13: Comparaison de la distribution théorique de la différence de potentiel Φ_1-Φ_2 pour les configurations 1, 5 et 10 de l'électrode sectionnée à une densité de courant de 5 A/m².

5.5.2. Distribution de courant

La variation de la différence de potentiel dans l'électrode sectionnée a des conséquences importantes sur la distribution de courant comme le montre la figure 5.14.

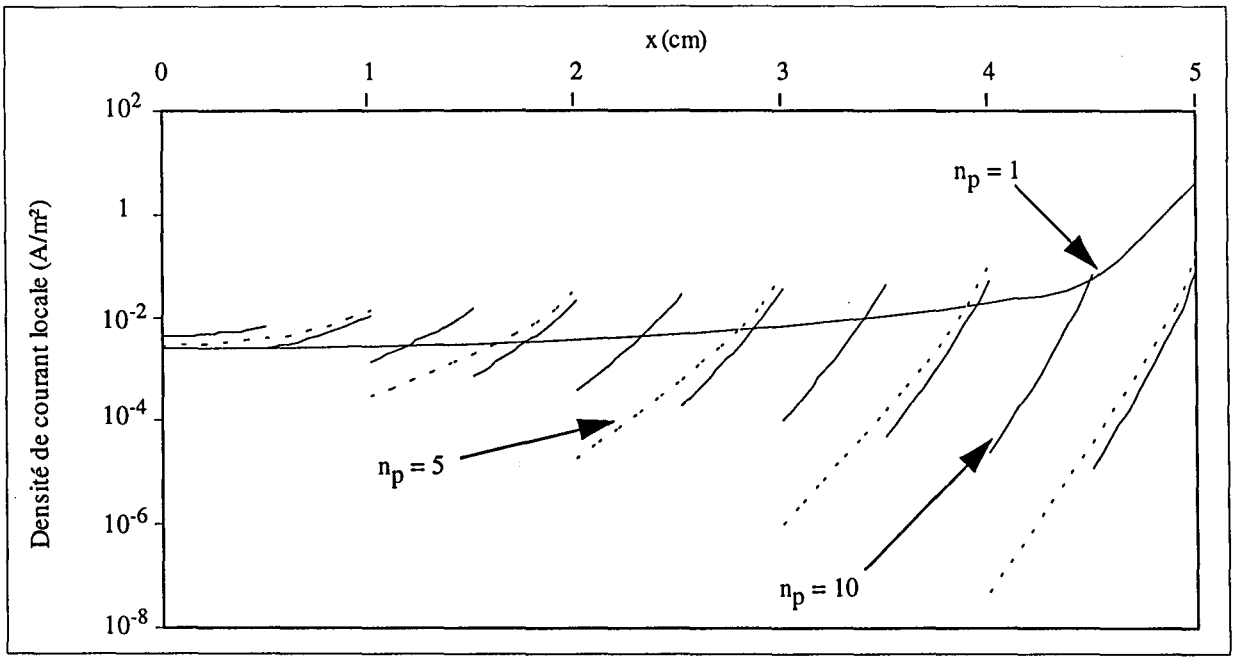


Figure 5.14: Comparaison de la distribution locale de la densité de courant pour les configurations 1, 5 et 10 de l'électrode sectionnée à une densité de courant moyenne de 5A/m².

La grande variation des courants locaux dans les sections de l'électrode sectionnée est due à la dépendance exponentielle des expressions de Tafel. L'uniformité des courants dans les sections n'est pas établie même pour la configuration 10. Cette variation des courants s'amenuise lorsque l'épaisseur des sections diminue, pour fournir une distribution uniforme pour une électrode constituée d'une infinité de sections isolées [1].

5.6. Détermination de la configuration d'électrode sectionnée "idéale"

Le processus de calcul permet d'obtenir une bonne correspondance entre les performances expérimentales et théoriques de l'électrode sectionnée. Il est alors envisageable d'extrapoler le nombre de sections dans l'électrode volumique de 5 cm de long et de déterminer la configuration d'électrode apportant la meilleure amélioration des performances.

5.6.1. Variation du rendement faradique

La figure 5.15 représente l'évolution théorique des rendements faradiques en fonction du nombre de sections dans une électrode volumique pour différentes densités de courants.

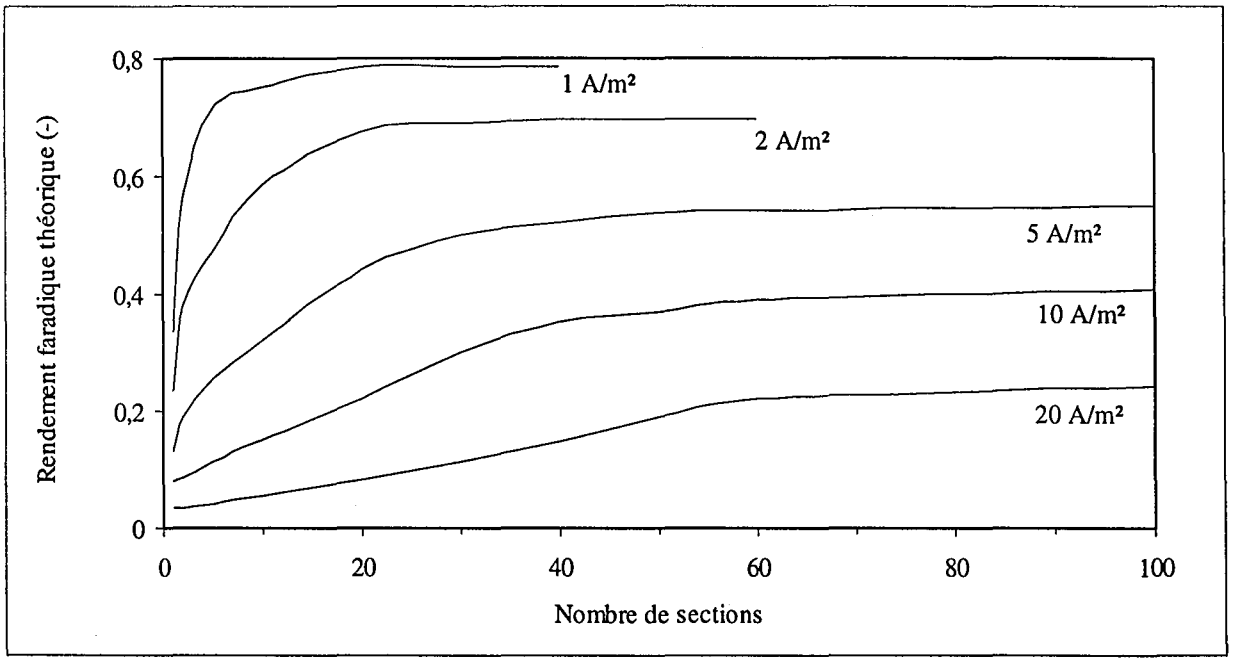


Figure 5.15: Evolution théorique du rendement faradique en fonction du nombre de sections dans une électrode de 5 cm de long pour différentes densités de courant.

Les profils des rendements faradiques en fonction du nombre de sections sont identiques pour toutes les densités de courant appliquées. Les rendements faradiques atteignent un palier, pour n'importe quelle densité de courant, lorsque la configuration comporte 50 sections. La configuration "idéale" d'une électrode volumique de 5 cm de long, utilisée pour l'oxydation du gluconate de sodium, est donc 50 sections. L'épaisseur des tranches en graphite est alors de 1 mm.

L'amélioration des performances entre l'électrode traditionnelle (configuration $n_p = 1$) et la configuration $n_p = 50$ atteint, dans ces conditions, un facteur 6 pour les densités de courant élevées (20 A/m²).

5.6.2. Distribution du courant

La variation du rendement en fonction du nombre de sections dans une électrode volumique sectionnée est due à une modification des distributions de courant et de potentiels. Ces distributions s'uniformisent au fur et à mesure que le nombre de sections augmente. La figure 5.16 représente la distribution des courants locaux interfaciaux pour des configurations possédant de plus en plus de sections à une densité de courant moyenne de 5 A/m². Une électrode sectionnée dans la configuration $n_p = 100$ sous ces conditions possède une distribution de courant pratiquement uniforme.

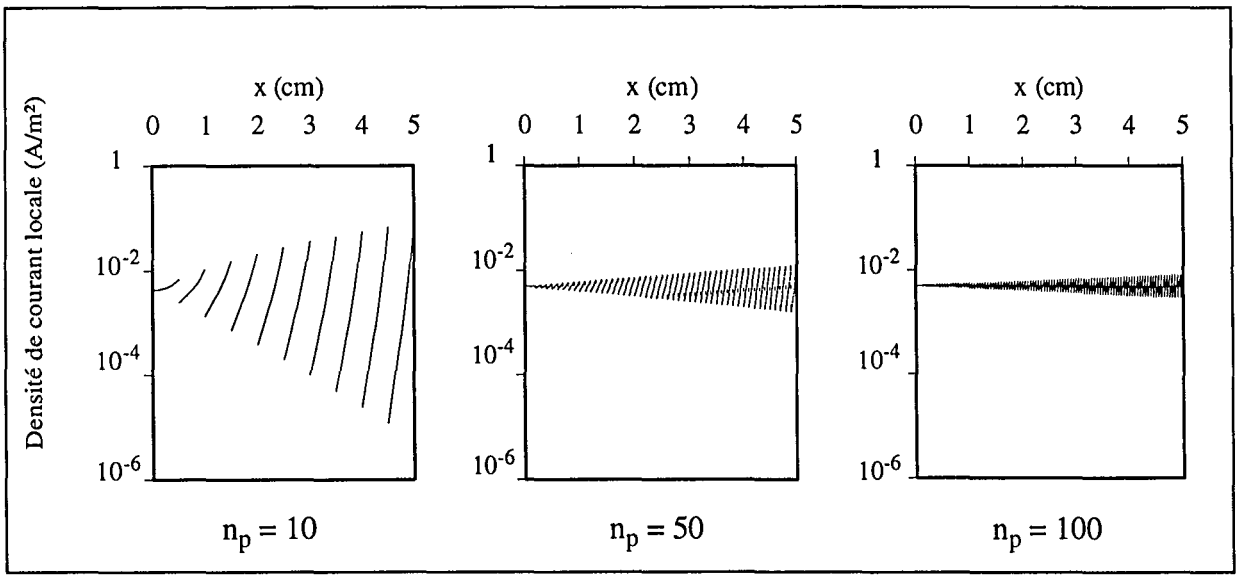


Figure 5.16: Comparaison des distributions de courant pour des configurations d'électrode sectionnée à 10, 50 et 100 sections pour une densité de courant moyenne de 5 A/m².

Dans le cas de l'électrode sectionnée "idéale" pour l'oxydation du gluconate de sodium constituée de 50 sections, la distribution de courant peut également être considérée comme pratiquement uniforme.

5.7. Conclusions

La représentation de l'électrode sectionnée par des faisceaux tubulaires séparés par des isolants d'épaisseur négligeable permet d'obtenir les équations régissant les distributions de courant et de potentiel. Une résolution numérique par une méthode des différences finies détermine les paramètres cinétiques correspondant à l'évolution expérimentale du rendement faradique en

fonction du nombre de sections. La distribution de la différence de potentiel Φ_1-Φ_2 ainsi que celle du courant interfacial dans les sections montre que l'électrode sectionnée est plus uniforme en moyenne que l'électrode volumique traditionnelle. Cependant, les non-uniformités locales sont très importantes particulièrement dans la section la plus proche de la contre-électrode.
La résolution numérique permet également d'extrapoler le nombre de sections dans une électrode d'une longueur totale de 5 cm afin d'obtenir la configuration optimale. Celle-ci correspond, pour l'oxydation du gluconate de sodium étudié ici, à un nombre de sections minimales de 50. Les tranches en graphites à construire auraient alors une épaisseur d'un millimètre, ce qui n'est pas réalisable par la technologie employée lors de ces recherches mais certainement faisable par d'autres technologies (microfabrication, mousse de graphite...). Les performances en terme de rendement faradique seraient, dans cette configuration, multipliées par un facteur 2 à 6 en fonction de la densité de courant moyenne employée.

5.8. Références bibliographiques

[1]: M. Matlosz; *J. Electrochem. Soc.;* 142 (6); **1995**; 1915.
[32]: F. Coeuret; A. Storck; *Eléments de Génie Electrochimique*; Collection Technique et Documentation; Lavoisier; **1993**.
[98]: J. Newman; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*; 7; **1968**; 514
[99]: M. Matlosz; J. Newman; *Computers Chem. Eng.*; 11; **1987**; 45

Perspectives de développement

et

Conclusion générale

Perspectives de développement et Conclusion générale

1. Développement du procédé à électrode sectionnée **111**

1.1. Investissement nécessaire à la construction d'une unité pilote idéale 111

1.2. Perspectives de développement 112

2. Conclusion générale **114**

3. Références bibliographiques **115**

Perspectives de développement et Conclusion générale

1. Développement du procédé à électrode sectionnée

La modélisation présentée dans le chapitre 5 permet de déterminer que l'électrode sectionnée "idéale" pour l'oxydation du gluconate de sodium est une électrode volumique de 5 cm de long composée de 50 sections chacune d'un millimètre d'épaisseur. La technologie employée lors de cette étude n'est pas utilisable pour construire un tel prototype. Cependant, l'utilisation de mousses de graphite ou de matériaux chargés, ainsi que les techniques de micro-fabrication peuvent permettre la construction d'une électrode sectionnée composée de 50 sections.

1.1. Investissement nécessaire à la construction d'une unité pilote idéale pour l'oxydation du gluconate de sodium

Une électrode sectionnée comportant 50 sections pourrait ressembler à un électrolyseur du type filtre-presse. La morphologie de ce type d'électrolyseur constitué de cathodes et d'anodes alternées, séparées par des membranes correspond à celle d'un électrolyseur sectionnée.

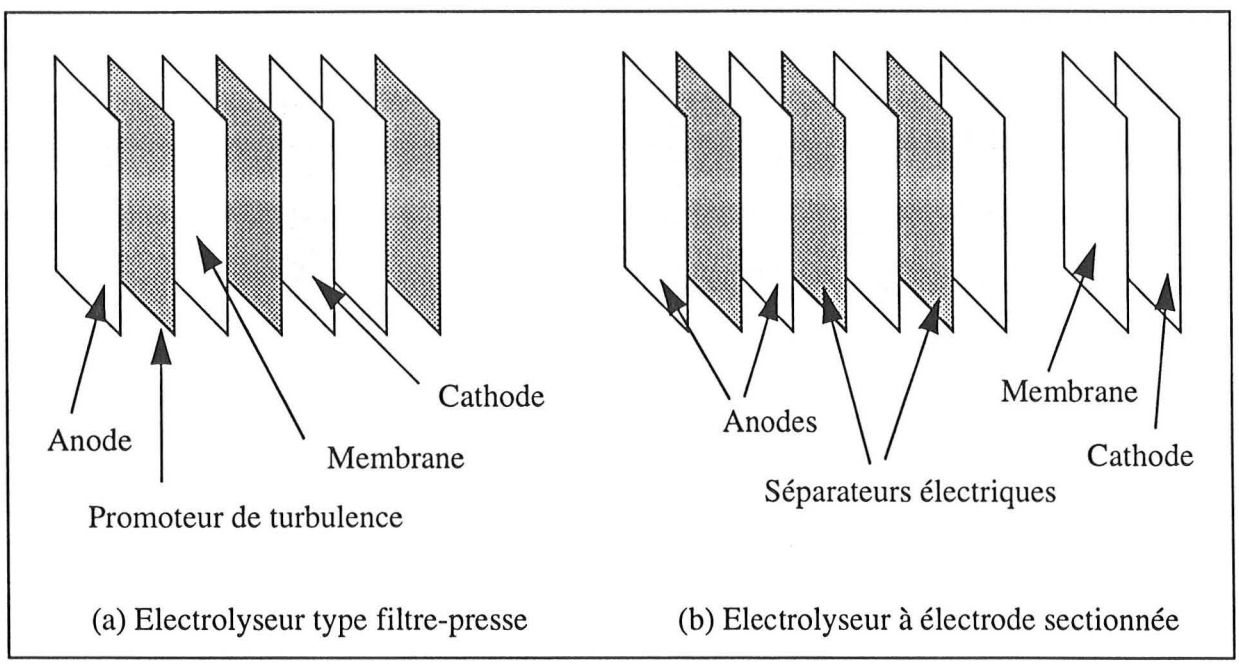


Figure 1: Représentation schématique d'un électrolyseur de type filtre-presse (figure a) et d'un électrolyseur à électrode sectionnée (figure b).

La figure 1 représente une vue schématique d'un électrolyseur de type filtre-presse et d'un électrolyseur à électrode sectionnée. Les deux réacteurs possèdent la même structure, à savoir, une succession de cadres porteurs d'électrode, de promoteurs de turbulence ou de membranes.

Les promoteurs de turbulence des filtre-presse sont en général des grilles en plastique qui peuvent parfaitement jouer le rôle de séparateurs électriques dans l'électrode sectionnée. Pour un même nombre d'anodes, l'électrolyseur à électrode sectionnée comporte moins de cadres. En effet, la présence de membrane entre les cadres n'est plus nécessaire. Une seule membrane, située après l'électrode de travail, permet de séparer les compartiments anodique et cathodique. Une contre-électrode unique est utilisée dans un montage sectionné. La disparition des membranes internes crée une économie substantielle, puisque leur durée de vie est limitée et leur remplacement fréquent.

La distribution hydraulique est également plus simple pour un électrolyseur à électrode sectionnée puisque la circulation de l'électrolyte peut se faire dans une configuration de type perpendiculaire. Cependant, la mise en oeuvre d'une électrode sectionnée nécessite une alimentation électrique distribuée ainsi qu'une connectique plus complexe qu'un réacteur de type filtre-presse. La connectique appropriée pour des sections de 1 mm d'épaisseur nécessite l'emploi de techniques de micro-fabrication. Cette difficulté de fabrication entraîne des coûts supplémentaires.

Les alimentations électriques constituent le budget le plus important de l'électrode sectionnée. La mise en oeuvre d'une électrode en configuration 50 nécessite la réalisation de 50 alimentations électriques isolées et indépendantes. La société VERELEC (Verdun, France) spécialisée dans la fabrication de cartes électroniques chiffre la réalisation des 50 alimentations électriques à 600 francs par pièce. Ce chiffre est cependant à revoir à la baisse car notre conception des cartes électroniques n'a pas pris en compte de facteur économique.

1.2. Perspectives de développement

Bien qu'elles soient moins attractives en terme de consommation électrique que les traditionnelles configurations d'électrodes volumiques, les électrodes sectionnées offrent des possibilités intéressantes pour le développement de nouveaux procédés d'électro-synthèse.
Par exemple, de récentes recherches ont été menées sur la synthèse de l'acétaldéhyde par électro-oxydation de l'éthanol [100]. Cette réaction se fait principalement sur un catalyseur en platine avec une sélectivité supérieure à 98 % par rapport à l'acide acétique et au dioxyde de carbone. Le passage au pilote industriel est freiné par une désactivation du catalyseur due à l'adsorption d'intermédiaires indésirables, notamment du monoxyde de carbone. Un phénomène similaire d'empoisonnement du catalyseur se produit lors de l'oxydation électrocatalytique de l'acide dehydro-ascorbique [101]. Ce type de désactivation est très courant en électrosynthèse, mais ces difficultés sont contournables par l'application d'un courant pulsé.

Le processus, représenté sur la figure 2, 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. En reproduisant cette séquence toutes les 10 secondes, des oxydations préparatives ont été faites sur des électrodes planes en laboratoire [101, 102].

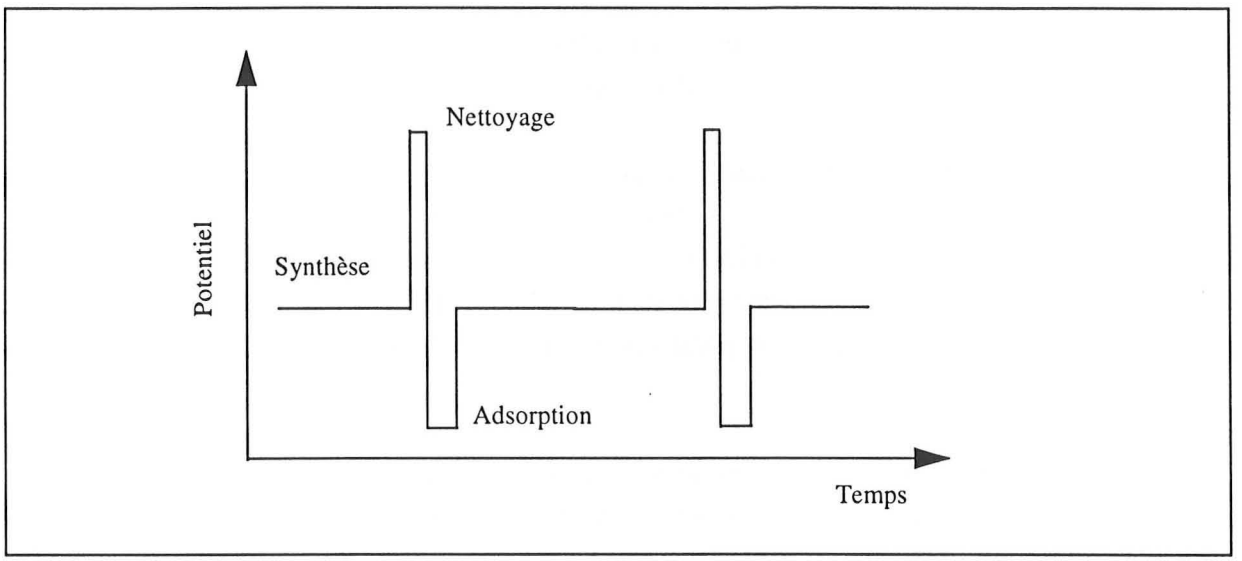


Figure 2: Séquence de potentiels incluant une étape de nettoyage et une étape de régénération pour l'oxydation de l'acétaldéhyde selon [101, 102].

Les difficultés pour transcrire ce procédé à l'échelle industrielle sont considérables. Les opérations de "nettoyage" ou "d'adsorption" dans une électrode volumique traditionnelle sont limitées par la distribution du courant dans le volume de l'électrode. Seule la partie faisant face à la contre-électrode subira, dans ce cas, le traitement souhaité.

L'électrode sectionnée offre la possibilité d'appliquer un tel procédé. Il est en effet envisageable d'imposer, outre le courant nécessaire à la réalisation de la réaction, un échelon de courant successivement à chaque section. Ainsi, la régénération du catalyseur est assurée sur la totalité de l'électrode de façon semi-continue. L'amélioration des performances pour une électrode dans une telle configuration compense les frais d'investissement ainsi que les coûts d'énergie électriques supplémentaires.
Les électrodes microsegmentées permettent d'envisager le développement de cette "électrolyse pulsée à balayage", proposée en [1], qui présente une perspective intéressante pour la poursuite du présent travail.

2. Conclusion générale

L'étude présentée avait pour objectif de quantifier l'amélioration des performances apportée par le sectionnement d'une électrode volumique traditionnelle lors d'une synthèse électrochimique. Un article théorique [1], antérieur à ces travaux, a montré que l'utilisation d'une électrode volumique composée de sections indépendantes était bénéfique lors d'une synthèse comportant deux réactions consécutives. La mise en oeuvre d'une électrode sectionnée nécessite, en premier lieu, le choix et l'étude d'une réaction modèle appropriée.

Après une rapide étude bibliographique, le choix de la réaction modèle s'est porté sur l'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose. La préparation du D-arabinose par voie électrochimique directe a fait l'objet de quelques études en laboratoire [66-68] et d'un développement au niveau pilote par une équipe tchèque [69, 70]. Les essais sur électrode tournante ainsi que les oxydations préparatives, présentés dans le chapitre 2, complètent l'étude de cette réaction.

L'oxydation directe du gluconate de sodium se fait dans des conditons opératoires simples (milieu aqueux, pression et température ambiantes) sur une électrode en graphite. Deux réactions principales sont en compétition: l'oxydation du gluconate de sodium et l'oxydation du solvant de l'électrolyte. Grâce aux mesures sur une électrode tournante en graphite, nous avons pu représenter les cinétiques de ces deux réactions respectivement par une loi de Tafel conjuguée à une limitation diffusionnelle et par une loi de Tafel simple. La difficulté de reproduire les oxydations de l'eau [93] s'est avérée un problème important pour la détermination de constantes cinétiques fiables. Les sélectivités chimiques et les rendements faradiques de la synthèse de l'arabinose sont voisins respectivement de 0,6 et 0,1 quelles ques que soient les conditions opératoires utilisées.

Un prototype d'électrode poreuse constituée de 10 tranches indépendantes a été construit. La longueur totale de l'électrode est de 5 cm. Les tranches de graphites sont isolées les unes des autres par des rondelles en tissu de Téflon. Des connections électriques appropriées permettent de faire varier artificiellement le nombre de sections (1, 2, 5 ou 10) dans l'électrode volumique.

Les expériences menées sur le prototype montrent que le rendement faradique de la synthèse du D-arabinose augmente d'un facteur 2 à 2,5 lorsque le nombre de sections passe de 1 à 10, quelle que soit la densité de courant appliquée. Une modélisation, basée sur une représentation tubulaire de l'électrode sectionnée, permet d'extrapoler les résultats expérimentaux obtenus.
La configuration optimale théorique déterminée, par extrapolation, pour la synthèse de l'arabinose comporterait 50 sections indépendantes.

Les coûts d'investissement pour la construction d'une unité pilote optimale sont importants en regard de l'amélioration des performances attendues. Cependant, le prix de revient de l'arabinose dans un procédé à électrode sectionnée (150 FF/kg hors investissement) (annexe 4) est très nettement inférieur au prix de vente actuel du D-arabinose. De plus, l'utilisation de l'électrode sectionnée conçue, en régime de courant pulsé, pourrait se révéler un développement intéressant pour ce prototype. Une fois encore, le choix de la réaction modèle serait primordial pour mener à bien l'étude.

3. Références bibliographiques

[1]: M. Matlosz; *J. Electrochem. Soc.*; 142(6); **1995**; 1915

[66]: F. Pergola; L. Nucci; G. Pezzatini; H. Wei; R. Guidelli; *Electrochimica Acta*; 39(10); **1994**; 1415

[67]: G. Pezzatini; H. Wei; R. Guidelli; F. Pergola; *Electroanalysis*; 4; **1992**; 129

[68]: C. Smith; J. Utley; H. Chum; *J. Chem. Research (s)*; **1987**; 88

[69]: V. Jiricny; V. Stanek; *J. Applied Electrochemistry*; 24; **1994**; 930

[70]: V. Jiricny; V. Stanek; *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*; 60(5); **1995**; 863

[93]: MR. Tarasevich; A. Sadkowski; E. Yeager; "Oxygen electrochemistry" in BE. Conway, JO'M. Bockris, E. Yeager, SUM. Khan, RE. White; eds.; *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; N° 7; New York: Plenum Press; **1983**.

[100]: B. Beden; J. M. Léger; C. Lamy; *Modern Aspects of Electrochemistry*; 22; **1992**; 97

[101]: K. Kokoh; F. Hahn; E.M. Belgsir; C. Lamy; *Joint ECS-ISE international meeting*; Abs. 1186; **1997**; Paris.

[102]: H. Hitmi; E.M. Belgsir; J. M. Léger; C. Lamy; R.O. Lezna; *Electrochim. Acta*; 39; **1994**; 407

Annexes

Annexe 1: Méthode d'analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance

Mise au point: F. Blanchard

Les échantillons sont analysés par HPLC (High Performance Liquid Chromatography) en utlisant les conditions opératoires suivantes:

Colonne	Echangeuse d'ion, forme H^+, polypore H (Waters)
Détecteur	Refractomètre différentiel: Waters RI 410
Eluant	Acide sulfurique 0,04 N
Débit	0,9 ml/min
Température	65 °C
Volume injecté	5 µl
Sensibilité	32
Durée d'analyse	11 min

Tableau A1.1: Conditions opératoires utilisées pour les analyses chromatographiques.

Les temps de rétention des différents composés chimiques ont été déterminés par l'analyse d'échantillon ne contenant que l'acétate de sodium (à la concentration de 1,5 M) et le produit à détecter. Les temps de rétention obtenus sont rassemblés dans le tableau A1.2.

Composé	Temps de rétention	Composé	Temps de rétention
Gluconate de sodium	4,98 min	Glycéraldéhyde	6,83 min
Arabinose	5,78 min	Acide Formique	7,43 min
Erythrose	6,26 min	Acétate de sodium	8,05 min

Tableau A1.2: Temps de rétention des différents composés analysés.

L'étalonnage de la méthode d'analyse a été vérifié dans la gamme 0 - 5 g/l pour le gluconate de sodium et l'arabinose. Les autres composés n'ont pas été dosés car les quantités rencontrées sont, en général, très faibles (inférieures à 0,2 g/l). La quantité d'acétate de sodium introduite dans la colonne est importante (123 g/l). Il est donc nécessaire de rincer l'ensemble de l'appareillage pendant plusieurs heures après une série d'analyse. Le processus de rinçage se fait avec l'éluant utilisé pour les analyses.

La figure A1.1 représente un chromatogramme caractéristique de la fin d'une oxydation préparative. La totalité du gluconate de sodium présent dans la solution a pratiquement disparu au profit de l'arabinose. Les pics des principaux produits (à savoir le gluconate de sodium, l'arabinose et l'acétate de sodium) sont repérés respectivement par les numéros 1, 2 et 3.

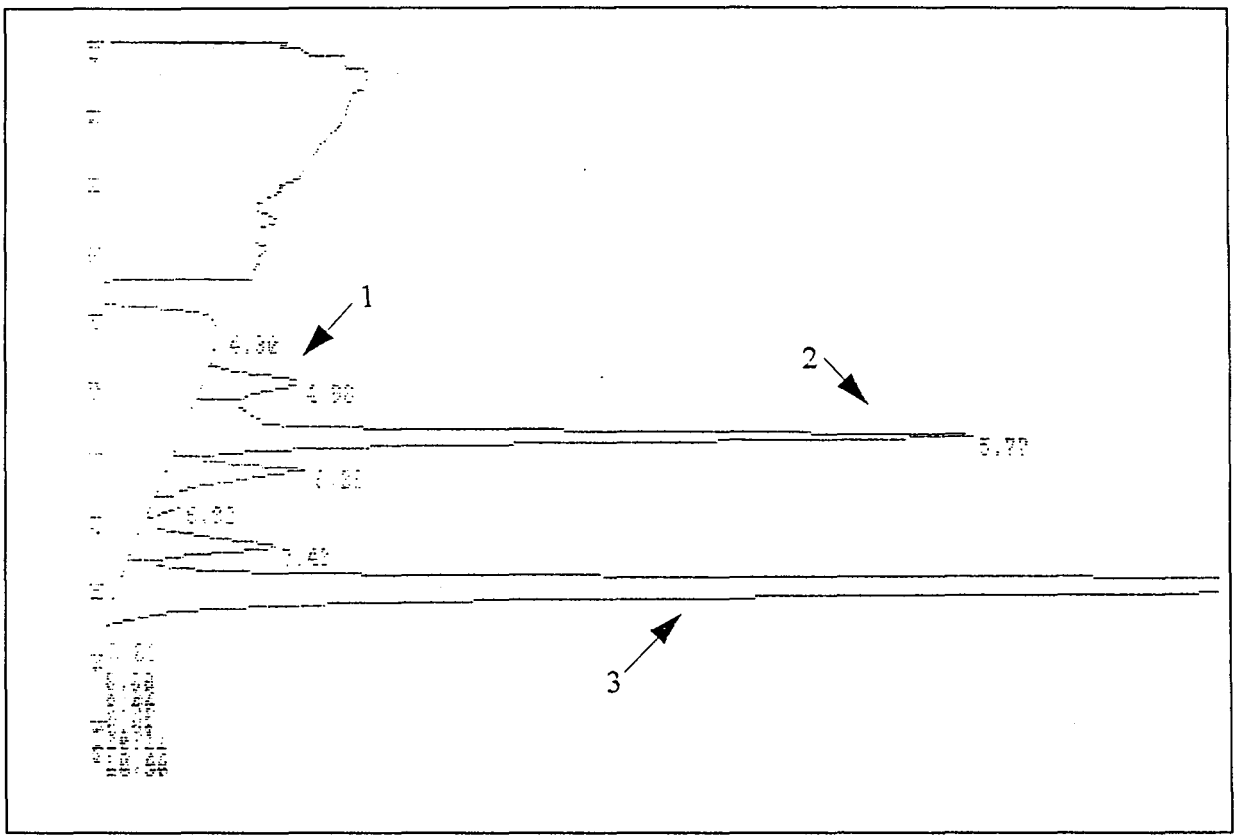


Figure A1.1: Exemple de chromatogramme en fin d'oxydation préparative.

Annexe 2: Schéma électronique des alimentations électriques

Conception: C. Grandjean

A2.1. Schéma de principe des alimentations électriques

La figure A2.1 repésente le schéma électronique d'une alimentation électrique.

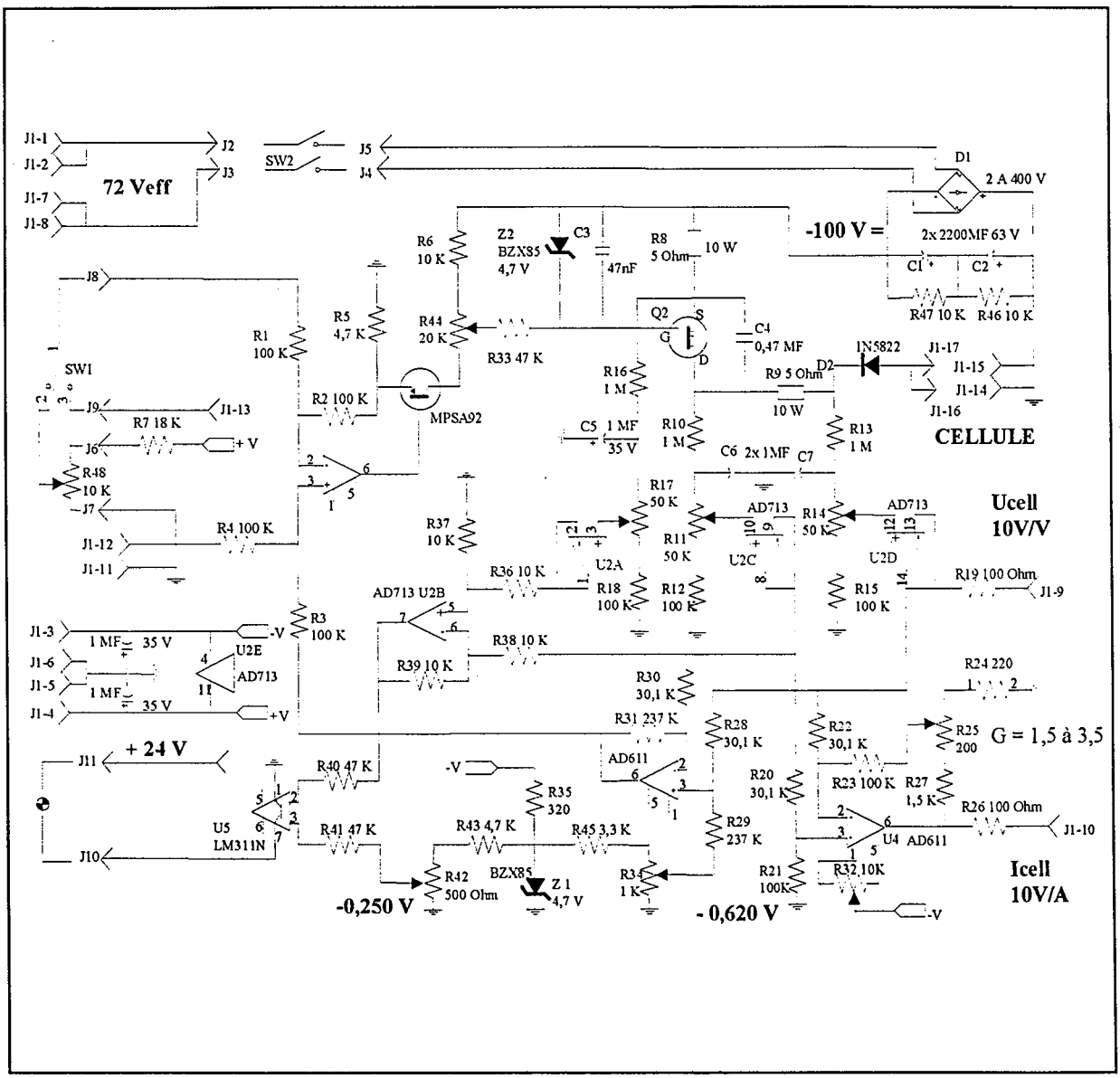


Figure A2.1: Schéma électronique d'une alimentation électrique.

A2.2. Plaques de circuits imprimés

Les circuits imprimés sur lesquels ont été soudés les composants électroniques ont été préparés au laboratoire. Les plaques, recouvertes d'une résine photosensible, sont découpées aux dimensions 15 x 17 cm environ. Un masque représentant les lignes de cuivre est positionné sur la plaque, l'ensemble est soumis au ultra-violet pendant 10 minutes. La plaque est ensuite plongée dans une solution de perchlorure de cuivre, la résine non masquée lors de l'exposition aux ultra-violets est dissoute laissant apparaître les lignes de cuivre. Le circuit imprimé ainsi obtenu est le négatif du masque utilisé et représenté sur la figure A2.2.

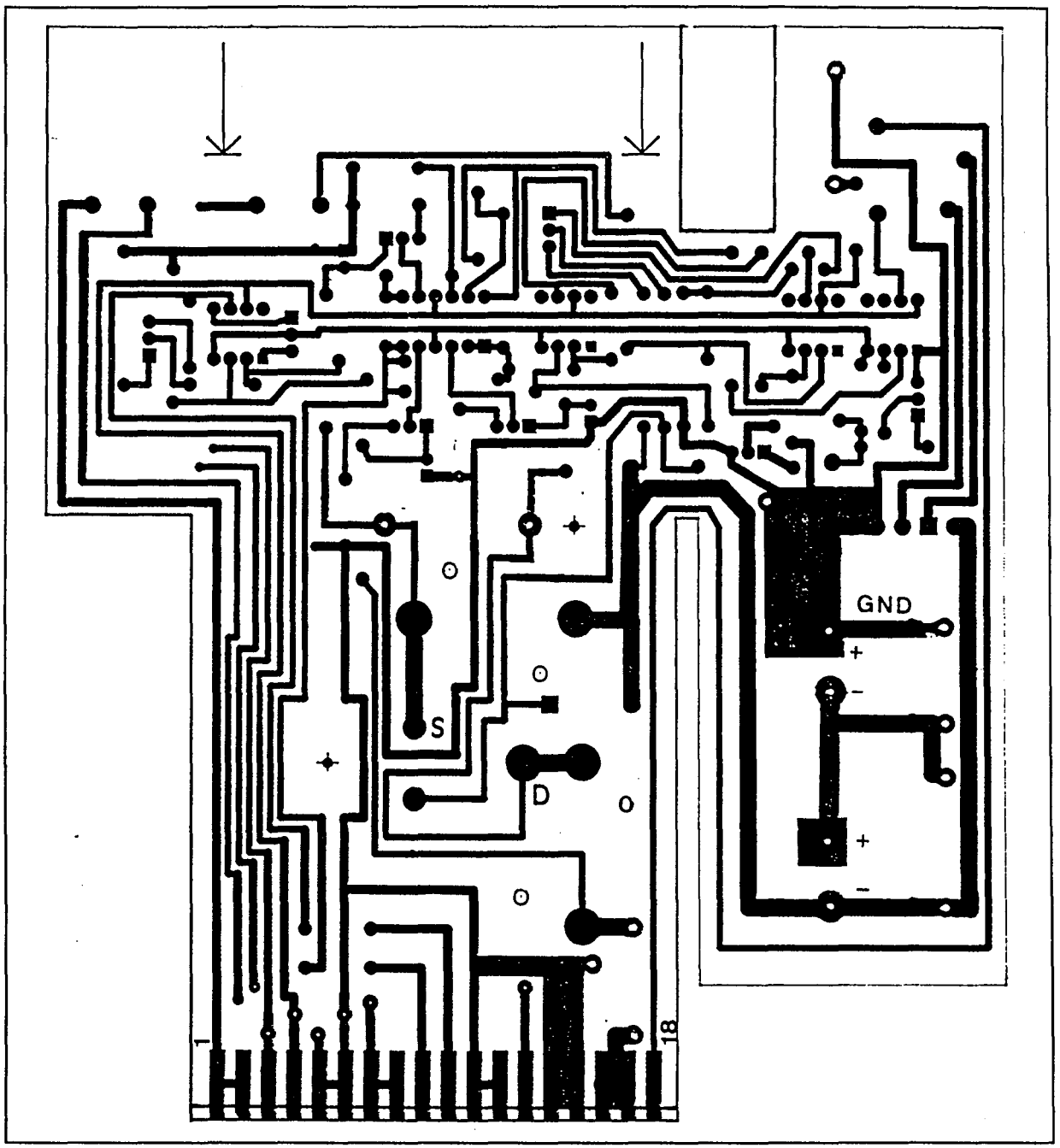


Figure A2.2: Reproduction du calque des circuits imprimés.

A2.3. Liste des composants électroniques nécessaire à chaque alimentation

Le tableau ci-dessous rassemble la liste du matériel nécessaire à la réalisation de chaque alimentation électrique. Les références sont issues du catalogue radiospares (Beauvais):

n°	Quantité	Référence	Désignation	Description
1	3	U1 U3-4	AD611	
2	2	C1-2	CAPE\RAD\20\30	
3	3	C5 C8-9	CAPT\RAD\1\2, 1MF	Cap tantalium radial, 0.1" Pin space, 0.2" Diameter
4	1	C6	CAPT\RAD\1\2, 2,2 MF	Cap tantalium radial, 0.1" Pin space, 0.2" Diameter
5	1	C7	CAPT\RAD\1\2, 2x1 MF	Cap tantalium radial, 0.1" Pin space, 0.2" Diameter
6	1	C3	CAP\MR07, 47nF	Cap radial body: 0,500 x 0,150 Centers: 0,400
7	1	J1	CON\18P\156\ES	
8	10	J2-11	CON\SIP\1P	Generic 1 pin connector (probe)
9	1	D2	DIODE	Axial ss Diode w Alternate
10	2	Z1-2	DIODEZ, 4,7V	Axial ss Zener w Alternate
11	1	U5	LM311	
12	1	C4	MKT1822	
13	1	Q2	MOSFET-TO3	
14	1	U2	NE5514	Hi Perf Quad OP Amp
15	1	D1	Pont-redresseur	
16	3	R15 R21 R23	R1/8W, 100KΩ	Res. Body: 060 Centers: 400
17	2	R19 R26	R1/8W, 100Ω	Res. Body: 060 Centers: 400
18	1	R24	R1/8W, 220Ω	Res. Body: 060 Centers: 400
19	2	R20 R22	R1/8W, 30,1KΩ	Res. Body: 060 Centers: 400
20	2	R46-47	R1W, 10KΩ	Res. Body: 250 Centers: 800
21	1	R7	R1W, 18KΩ	Res. Body: 250 Centers: 800

Tableau A2.1: Tableau récapitulatif des composants électroniques nécessaires à la fabrication d'une alimentation électrique.

n°	Quantité	Référence	Désignation	Description
22	1	R33	R1W, 47KΩ	Res. Body: 250 Centers: 800
23	1	R27	RES, 1,5KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
24	6	R1-4 R12 R18	RES, 100KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
25	5	R6 R36-39	RES, 10KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
26	3	R10-13 R16	RES, 1MΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
27	2	R29 R31	RES, 237KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
28	1	R45	RES, 3,3KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
29	1	R28	RES, 30,1KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
30	1	R30	RES? 30,1KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
31	2	R5 R43	RES, 4,7KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
32	2	R40-41	RES, 47KΩ	Res. Body: 60 Centers: 400
33	1	R35	RES, 820Ω	Res. Body: 60 Centers: 400
34	2	R8-9	RESWH	
35	1	SW1	SW-SPDT,	DPDT Switch 1:C 2:NC 3:NO
36	2	SW2-3	SW-SPST-NO,	SPST Switch 1:C 2:NO
37	2	R32 R48	TRIMPOT, 10KΩ	TRIMPOT, 3 Pins
38	1	R34	TRIMPOT, 1KΩ	TRIMPOT, 3 Pins
39	1	R25	TRIMPOT, 200Ω	TRIMPOT, 3 Pins
40	1	R44	TRIMPOT, 20KΩ	TRIMPOT, 3 Pins
41	1	R42	TRIMPOT, 500Ω	TRIMPOT, 3 Pins
42	3	R11 R14 R17	TRIMOT, 50KΩ	TRIMPOT, 3 Pins
43	1	Q1	TRPNP-TO92-CBE	PNP Small signal Transistor

Tableau A2.1: Tableau récapitulatif des composants électroniques nécessaires à la fabrication d'une alimentation électrique.

A2.4. Alimentations électriques

Les composants électroniques sont disposés et soudés sur les plaques de circuits de cuivre. Le positionnement des différents éléments est donné sur la figure A2.3.

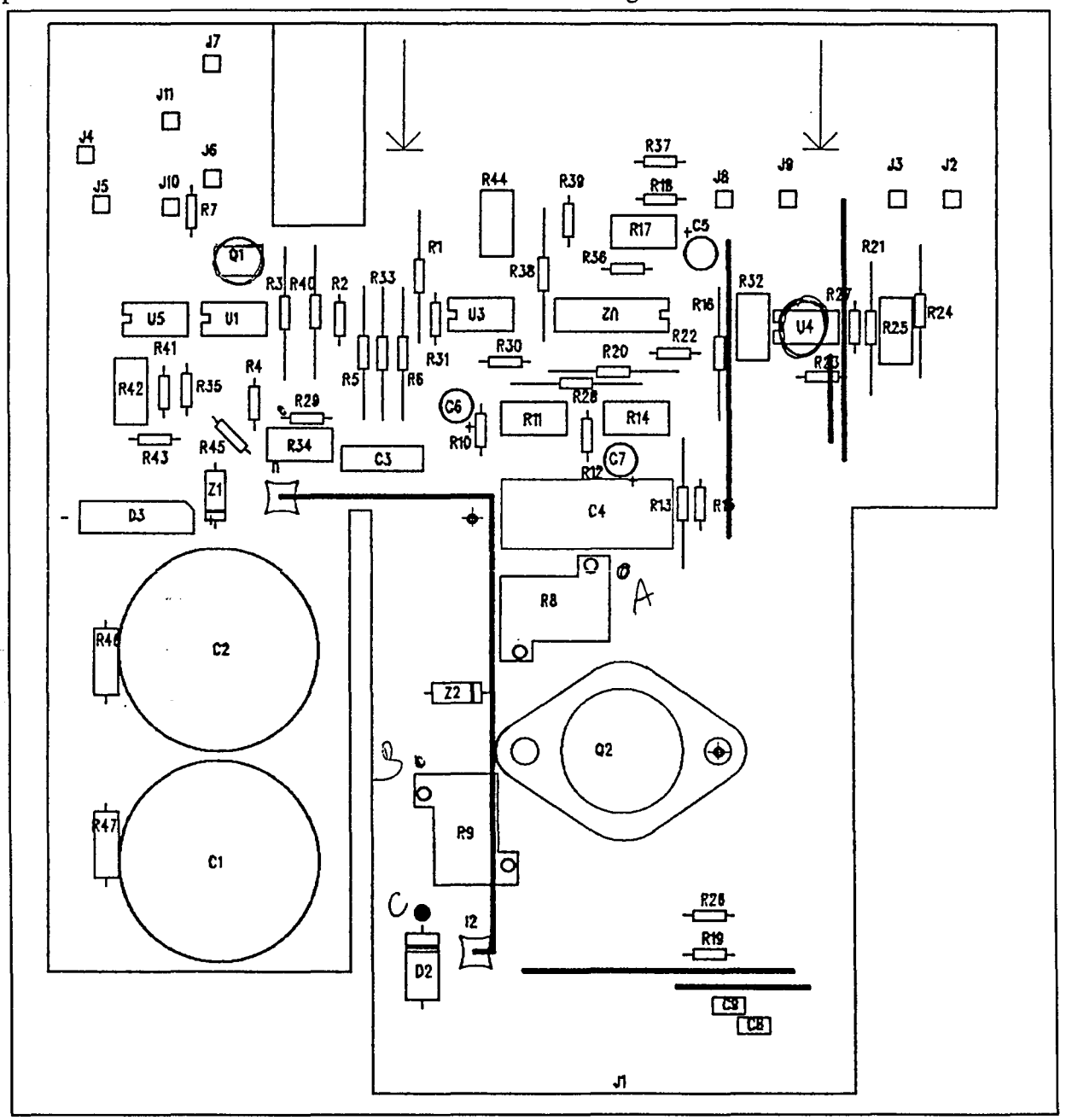


Figure A2.3: Positionnement des composants électroniques sur la plaque de circuit imprimé.

Les 10 plaques sont faites en série de façon à obtenir 10 alimentations électriques identiques. Les plaques complètes sont positionnées dans une enceinte métallique comportant 10 potentiostats permettant de faire varier le courant appliqué. Les masses des 10 alimentations sont reliées entre-elles, elles correspondent à la contre-électrode de l'installation finale.

Annexe 3:
Le système d'acquisistion (conception L.M. Vincent)
Le prototype d'électrode sectionnée (conception P. Simon)

L'annexe consacrée à la conception du prototype regroupe les plans et côtes exactes des électrodes en graphite ainsi que de la cellule en électrochimique en Altuglass. L'installation dans sa totalité est présentée dans le chapitre 3.

A3.1. Le système d'acquisition

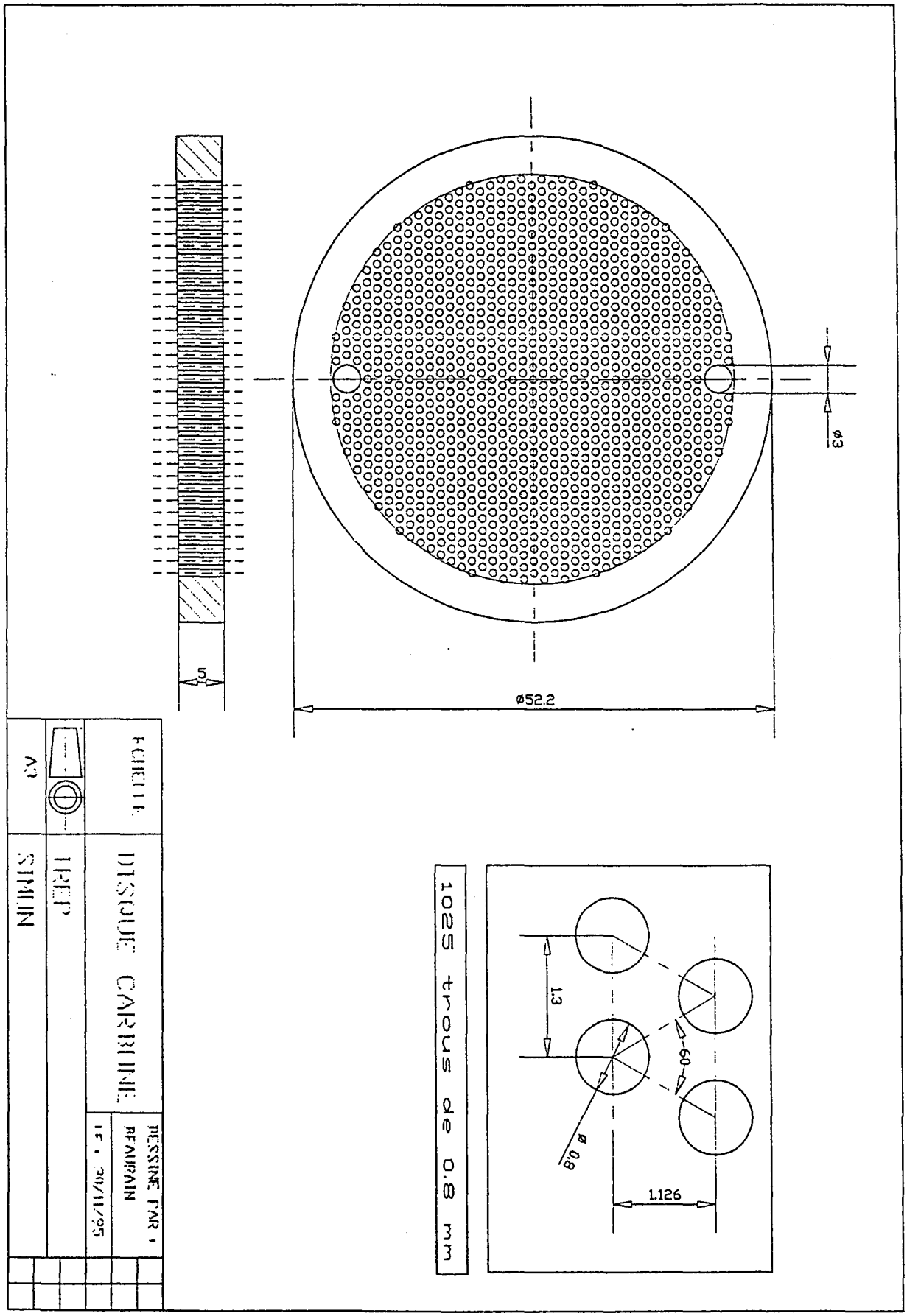
Pour effectuer l'acquisition, on utilise un micro-ordinateur PC (Pentium 75) avec une carte Analog Device AD RTI 815. Cette carte inclut un multipexeur 32 canaux et un voltmètre d'impédance supérieure à 10^8 Ω et d'une précision inférieure à 0,25 %.

Le programme d'acquisition a été écrit grâce au logiciel TestPoint.
Il permet l'enregistrement, en permanence, des dix courants imposés, ainsi que les potentiels des 10 tranches et des éventuelles électrodes de référence par rapport à la contre-électrode. L'intervalle de temps entre deux mesures peut être choisi. La durée des expériences étant généralement supérieure à 1 heure, les mesures se font toute les minutes.

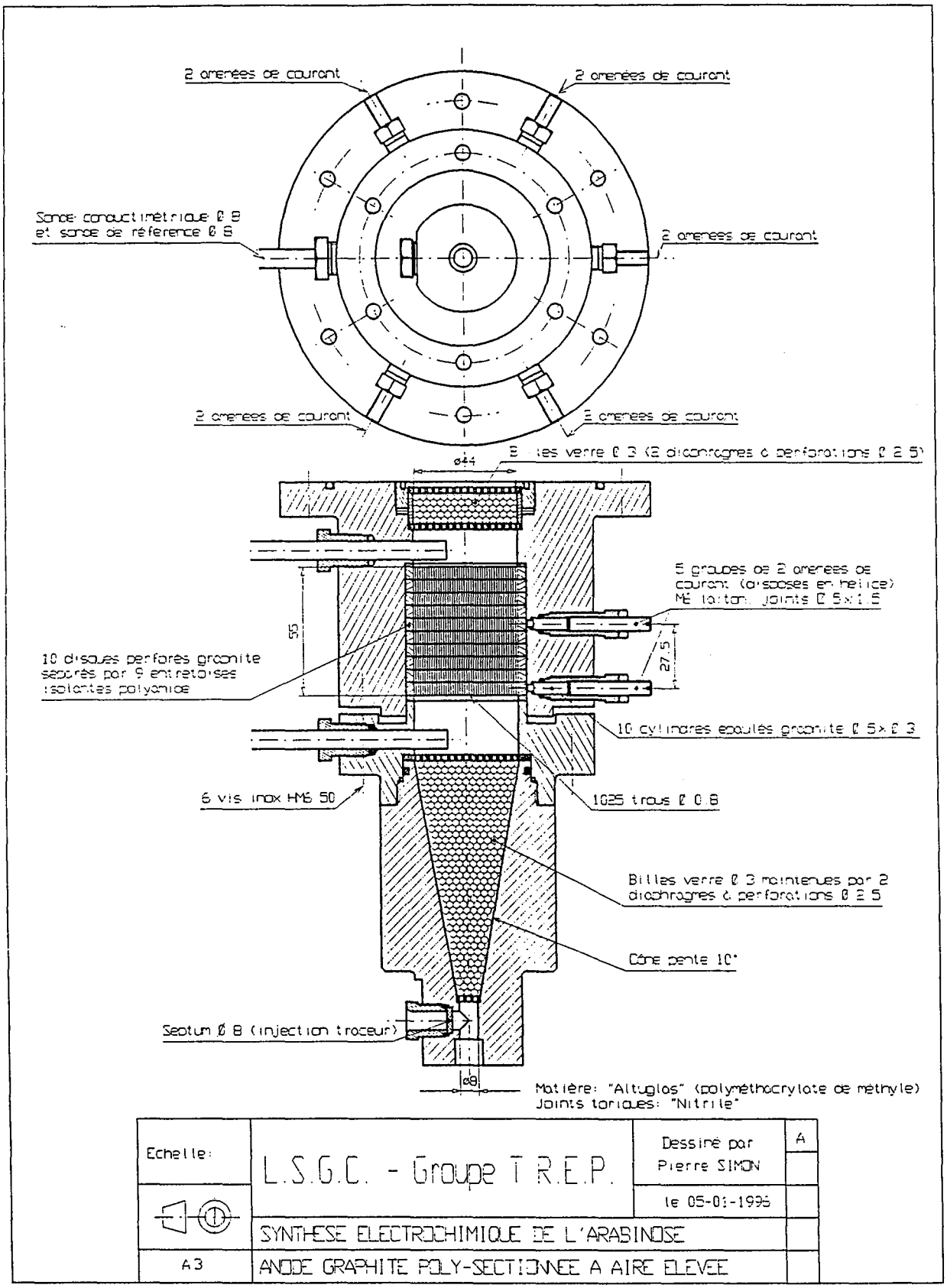
L'électrode de référence utilisée est une électrode à sulfate mercureux TR200 ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$, + 658 mV/hydrogène à 25°C, Solea/Tacussel).

A3.2. La tranche en graphite

Le plan et les cotes de fabrication des tranches en graphite sont fournis à l'échelle 2 sur le schéma page 123.


5
ø52.2
ø3
1025 trous de 0.8 mm
1.3
60
80 ø
1.126
A3
SIMIN
PREP
DISQUE CARBONE
DESSINE PAR :
BEAUBRAIN

A3.3. La cellule en altuglass



Annexe 4: Aspects technico-économiques du procédé à électrode sectionnée

L'annexe 4 rassemble quelques aspects technico-économiques qui permettent de comparer le procédé à électrode sectionnée et les procédés industriels d'électrosynthèse organique. L'oxydation directe du gluconate de sodium en D-arabinose a été utilisée dans cette étude comme réaction modèle pour démontrer la faisabilité et les performances d'une électrode volumique poreuse sectionnée. Le prototype n'a pas été optimisé et les conditions opératoires utilisées ne sont certainement pas compatibles avec les exigences industrielles. Néanmoins, il nous a semblé intéressant d'utiliser les éléments en notre possession pour tenter de chiffrer le coût d'une telle installation.

A4.1. Vitesse spatiale normalisée

Kreysa [103] propose, en 1981, un critère permettant de classer les cellules de traitement de solutions diluées. Ce critère, appelé vitesse spatiale normalisée V_{sn}, est représentatif du volume (en litre) de solution dont la concentration diminue d'un facteur 10 en une heure dans un réacteur électrochimique de 1 litre.
Le paramètre V_{sn} s'exprime selon:

$$V_{sn} = \frac{3600 \cdot I \cdot \Phi_e}{(c_i - c_f) \cdot z \cdot F \cdot V_{tot}} \cdot \log\left(\frac{c_i}{c_f}\right) \qquad (1)$$

avec I = courant total appliqué (A)
Φ_e = rendement faradique (-)
c_i = concentration initiale (mol/m^3)
c_f = concentration finale (mol/m^3)
z = nombre de mole d'électron échangé par mole de gluconate de sodium (-)
F = constante de Faraday (A.s/mol^{-1})
V_{tot} = volume de la cellule électrochimique (m^3)

Si l'on considère les oxydations préparatives présentées au paragraphe 4.3.3, la vitesse spaciale normalisée pour l'électrode sectionnée construite est de 3,5 m^3/m^3.h.
La vitesse spaciale normalisée du prototype construit peut être comparée aux valeurs obtenues pour d'autres réacteurs électrochimiques développés à l'échelle industrielle ou de laboratoire. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau A4.1 [32, 103].

Type de réacteur	V_{sn} ($m^3/m^3.h$)	échelle
ECO-cell	20	industrielle
Cellule Swiss-Roll (axiale)	20	laboratoire
Cellule Swiss-Roll (radiale)	12	laboratoire
Cellule à électrode à lit fixe granulaire	28	industrielle
Cellule à électrode à lit fluidisé	30	industrielle
Cellule à lit fixe tournant	250	laboratoire
Cellule à tube tournant	0,4	industrielle
Cellule à électrode poreuse	0,9	laboratoire
Cellule à ruissellement	6-10	laboratoire

Tableau A4.1: Comparaison des cellules d'après le critère de vitesse spaciale normalisée.

Bien que relativement faible, la vitesse spaciale normalisée de l'électrode poreuse sectionnée dans l'état actuel de son développement correspond à celles de cellules industrielles. Il est à noter que le prototype fabriqué n'a pas été dimensionné pour produire du D-arabinose en grande quantité, mais pour démontrer la faisabilité de l'électrode sectionnée. La productivité du réacteur n'était pas notre priorité.

A4.2. Prix de revient de l'arabinose

Pour une densité moyenne appliquée de 5 A/m^2 et dans les conditions opératoires utilisées, la production horaire en D-arabinose est de 0,8 g/h.
Compte-tenu de la surface active de l'électrode et de l'équation (3.10), la consommation électrique spécifique de l'électrode seectionnée est de 280 kWh/kg.

Si nous admettons un coût de l'énergie électrique de 0,5 franc/kWh, le coût spécifique de l'énergie peut être chiffré à 140 F/kg d'arabinose produit.
Il est également nécessaire de chiffrer le coût de la matière première. La production, dans les conditions opératoires utilisées, d'un kilogramme d'arabinose nécessite 1,5 kg de gluconate de sodium au prix commercial de 8 F/kg (prix *Chemical Marketing Report*, Octobre 1997).

Le prix de revient hors investissement du D-arabinose est donc d'environ 150 F/kg. La part de l'énergie électrique représente plus de 90% de cette estimation. Le prix commercial de l'arabinose

est d'environ 4000 F/kg (prix catalogue JANSSEN CHIMICA, Belgique), prix certainement surestimé car il prend en compte les marges commerciales des distributeurs et fabricants.

Le prix de revient estimé dans ce paragraphe ne prend pas en compte l'investissement de l'étape de séparation postérieure à la production ni celui du réacteur électrochimique. Cependant, la différence entre le prix commercial et le prix de revient estimé de l'arabinose est notable et en faveur de l'électrode sectionnée. Il faut, malgré tout, noter que les investissements pour la mise en oeuvre d'une électrode sectionnée à l'echelle industrielle sont importants compte tenu de la compléxité du système électrique.

A4.3. Références bibliographiques

[32]: F. Coeuret; A. Storck; *Eléments de Génie Electrochimique*; Collection Technique et Documentation; Lavoisier; **1993**.

[103]: G. Kreysa; *Electrochim. Acta*; 26; **1981**; 1693

Nomenclature

et

Références bibliographiques

Nomenclature

Notations

a_e	surface spécifique (m^{-1}) = surface d'électrode par unité de volume de l'électrode
a_s	surface spécifique (m^{-1}) = surface d'électrode par unité de volume de l'électrode et d'électrolyte
A	surface d'électrode tournante (m^2)
b	constante de Tafel (V^{-1})
c	concentration (mol/l)
Cp	capacité calorifique (cal/mol.K)
D	coefficient de diffusivité (m^2/s)
E	potentiel (V)
F	constante de Faraday (96487 coul/mol)
i	densité de courant (A/m^2)
i_{avg}	densité de courant moyenne appliquée (A/m^2)
I	courant (A)
J	quantité de matière transférée à une paroi (mol/s)
k	constante de vitesse de Tafel ($mol/s.m^2$)
k_m	coefficient de transport de matière (m/s)
l	épaisseur d'une section (m)
L	hauteur de l'électrode volumique dans la direction des lignes de courant (m)
$L_{entrée}$	distance nécessaire à l'établissement de profils de vitesse parabolique (m)
M	masse molaire (kg/mol)
n	nombre de mole de gluconate de sodium consommé (-)
n_p	nombre de sections dans l'électrode (-)
N	nombre de trous par tranche (-)
P	pression (atm)
Q_v	débit volumique (m^3/s)

R	rayon de la conduite (m)
Re	critère de Reynolds (-)
v	vitesse du liquide (m/s)
V_{sn}	vitesse spaciale normalisée ($m^3/m^3.h$)
V_{tot}	volume total (m^3)
W	puissance (Watt)
x	coordonnée d'espace (m)
X	taux de conversion (-)
z	nombre de mole d'électrons échangée par mole de gluconate de sodium (-)

Symboles

δ	épaisseur de la couche limite de diffusion (m)
ε	porosité globale moyenne (-)
Φ_e	rendement faradique (-)
Φ	potentiel (V)
κ	conductivité électrique de la solution (mho/m)
κ_{app}	conductivité électrique apparente de la solution (mho/m)
μ	viscosité dynamique (kg/m.s)
ν	viscosité cinématique (m^2/s)
σ	conductivité électrique de la matrice (mho/m)
ρ	masse volumique (kg/m^3)
ω	vitesse de rotation de l'électrode tournante (rad/s)
Ω	section ouverte des pores (m^2)

Indices

0	conditions initiales
1	relatif à la matrice pour des potentiels
2	relatif à la solution pour des potentiels
ech	échantillon
i	espèce chimique considérée
j	indice de calcul
NaGL	relatif au gluconate de sodium
H_2O	relatif à l'évolution de l'oxygène
p	numéro d'une section
R	relatif aux deux réactions
sol	relatif à la solution pour des concentrations

Références bibliographiques

[1]: M. Matlosz; *J. Electrochem. Soc.;* 142 (6); **1995**; 1915.

[2]: C. Lamoureux; C. Moinet; A. Tallec; *J. Appl. Electrochem*; 16 (6); **1986**; 819.

[3]: R. Braun, *J. Electroanal. Chem.*; 19; **1968**; 23.

[4]: S. Kihira; T. Yamamot; R. Motojima; T. Fujinaga; *Talata*; 19; **1972**; 657.

[5]: H. J. Landaez-Machado; A. Darchen; C. Moinet; *Electrochimica Acta*; 25; **1980**; 1321.

[6]: H. J. Landaez-Machado; A. Darchen; C. Moinet; *Electrochimica Acta*; 25; **1980**; 1519.

[7]: G. Mabon; C. Moinet; J. Simonet; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1981**; 1040.

[8]: G. Jacob; C. Moinet; *Bull. Soc. Chim. Fr.;* 11-12; **1983**; 291.

[9]: C. Lamoureux; C. Moinet; A. Tallec; *Electrochimica Acta*; 31 (1); **1986**; 1.

[10]: C. Moinet; *Journal de physique IV*; 4; **1995**; 175.

[11]: R. L. Cook; *U.S. Patent* n° 4,639,296 TEXACO; **1987**.

[12]: G. Sanchez-Cano; V. Montiel; A. Aldaz; *Tetrahedron*; 47 (4-5); **1991**; 877.

[13]: P. N. Pintauro; D. K. Johnson; K. Park; M. Baizer; K. Nobe; *J. Appl. Electrochem*; 14; **1984**; 209.

[14]: K. Park; P. N. Pintauro; M. Baizer; K. Nobe; *J. Electrochem. Soc*; 132 (8); **1985**; 1850.

[15]: F. Beck; *Kagaku to kogyo*; 43 (12); **1990**; 1997.

[16]: H. Li; W. Li; Z. Guo; D. Gu; S. Cai; A. Fujishima; *Collect. Czech. Chem. Commun.*; 60 (6); **1995**; 928.

[17]: K. Scott; *Electrochimica Acta*; 36 (9); **1991**; 1447.

[18]: G. Sanchez-Cano; V. Montiel; V. Garcia; A. Aldaz; dans *Electrochemical Engineering and Energy*; Editeur: F. Lapicque et al.; Plenum Press; New York; **1995**; pp. 151

[19]: N. L. Weinberg; *Electrochem. Soc.Proceedings Volume*; 95 (11); **1995**; 19.

[20]: N. L. Weinberg; J. D. Genders; D. J. Mazur; *U. S. Patent* n° 4,950,368; **1990**.

[21]: M. Baizer; *Organic electrochemistry*; Ed. by M. Dekker; New York; Inc.; **1973**

[22]: C. Belmont; H. H. Girault; *Electrochimica Acta*; 40 (15); **1995**; 2505.

[23]: N. Atkinson; *Process Engineering;* November; **1988**; 49.

[24]: D. Hughes; *Spec. Chem.*; 8 (1); **1988**; 16.

[25]: J. P. Millington; D. Holmes; *Electro-organic process engineering*; Perpignan (Fr); **1985**; pp.78

[26]: W. M. Taama; R. E. Plimley; K. Scott; *Electrochimica Acta*; 41 (4); **1996**; 543.

[27]: C. Belmont; H. H. Girault; *J. Appl. Electrochem*; 24; **1994**; 475.

[28]: C. Belmont; H. H. Girault; *J. Appl. Electrochem*; 24; **1994**; 719.

[29]: A. M. Bond; M. Fleischmann; J. Robinson; *J. Electroanal. Chem.;* 168; **1984**; 299.

[30]: M. J. Pena; M. Fleischmann; N. Garrard; *J. Electroanal. Chem.;* 220; **1987**; 31.

[31]: D. Degner; *Topics in current chemistry*; 148; **1988**; 1.

[32]: F. Coeuret; A. Storck; *Eléments de Génie Electrochimique*; Collection Technique et Documentation; Lavoisier; **1993**.

[33]: D. E. Danley; *Chem. Ind.*; 7; **1979**; 439.

[34]: J. E. Toomey; *U.S. Patent* n° 4,589,968; **1986.**
[35]: J. Chaussard; *Techniques de l'ingénieur*; J 5970; **1990**; 1
[36]: R. Roberts; R.P. Ouellette; P.N. Cheremisinoff; *Industrial Applications of electroorganic synthesis,* Editeur Ann Arbor Science Publishers, **1982.**
[37]: P. C. Cheng; T. Nonaka; *J. Electroanal. Chem.*; 269; **1989**; 223.
[38]: J. Chaussard; JC. Folest; JY. Nedelec; J. Périchon; S. Sibille; M. Troupel; *Synthesis*; 5; **1990**; 369.
[39]: C. Belmant; J. Berlan; C. Gaschet; G. Lacoste; J.M. Jud; *Récents Progrès en Génie des Procédés*; **1991**; 25.
[40]: C. Gashet; C. Belmant; J. Berlan; G. Lacoste; J.M. Jud; *Récents Progrès en Génie des Procédés*; **1991**; 199
[41]: C. Molina; G. Lacoste; *Information Chimie*; 308; **1989**; 199.
[42]: J.C. Gosh; *J. Am. Chem. Soc.*; 36; **1914**; 2333.
[43]: C.L. Wilson; W.T. Lippincott; *J. Am. Chem. Soc.*; 78; **1956**; 4290.
[44]: M.J. Fleischmann; J.R. Mansfield; W. Wynne-Jones; *J. Electroanal. Chem.*; 10; **1965**; 522.
[45]: A. Hickling; R. Wilkins; *Discuss. Faraday Soc.*; 45; **1968**; 261.
[46]: M.J. Fleischmann; J.R. Mansfield; H.R. Thirsk; H.G. Wilson; W. Wynne-Jones; *Electrochim. Acta*; 12; **1967**; 967.
[47]: P. S. Fedkiw; W. D. Scott; *J. Electrochem. Soc.*; 131 (6); **1984**; 1304.
[48]: D. T. Chin; N. R. K. Vilambi; C. Y. Cheng; *J. Appl. Electrochem.*; 19; **1989**; 459.
[49]: D. T. Chin; C. Y. Cheng; *J. Electrochem. Soc.*; 132 (11); **1985**; 2605.
[50]: P. S. Fedkiw; J. C. Chao; *AIChE Journal*; 31 (9); **1985**; 1578.
[51]: N. R. K. Vilambi; D. T. Chin; *J. Electrochem. Soc.*; 134 (12); **1987**; 3074.
[52]: R. Bakshi; P. S. Fedkiw; *J. Applied Electrochem*; 24; **1994**; 1116.
[53]: R. Bakshi; P. S. Fedkiw; *J. Applied Electrochem*; 23; **1993**; 715.
[54]: I. Coman; I. Radoi; I. Taranu; N. Vaszilcsin; G. R. Fagadar-Cosna; *Romania Patent* n° 100,120; **1991.**
[55]: J. A. Trainham; J. J. Wu; *J. Electrochem. Soc*; 129 (5); **1982**; 991.
[56]: A.S. Hinman; C. Tang; *Electrochimica Acta;* 36 (5); **1991**; 841.
[57]: A.S. Hinman; P. Wiebe; *Anal. Chem.;* 67; **1995**; 694.
[58]: A.I. Masliy; N.P. Poddubny; *J. Appl. Electrochem.*; **1997**; accepted for publication.
[59]: E. Katz; A. Solov'ev; *J. Electroanal. Chem.;* 261; **1989**; 217.
[60]: T. Mason; J. Lorimer; D. Walton; *Ultrasonics;* 28; **1990**; 333.
[61]: J. Périchon; *L'actualité chimique;* 9; **1982**; 25.
[62]: F. Petit; *L'actualité chimique;* 2; **1985**; 203.
[63]: J. Roberts; M. Caserio; *Chimie organique moderne*; Edition française; JM Conia, Ediscience; **1968.**
[64]: L. Sala; A. Fernandez Cirelli; R. de Lekerkremer; *Journal of the Chemical Society*; Perkin II; **1977**; 685.
[65]: C. Pottenger; D. Johnson; *J. Polymer Science*; 8; **1970**; 301.

[66]: F. Pergola; L. Nucci; G. Pezzatini; H. Wei; R. Guidelli; *Electrochimica Acta*; 39(10); **1994**; 1415.
[67]: G. Pezzatini; H. Wei; R. Guidelli; F. Pergola; *Electroanalysis*; 4; **1992**; 129.
[68]: C. Smith; J. Utley; H. Chum; *J. Chem. Research (s)*; **1987**; 88.
[69]: V. Jiricny; V. Stanek; *J. Applied Electrochemistry*; 24; **1994**; 930.
[70]: V. Jiricny; V. Stanek; *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*; 60(5); **1995**; 863.
[71]: R. Lee; K. Mikusova; P. Brennan; G. Besra; *J. Am. Chem. Soc.*; 117; **1995**; 11829.
[72]: J. Kubala; H. Kraus; *Czechoslovak Patent* 225 576; **1982.**
[73]: N. Golyseva; N. Plekhanova; G. Fedorchenko; *USSR Patent* 1 009 470 A; **1983.**
[74]: B. Tschiersch; K. Scwate; J. Stokon; *German (GDR) Patent* 143 261; **1980.**
[75]: N. Golyseva; N. Plekhanova; G. Fedorchenko; *USSR Patent* 1 017 337; **1983.**
[76]: A. Oosterveld; G. Beldman; H. Schols; A. Voragen; *Carbohydrate Research*; 288; **1996**; 143.
[77]: J. Prchlik; V. Jiricny; V. Stanek; J. Dostal; V. Dufek; J. Stuclik; M. Borovcova; *Czechoslovak Patent* CZ 277,767; **1993.**
[78]: R. Wolf; Merck GmbH; *European Patent Appl.* 20 959; **1981.**
[79]: V. Bilik; *Czechoslovak Patent* 6749-83; **1983.**
[80]: G. Hay; F. Smith; *Can. J. Chem.*; 47; **1969**; 417.
[81]: A. Schytil; thèse 'Preparation of pure D-arabinose by electrochemical reduction'; Institute of Chemical Technology, Prague, **1987.**
[82]: Y. Nakamura; *Noguchi Kenkyusho Jiho*; 25; **1982**; 26.
[83]: R. Moriarty; H. Brumer; *Tetrahedron Letters*; 36 (51); **1995**; 9265.
[84]: M. Abdel-Megeed; M. Saleh; M. Abdo; G. El-Hiti; *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*; 60(6); **1995**; 1016.
[85]: M. Vazquez-Tato; J. Seijas; G. Fleet; C. Mathews; P. Hemmings; D. Brown; *Tetrahedron*; 51(3); **1995**; 959.
[86]: M. Yoshikawa; Y. Yokokawa; Y. Inoue; S. Yamaguchi; N. Murakami; *Tetrahedron*; 50(33); **1994**; 9961.
[87]: A. Batch; S. Czerncki; *J. Carbohydr. Chem.*; 13(6); **1994**; 935.
[88]: W. Shaw; E. Kassen; E. Chaves; *Clinical Chemistry*; 41(8); **1995**; 1094.
[89]: *Colloque international sur les composés lamellaires*; Pont à Mousson; Ed D. Guerard et P. Lagrange; **8-10 mars 1988**; 11.
[91]: A.J. Bard; L.R. Faulkner; *Electrochemicals Methods*; Editeur John Wiley & Sons; **1980.**
[92]: E. Gray; *American Institute of physics hanbook*; Mc Graw Hill Book Compagny; **1957.**
[90]: T. C. Golden; G. Jenkins; Y. Otake; A. W. Scaroni; *Proceedings of the Workshop: "The Electrochemistry of Carbon"*; The Electrochemistry Soc. INC; **1983**; vol 84-5.
[93]: MR. Tarasevich; A. Sadkowski; E. Yeager; "Oxygen electrochemistry" in BE. Conway, JO'M. Bockris, E. Yeager, SUM. Khan, RE. White; eds.; *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; N° 7 (New York: Plenum Press, **1983**).

[94]: MR. Tarasevich; EI. Khrushcheva; "Electrocatalytic properties of carbon materials" in BE. Conway, JO'M. Bockris, RE. White; eds.; *Modern Aspects of Electrochemistry*; N° 19 (New York: Plenum Press, **1989**).

[95]: J. Villermaux; *Génie de la réaction chimique*; 2nd édition ; Collection Technique et Documentation; Lavoisier; **1995**.

[96]: Bird; Stewert; Lightfoot; *Transport Phenomena*;

[97]: J.S. Newman; *Electrochemical Systems*, 2nd édition; Prentice Hall; Englewood Cliffs; **1991**.

[98]: J. Newman; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*; 7; **1968**; 514

[99]: M. Matlosz; J. Newman; *Computers Chem. Eng.*; 11; **1987**; 45

[100]: B. Beden; J. M. Léger; C. Lamy; *Modern Aspects of Electrochemistry*; 22; **1992**; 97

[101]: K. Kokoh; F. Hahn; E.M. Belgsir; C. Lamy; *Joint ECS-ISE international meeting*; Abs. 1186; **1997**; Paris.

[102]: H. Hitmi; E.M. Belgsir; J. M. Léger; C. Lamy; R.O. Lezna; *Electrochim. Acta*; 39; **1994**; 407

[103]: G. Kreysa; *Electrochim. Acta*; 26; **1981**; 1693

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur GIRAULT , Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse),

Monsieur SAVALL, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle VALLIERES Cécile

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Électrodes volumiques multisectionnées. Conception, étude et développement appliqués à l'électrosynthèse du D-arabinose".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

Fait à Vandoeuvre le, **14 Octobre 1997**

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55