

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **86401895.7**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 B 9/00**
C 25 B 3/00, C 25 B 11/02

㉔ Date de dépôt: **29.08.86**

③① Priorité: **05.09.85 FR 8513188**

④③ Date de publication de la demande:
22.04.87 Bulletin 87/17

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET
EXPLOSIFS**
12, quai Henri IV
F-75181 Paris Cedex 04(FR)

⑦② Inventeur: **Chaussard, Jacques**
2, rue Boucicaut
F-75015 Paris(FR)

⑦④ Mandataire: **Pech, Bernard et al,**
Sté nationale des poudres et explosifs 12, quai Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04(FR)

⑤④ **Cellule d'électrolyse organique à électrode consommable.**

⑤⑦ La présente invention est relative à une cellule pour l'électrosynthèse organique de composés organiques ou organométalliques, comportant deux électrodes (2) et (4) dont seule l'une (4) est consommée par la réaction électrochimique dont elle est le siège.

L'électrode consommable (4) est constituée d'au moins un bloc métallique massif et s'applique sous l'effet de son propre poids contre l'autre électrode (2) dont elle est séparée par un matériau isolant électrique (5) laissant passer la solution (6) d'électrolyse et dont la forme et les dimensions permettent aux surfaces actives des deux électrodes (2) et (4) de rester parallèles.

La surface active de l'électrode (2) présente d'une part une inclinaison constante par rapport à une direction D (9) faisant un angle inférieur à 45 degrés avec la verticale et d'autre part une inclinaison inférieure à 45 degrés par rapport à la verticale.

Toute droite de direction D (9) passant par un point quelconque de l'électrode (4) traverse la surface active de l'électrode (2).

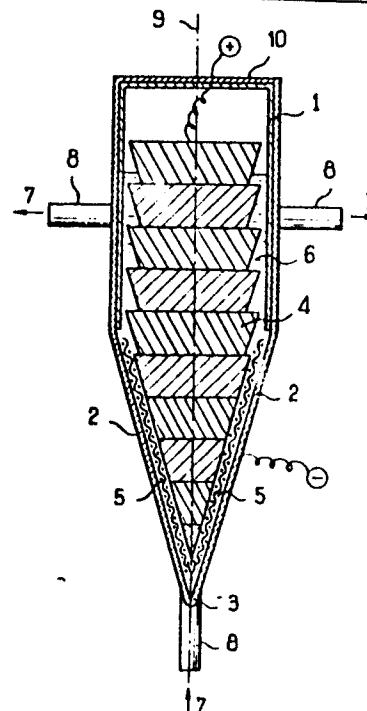


FIG. 2

Cellule d'électrolyse organique à électrode consommable

La présente invention concerne une cellule d'électrolyse pour l'électrosynthèse, en milieu organique, de composés organiques ou organométalliques, comportant deux électrodes dont l'une et une
5 seulement est consommée au cours de l'électrosynthèse par la réaction électrochimique dont elle est le siège.

Les brevets US 3 573 178 et US 3 141 841 décrivent la synthèse du plomb tétraéthyle dans une cellule d'électrolyse comportant une
10 anode constituée par des billes de plomb séparée de la cathode cylindrique par une paroi poreuse isolante. Des billes sont rajoutées en cours d'électrolyse pour remplacer celles qui sont consommées. Toutefois ce dispositif fonctionne mal pour les métaux très réducteurs comme le magnésium, l'aluminium, le zinc, le titane,
15 qui sont recouverts d'une couche d'oxyde isolant qui augmente considérablement la résistance de contact entre grains. Par ailleurs, la présentation en granulés de ces métaux est parfois coûteuse. De plus il se forme souvent des boues et des poussières métalliques,
20 ce qui perturbe le fonctionnement.

Le brevet sud africain n° 6806413 décrit la synthèse du plomb tétraéthyle dans une cellule d'électrolyse comportant une anode consommable se présentant sous forme d'un ruban métallique qui défile entre deux cathodes en forme de disques. Ce système présente
25 un certain nombre d'inconvénients. L'épaisseur de l'anode doit notamment être faible pour que l'espace interélectrodes reste constant ; la vitesse d'avance de l'anode doit donc être rapide,

et, pour éviter la rupture du ruban, le dispositif nécessite un système mécanique relativement compliqué.

5 Sont connus, par ailleurs, plusieurs dispositifs mécaniques, souvent très compliqués, permettant de contrôler la distance entre les électrodes afin de la maintenir constante ou permettant le remplacement des anodes usées. Le brevet allemand 2107305 décrit par exemple un tel dispositif.

10 Des cellules d'électrolyse comportant une anode consommable ont déjà été décrites pour l'électrosynthèse de l'acide oxalique à partir de gaz carbonique, d'une part avec l'aluminium dans Chim. Ind. (Milan) 55. (1973) 156 et d'autre part avec le zinc dans J. Appl. Electrochem. 11 (1981) 743, pour l'électrocarboxylation de
15 l'éthylène (Tetrahedron Lett. 1973, 3025) et pour celle de thio-éthers (brevet de la République Démocratique d'Allemagne n° 203537).

20 Ces cellules sont sans diaphragme et présentent généralement une symétrie cylindrique coaxiale. Dans certains cas l'électrode centrale fait fonction d'anode consommable (barre métallique par exemple) ; dans d'autres, elle fait fonction de cathode (graphite par exemple). Ces cellules de laboratoire se prêtent mal à une utilisation industrielle, notamment en continu, car d'une part
25 elles nécessitent un renouvellement fréquent et peu commode de l'anode et d'autre part la distance entre les 2 électrodes varie au cours du temps.

30 La présente invention a pour but de fournir une cellule d'électrolyse permettant une utilisation industrielle en continu simple, ayant les avantages des cellules industrielles précitées à savoir notamment le maintien d'un écart constant entre les électrodes, sans en avoir les inconvénients.

35 La cellule d'électrolyse selon l'invention, pour l'électrosynthèse en milieu organique, de composés organiques ou organométalliques,

comportant deux électrodes dont seule l'une est consommée au cours de l'électrosynthèse par la réaction électrochimique dont elle est le siège, est caractérisée en ce que :

5 - l'électrode consommable est constituée d'au moins un bloc métallique massif et s'applique, sous l'effet de son propre poids, contre l'autre électrode dont elle est séparée par un matériau isolant électrique laissant passer la solution d'électrolyse et dont la forme et les dimensions permettent aux surfaces actives des
10 deux électrodes de rester parallèles au cours de l'électrosynthèse,

- la surface active de l'électrode non consommable présente en tous ses points d'une part une inclinaison constante par rapport à
15 une direction D faisant un angle inférieur à 45 degrés avec la verticale et d'autre part une inclinaison inférieure à 45 degrés par rapport à la verticale.

- toute droite de direction D passant par un point quelconque de
20 l'électrode consommable traverse la surface active de l'électrode non consommable.

L'inclinaison, en un point d'une surface, par rapport à une direction D est classiquement considérée comme étant l'angle formé par
25 le plan de tangence à la surface en ce point et par la droite ayant la direction D passant par ce point.

Une direction peut être matérialisée par une infinité de droites parallèles.

30

De façon préférée, la direction D par rapport à laquelle la surface de l'électrode non consommable présente une inclinaison constante est la direction verticale. Dans ce cas préféré, pour lequel les directions D et verticale sont confondues, l'angle formé par
35 ces deux directions est nul.

Par point quelconque de l'électrode consommable on entend un point aussi bien situé à sa surface qu'à l'intérieur du (ou des) bloc, métallique massif constituant cette électrode.

5 La cellule selon l'invention présente de nombreux avantages. Elle permet tout d'abord de maintenir un écart constant et de préférence faible (inférieur à 5 mm) entre les deux électrodes pendant toute la durée de l'électrolyse, ce qui est très important en milieu organique peu conducteur, afin d'éviter une consommation
10 électrique et un échauffement par effet Joule excessifs.

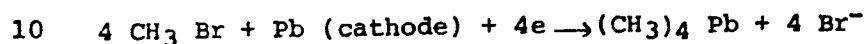
Une des deux électrodes étant progressivement consommée lors de la réaction électrochimique, il faut nécessairement un moyen permettant de maintenir constant la distance entre les deux électrodes,
15 ce qui est obtenu dans le cadre de cette invention, grâce à la conception et à la géométrie particulières de la cellule. Il faut de plus pouvoir remplacer aisément l'électrode consommable dès qu'elle est complètement consommée, ou mieux, pour les procédés en continu, au fur et à mesure de sa consommation, sans arrêter et
20 perturber l'électrolyse.

La cellule selon l'invention permet un remplacement très facile de l'électrode consommable, sans arrêt de l'électrolyse, par superposition d'un (ou plusieurs) autre bloc sur le (ou les) bloc métallique massif constituant l'électrode consommable, ce qui est un
25 avantage considérable lors de la mise en oeuvre de procédés en continu. Par ailleurs toute l'électrode est consommée, sans chute ni perte. La cellule selon l'invention permet aussi d'utiliser des électrodes consommables massives, donc peu volumineuses pour une
30 masse donnée, et de formes variées. Ce fait est économiquement très intéressant.

Un autre avantage est le fait que, compte tenu de la géométrie de la cellule et notamment de l'inclinaison de l'électrode non
35 consommable, l'encombrement au sol est très réduit ce qui permet

un gain de place économiquement fort appréciable.

Dans de nombreux cas l'électrode consommable est l'anode (oxydation anodique) comme pour les exemples qui vont suivre mais parfois l'électrode consommable est la cathode comme c'est le cas pour l'électrosynthèse du plomb tétraméthyle en milieu acétonitrile à partir de bromure de méthyle avec cathode en plomb selon HE. Ulery JECS 116, 1201, 1969 :



L'électrode consommable est constituée d'au moins un bloc métallique massif. De façon préférée le métal est choisi dans le groupe constitué par le magnésium, l'aluminium, le zinc et leurs alliages, à savoir tout alliage contenant au moins un des trois métaux précités. De nombreux autres métaux conviennent également, comme notamment le cuivre, le nickel, et le plomb. Le choix du métal dépend entre autres du composé que l'on veut synthétiser. Dans le cas d'électrosynthèse de dérivés organométalliques l'électrode consommable est par exemple constituée par le métal correspondant ou un alliage à base de ce métal.

Dans le cas de l'électrosynthèse d'acides carboxyliques par réduction d'halogénures organiques en présence de CO_2 on préférera le magnésium. Pour l'électrosynthèse d'alcools par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de dérivés carboxylés ainsi que pour l'électrosynthèse de cétones et d'aldéhydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence d'anhydrides d'acides organiques on préférera un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages.

Les blocs métalliques massifs peuvent être par exemple des lingots de coulée dont la section droite est carrée, ou rectangulaire, ou trapézoïdale, ou circulaire, ou sous toute autre forme.

Ils peuvent éventuellement être usinés avant utilisation de façon à ce que leur géométrie soit adaptée à celle de l'électrode non consommable. De façon préférée, mais sans que cela ait un caractère impératif, on effectue un tel usinage pour faciliter le démarrage de l'électrolyse.

Selon une variante préférée, l'électrode consommable est constituée de blocs métalliques massifs empilés, chaque couche de l'empilement ne comprenant qu'un seul bloc. Selon une autre variante, au moins une couche de l'empilement comprend plusieurs blocs disposés côte à côte.

L'électrode consommable s'applique sous l'effet de son propre poids, par gravité, contre l'autre électrode, non consommable. Selon une variante préférée, l'électrode consommable s'applique contre l'autre électrode sous le seul effet de son propre poids. Selon une autre variante, l'électrode consommable s'applique contre l'autre électrode sous l'effet, outre de son propre poids, de celui d'une charge inerte reposant sur l'électrode consommable. De préférence, la charge inerte est conductrice de l'électricité et sert également à assurer l'alimentation électrique de l'électrode consommable.

Selon une autre variante, l'électrode consommable s'applique contre l'autre électrode sous l'effet, outre de son propre poids, de la force produite par un ressort comprimé entre la partie supérieure de l'électrode consommable et une paroi de la cellule.

Selon une autre variante préférée, la géométrie de l'électrode non consommable est telle qu'elle assure seule le maintien de l'électrode consommable, c'est-à-dire qu'aucune autre paroi de la cellule n'assure cette fonction. C'est le cas par exemple lorsque la surface active de l'électrode non consommable est conique ou diédrique. Ces deux variantes préférées sont ultérieurement décrites

(figures 1 à 4).

Le maintien de l'électrode consommable peut être également assuré, selon une autre variante, à la fois par l'électrode non consommable et par une paroi inerte de la cellule. C'est le cas par
5 exemple lorsque la surface active de l'électrode non consommable se présente sous la forme d'une surface plane formant un dièdre avec une paroi inerte de la cellule. Cette variante est également ultérieurement décrite (figure 5).

10 L'électrode non consommable est réalisée en un matériau conducteur. De façon non limitative on peut citer les métaux tels que le fer, l'aluminium et le nickel, les alliages tel que l'acier inoxydable, les oxydes métalliques tels que PbO_2 et NiO_2 , le graphite. De façon préférée elle est en un métal choisi dans le groupe cons-
15 titué par le nickel et l'acier inoxydable.

De façon préférée, la distance entre les surfaces actives des deux électrodes est inférieure à 5 mm. Cette distance est classiquement mesurée sur une perpendiculaire commune, entre les deux surfaces
20 parallèles.

Les deux électrodes sont séparées par un matériau isolant électrique laissant passer la solution d'électrolyse et dont la forme et les dimensions permettent aux surfaces actives des 2 électrodes
25 de rester parallèles au cours de l'électrosynthèse. Bien entendu, ce matériau isolant électrique doit avoir une résistance mécanique suffisante pour supporter l'électrode consommable qui repose sur ce matériau.

30 De façon préférée, le matériau isolant électrique est une matière plastique en forme de grillage dont l'épaisseur est inférieure à 5 mm et dont le maillage est constitué de deux réseaux de fils parallèles, ces deux réseaux étant superposés, croisés, fixés l'un sur l'autre aux points de contact des fils, l'épaisseur des fils
35 de chaque réseau étant la même. En général les deux réseaux sont

fixés l'un sur l'autre par soudure et les fils des deux réseaux ont la même épaisseur.

5 A titre indicatif, la distance entre les fils de chaque réseau est comprise entre quelques millimètres et quelques centimètres.

Les fils de chaque réseau peuvent ne pas être parallèles ; leur épaisseur peut ne pas être constante pourvu qu'après assemblage des réseaux, le grillage présente une épaisseur maximale constante
10 en plusieurs points, inférieure à environ 5 mm.

La section des fils peut être quelconque, par exemple carrée, rectangulaire, circulaire, elliptique, trapézoïdale.

15 La matière plastique peut être par exemple en polypropylène, en polyéthylène ou en polytétrafluoroéthylène.

De tels grillages en matière plastique présentent d'une part un taux de vide élevé, ce qui permet une circulation aisée de la solution d'électrolyse entre les deux électrodes et d'autre part une
20 relativement faible surface de contact avec les électrodes, ce qui évite une trop forte diminution de leur surface active.

Comme autres matériaux séparant les deux électrodes, on peut utiliser, dans le cadre de la présente invention, un tissu, une toile
25 ou un matériau poreux d'épaisseur constante comme par exemple une céramique ou un feutre.

Le renouvellement de la solution d'électrolyse entre les électrodes peut être, par exemple, assuré par agitation mécanique ou par
30 circulation forcée à l'aide d'une pompe, par exemple.

En cours d'électrolyse, la surface active de l'électrode consommable en regard de la surface active de l'autre électrode se dis-
35

sout. L'électrode consommable descend donc progressivement, par gravité, sous le simple effet de son propre poids. Par ailleurs, la dissolution étant plus forte aux endroits les plus proches de l'électrode non consommable, l'électrode consommable a tendance à
5 épouser au mieux la forme de l'électrode non consommable, ce qui limite les risques de dissolution irrégulière.

La description suivante de trois modes particuliers de réalisation de l'invention illustre l'invention, sans la limiter.

10

- La figure 1 représente une vue de face d'un premier mode de réalisation d'une cellule d'électrolyse selon l'invention,
- La figure 2 représente, en coupe droite selon la ligne II-II, la cellule représentée figure 1,

15

- La figure 3 représente une vue de face d'un second mode de réalisation d'une cellule d'électrolyse selon l'invention,
- La figure 4 représente, en coupe droite selon IV-IV, la cellule représentée figure 3.

20

- La figure 5 représente une coupe en section droite d'un troisième mode de réalisation d'une cellule d'électrolyse selon l'invention,

- La figure 6 représente une vue en perspective d'une matière plastique en forme de grillage utilisable comme matériau isolant électrique entre les deux électrodes, et

25

- La figure 7 représente un schéma synoptique d'une installation complète d'électrolyse.

30

La cellule d'électrolyse représentée aux figures 1 et 2 comprend une cuve dont l'une des parois est constituée par la cathode 2, non consommable. La surface active de l'électrode non consommable 2 est constituée de deux surfaces rectangulaires, de mêmes dimensions, disposées en forme de dièdre dont l'arête 3, horizontale, constitue la partie la plus basse de la cuve.

35

Cette surface active présente en tous ses points une inclinaison constante de 17 degrés par rapport à la direction 9, qui est la

direction verticale et qui peut être par exemple matérialisée par la verticale du plan de coupe selon II-II passant par l'arête 3.

5 Les autres parois de la cuve sont d'une part des parois verticales passant par les arêtes de la cathode 2 autres que l'arête 3 précitée et d'autre part une paroi horizontale 10 fermant la cuve à sa partie supérieure. Toutes ces parois, autres que celles constituant la cathode 2, sont en un matériau isolant électrique ou intérieurement recouvertes d'un isolant électrique 1 par exemple une
10 peinture ou tout autre revêtement électriquement isolant.

L'anode 4 est constituée d'un empilement de lingots métalliques massifs de section trapézoïdale. Chaque couche de l'empilement ne comprend qu'un seul lingot. Les dimensions (longueur et largeur)
15 des lingots sont légèrement inférieures à celles de la cuve.

Toute droite de direction 9 passant par un point quelconque de l'anode 4 consommable traverse la surface active de la cathode 2 non consommable.

20

L'anode 4 s'applique sous le seul effet de son propre poids contre la cathode 2 qui, seule, assure le maintien de l'anode 4.

L'anode 4 et la cathode 2 sont séparées par une matière plastique 5 en forme de grillage. La figure 6 en représente une vue en
25 perspective. Le grillage est constitué de deux réseaux de fils parallèles $A_1 B_1 C_1 \dots N_1$ d'une part et $A_2 B_2 C_2 \dots N_2$ d'autre part. Les fils de ces deux réseaux sont cylindriques, de diamètre 1 mm. La distance entre les fils est de 1 cm.

30

Les deux réseaux sont superposés, croisés à angle droit et soudés aux points de contact des fils.

La solution 6 d'électrolyse circule de bas en haut dans la cel-
35

lule. Des canalisations 8 permettent l'arrivée et la sortie de cette solution 16, dans le sens des flèches 7.

Les électrodes 2 et 4 sont alimentées en courant électrique par une source de tension continue, non représentée sur les figures 1 et 2.

Lorsque l'on fait pivoter la cellule autour de l'arête 3 d'un angle α , la direction 9 devient une direction D faisant un angle α avec la direction verticale ; la surface active de l'électrode non consommable 2 présente toujours en tous ses points une inclinaison constante de 17 degrés par rapport à cette direction D et toute droite de direction D passant par un point quelconque de l'anode 4 consommable traverse la surface active de la cathode 2 non consommable. Tout d'abord α doit être inférieur à 45 degrés dans le cadre de la présente invention. Par ailleurs, par rapport à la verticale, l'inclinaison de la surface active de l'électrode 2 est $(17 + \alpha)$ pour une des surfaces rectangulaires et $|17 - \alpha|$ pour l'autre, soit $|17 + \text{ou} - \alpha|$. Dans le cadre de la présente invention, cette inclinaison $|17 + \text{ou} - \alpha|$ par rapport à la verticale doit être inférieure à 45 degrés, c'est-à-dire, pour ce mode particulier de réalisation, que α doit être inférieur à 28 degrés. Dans le cas contraire, on peut constater des anomalies importantes de fonctionnement de la cellule, notamment au niveau du déplacement de l'électrode consommable.

La cellule d'électrolyse représentée figures 3 et 4 comprend une cuve dont la paroi inférieure est constituée par la cathode 12, non consommable. La surface active de l'électrode non consommable 12 est conique, la pointe du cône étant dirigée vers le bas. Cette surface active présente en tous ses points une inclinaison constante de 15 degrés par rapport à la direction 19 qui est celle de l'axe du cône. Pour la cellule représentée figures 3 et 4 cet axe est vertical.

La paroi supérieure 21 de la cuve est cylindrique et prolonge le cône de façon telle que le cylindre et le cône ont le même axe, le diamètre du cylindre étant le même que celui du cercle de base du cône.

5

Une paroi horizontale 20 circulaire, de diamètre égal à celui du cylindre, ferme la cuve à sa partie supérieure.

Les parois 20 et 21 sont en un matériau isolant électrique ou intérieurement recouvertes d'un isolant électrique 11 par exemple une peinture ou tout autre revêtement électriquement isolant.

10

L'anode 14 est constituée d'un empilement de lingots métalliques massifs cylindriques dont le diamètre est légèrement inférieur à celui de la paroi cylindrique 21 de la cuve. Elle s'applique sous le seul effet de son propre poids contre la cathode 12 qui, seule, assure le maintien de l'anode 14.

15

Toute droite de direction 19 passant par un point quelconque de l'anode 14 consommable traverse la surface active de la cathode 12 non consommable.

20

L'anode 14 et la cathode 12 sont séparées par une matière plastique 15 en forme de grillage tel que celui représenté figure 6 et précédemment décrit.

25

La solution 16 d'électrolyse circule de bas en haut dans la cellule. Des canalisations 18 permettent l'arrivée et la sortie de cette solution 16, dans le sens des flèches 17.

30

La canalisation d'arrivée prolonge la pointe de la cathode 12 selon l'axe de la cellule. Les électrodes 12 et 14 sont alimentées en courant électrique par une source de tension continue, non représentée aux figures 3 et 4.

35

Lorsque l'on fait pivoter l'axe de la cellule d'un angle α autour de la pointe du cône, la surface active de l'électrode non consommable 12 présente toujours en tous ses points une inclinaison constante de 15 degrés par rapport à la direction D représentée par l'axe de la cellule et toute droite de direction D passant par un point quelconque de l'anode 14 consommable traverse la surface active de la cathode 12 non consommable. Tout d'abord α doit être inférieur à 45 degrés dans le cadre de la présente invention. Par ailleurs, par rapport à la verticale, l'inclinaison de la surface active de l'électrode non consommable 12 est comprise entre $(15 + \alpha)$ et $|15 - \alpha|$. Dans le cadre de la présente invention l'inclinaison par rapport à la verticale doit être inférieure à 45 degrés, c'est-à-dire pour ce mode particulier de réalisation, que α doit être inférieur à 30 degrés. Dans le cas contraire, on peut constater des anomalies importantes de fonctionnement de la cellule.

La cellule d'électrolyse représentée à la figure 5 comprend une cuve dont l'une des parois est constituée par la cathode 32, non consommable. La surface active de la cathode 32 est une surface rectangulaire dont un des côtés 33 est horizontal et constitue la partie la plus basse de la cuve. Cette surface active présente en tous ses points une inclinaison constante de 20 degrés par rapport à la direction 39 qui est la direction verticale qui peut être par exemple matérialisée par la verticale du plan de coupe passant par le côté 33.

Les autres parois de la cuve sont d'une part des parois verticales passant par les 4 côtés de la cathode 32 rectangulaire et d'autre part une paroi horizontale 40 fermant la cuve à sa partie supérieure. Toutes ces parois, autres que celle constituant la cathode 32 sont en un matériau isolant électrique ou intérieurement recouvertes d'un isolant électrique 31, par exemple une peinture ou tout autre revêtement électriquement isolant.

L'anode 34 est constituée d'un empilement de lingots métalliques

massifs de section rectangulaire. Chaque couche de l'empilement ne comprend qu'un seul lingot.

Les dimensions (longueur et largeur) des lingots sont légèrement inférieures à celles de la cuve.

5 L'anode 34 s'applique sous le seul effet de son propre poids contre la cathode 32 et contre la paroi 42 de la cuve qui passe par le côté 33 et qui forme un dièdre avec la cathode 32.

10 Toute droite de direction 39 passant par un point quelconque de l'anode 34 consommable traverse la surface active de la cathode 32 non consommable.

15 L'anode 34 et la cathode 32 sont séparées par une matière plastique 35 en forme de grillage tel que celui représenté figure 6 et précédemment décrit.

La solution 36 d'électrolyse circule de bas en haut dans la cellule. Des canalisations 38 permettent l'arrivée et la sortie de cette solution 36, dans le sens des flèches 37.

20 Les électrodes 32 et 34 sont alimentées en courant électrique par une source de tension continue, non représentée sur la figure 5.

25 Lorsque l'on fait pivoter la cellule d'un angle α autour du côté 33 constituant la partie la plus basse de la cuve, la direction 39 devient une direction D faisant un angle α avec la direction 39 verticale.

La surface active de la cathode 32 présente toujours bien entendu en tous ses points une inclinaison constante de 20 degrés par rapport à cette direction D.

30

Dans le cadre de la présente invention :

1) D fait un angle inférieur à 45 degrés avec la verticale donc α est inférieur à 45 degrés.

35 2) La surface active de la cathode 32 présente une inclinaison inférieure à 45 degrés par rapport à la verticale.

Pour satisfaire à l'ensemble de ces deux conditions on peut faire pivoter la cellule soit d'un angle α inférieur à 25 degrés dans le sens des aiguilles d'une montre en regardant la figure 5, soit d'un angle α inférieur à 45 degrés dans le sens inverse.

5

Les parois supérieures 10, 20 et 40 des cellules d'électrolyse selon l'invention sont amovibles ou présentent une partie amovible de façon à permettre l'introduction des blocs métalliques massifs.

10 Une installation complète permettant l'électrolyse en continu d'une solution est schématiquement représentée à la figure 7.

Elle est constituée d'un circuit fermé comprenant un réacteur 51 à double enveloppe permettant le chargement et la récupération des produits, une cellule d'électrolyse 52 et une pompe 53 permettant
15 la circulation de la solution d'électrolyse dans le circuit. La partie inférieure du réacteur 51 est reliée à la partie inférieure (entrée) de la cellule 52 et la sortie de la cellule 52 est reliée à la partie supérieure du réacteur 51.

Le réacteur 51 à double enveloppe est refroidi par une circulation
20 d'eau, symbolisée par les flèches 54.

Le sens de circulation de la solution d'électrolyse précédemment défini est symbolisé par les flèches 55.

La cellule 52 schématisée figure 7 est celle représentée aux figures 1 et 2.

25

La présente invention est également relative à l'utilisation des nouvelles cellules d'électrolyse précédemment décrites, pourvues d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages pour
30 l'électrosynthèse en milieu solvant organique de composés organiques choisis dans le groupe constitué par les acides carboxyliques, les alcools, les cétones et les aldéhydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques.

35 Selon une première variante, on utilise une cellule d'électrolyse

pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium et ses alliages pour l'électrosynthèse d'acides carboxyliques par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de gaz carbonique.

- 5 On a constaté que de façon totalement inattendue, on obtient des rendements très élevés avec peu ou pas de sous-produits alors que la mise en oeuvre est très simple et ne fait pas appel à un ou des catalyseurs. Cette utilisation particulière s'applique à l'électrosynthèse de très nombreux acides carboxyliques, aussi bien ali-
- 10 phatiques qu'aromatiques. Comme chaîne aliphatique, on peut par exemple citer les chaînes alkyles ou cycloalkyles, substituées ou non, insaturées ou non, comportant de 1 à 21 atomes de carbone.

Comme chaînes aromatiques, on peut par exemple citer les noyaux

15 phényle, thiophène, furanne et pyridine, substitués ou non substitués. Le groupement carboxyle peut aussi bien être relié à un carbone aliphatique qu'à un carbone d'un cycle aromatique.

L'utilisation d'une anode en magnésium permet d'obtenir les meilleurs résultats. En particulier des essais ont été réalisés avec

20 une anode soit en aluminium soit en zinc, toutes autres conditions identiques par ailleurs. Les rendements sont alors inférieurs à ceux obtenus avec l'anode en magnésium. Les solvants organiques utilisés sont les solvants peu protiques usuellement utilisés en électrochimie organique, comme l'hexaméthylphosphorotriamide

25 (HMPT) le tétrahydrofuranne (THF), la N-méthylpyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF).

Le solvant organique contient classiquement un électrolyte indifférent comme le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (BF_4NBU_4) ou le perchlorate de lithium.

- 30 Les rendements obtenus en carboxylate formé sont élevés, très souvent supérieurs à 99 %. Les rendements en acide carboxylique isolé varient de 70 à 90 % du rendement en carboxylate formé.

Selon une deuxième variante, on utilise une cellule d'électrolyse

35 pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe

formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages pour l'électrosynthèse d'alcools, par réduction électrochimique d'halogénures organiques présentant un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions fixé au carbone porteur de l'halogène, en présence de dérivés carbonylés.

Ces derniers peuvent aussi bien être des aldéhydes que des cétones ; les rendements sont élevés et la mise en oeuvre relativement simple.

Les halogénures organiques présentent au moins un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions, fixé au carbone porteur de l'halogène c'est-à-dire situé en position alpha par rapport à l'halogène.

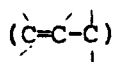
Les atomes et groupements fonctionnels qui stabilisent les carbanions sont bien connus de l'homme de métier. On peut citer par exemple les halogènes, les groupements esters, cétoniques, allyliques, benzéniques, alcoxy, nitrile.

De façon préférée, les halogénures organiques utilisables dans le cadre de la présente invention répondent à la formule générale RX dans laquelle X représente un atome d'halogène et R représente :

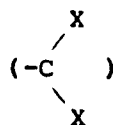
- un groupement benzylique, substitué ou non substitué

(Ar-C₁, Ar représentant un groupement aromatique)

- un groupement allylique, substitué ou non substitué

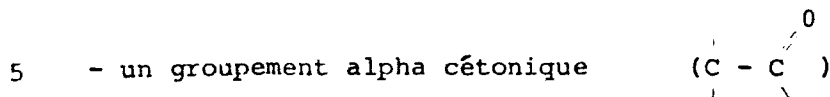
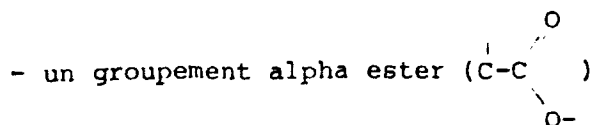


- un groupement alpha monohalogéné ($-\text{C}_1-\text{X}$), alpha dihalogéné



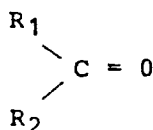
ou alpha trihalogéné (CX₃)

18



A titre illustratif et non limitatif, on peut citer par exemple le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle, le chlorure d'allyle, le 3-chloro 2 méthyl propène, le 3-chloro 1 butène, le 1-chloro
10 1-méthyl acétate d'éthyle, le tétrachlorure de carbone, le dichlorophényl-méthane, le 1-phényl 3-chloro propène et le 1-méthyl 3-chloropropène.

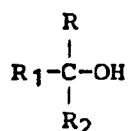
Selon un mode particulier de réalisation les dérivés carbonylés
15 répondent à la formule générale



20 dans laquelle R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène,
 - une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou non substituée, saturée ou non saturée,
 - 25 - un groupement aryle, substitué ou non substitué,
- ou bien encore, R₁ et R₂, conjointement avec l'atome de carbone auxquels il sont attachés, forment un cycle, saturé ou non saturé, substitué ou non substitué, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le
30 soufre. A titre illustratif et non limitatif, on peut citer par exemple l'acétone, la cyclohexanone, la méthyléthylcétone, l'acétaldehyde, la benzophénone et la dichlorobenzophénone.

Selon une variante préférée, les alcools obtenus selon le procédé objet de la présente invention répondent à la formule générale



5

dans laquelle R, R₁ et R₂ ont la signification précitée.

De façon particulièrement préférée, lorsque les dérivés carbonylés sont des cétones, c'est-à-dire lorsque R₁ et R₂ sont différents de l'hydrogène, on obtient des alcools tertiaires.

10

En règle générale, pour réaliser la présente invention, il est bien évident pour l'homme de métier que le dérivé carbonylé doit être plus difficilement réductible que l'halogénure organique et aucun des substituants portés par R₁ et R₂ ne doit être plus électrophile que le groupement carbonylé lui-même.

15

Les solvants organiques et les électrolytes indifférents utilisés sont les mêmes que ceux précités pour la synthèse d'acides carboxyliques. De façon préférée on utilise le DMF comme solvant et l'électrolyse est conduite à une température comprise entre - 20 °C et + 30 °C.

20

Selon une troisième variante, on utilise une cellule d'électrolyse pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages pour l'électrosynthèse de cétones et d'aldéhydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence d'anhydrides d'acides organiques. La mise en oeuvre est simple et les rendements massique et faradique élevés.

25

30

Selon un mode particulier de réalisation, les halogénures organiques répondent à la formule générale R₃X dans laquelle X représente un halogène choisi dans le groupe constitué par le chlore, le brome et l'iode et R₃ représente :

35

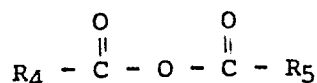
- une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique,
substituée ou non substituée, saturée ou non saturée,
 - un groupement aryle, substitué ou non substitué,
 - un hétérocycle aromatique, substitué ou non
- 5 substitué, comme par exemple le cycle thiophène, furanne ou
pyridine.

De façon préférée, R_3 représente une chaîne aliphatique substituée
par au moins un groupement aromatique comme par exemple dans le
10 chlorure de benzyle, le bromure de benzyle, le 1-phényl 1-chloro
éthane et le 1-phényl 1-chloro propane.

De façon générale R_3 peut être porteur de fonctions non électro-
réductibles ou plus difficilement réductibles que la liaison R_3-X ,
dans les conditions expérimentales de l'électrosynthèse. De telles
15 fonctions non électroréductibles sont par exemple les fonctions
cyano, éther, sulfure ou ester.

Selon un autre mode particulier de réalisation, les anhydrides
d'acides organiques répondent à la formule générale

20



dans laquelle, R_4 représente :

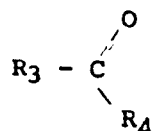
25

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou
non substituée, saturée ou non saturée,
- un groupement aryle, substitué ou non substitué, ou
- 30 - un hétérocycle aromatique, substitué ou non substitué,
comme par exemple le cycle furanne, thiophène ou pyridine,

et R_5 représente :

- une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou
non substituée, saturée ou non saturée,
- 35 - un groupement aryle substitué ou non substitué,

- un hétérocycle aromatique, substitué ou non substitué, comme par exemple le cycle furanne, thiophène ou pyridine, ou
 - un groupement OR_6 dans lequel R_6 représente :
 - * une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou non substituée, saturée ou non saturée,
 - * un groupement aryle, substitué ou non substitué,
 - * un hétérocycle aromatique, substitué ou non substitué, comme par exemple le cycle furanne, thiophène ou pyridine,
- ou bien encore R_4 et R_5 forment au moins un cycle, substitué ou non substitué, comme c'est le cas par exemple pour l'anhydride phtalique ou l'anhydride succinique.
- Lorsque R_5 représente un groupement OR_6 , les anhydrides correspondants sont alors des anhydrides mixtes d'acides carboxyliques et d'acide carbonique. Dans les autres cas, ce sont des anhydres d'acides carboxyliques.
- Lorsque R_4 représente un atome d'hydrogène, on obtient des aldéhydes. Dans ce cas, lorsque les halogénures organiques répondent à la formule générale R_3X précédemment définie, les aldéhydes obtenus répondent à la formule générale R_3CHO . Dans les autres cas, lorsque R_4 ne représente pas un atome d'hydrogène, on obtient des cétones. Ces cétones répondent à la formule générale



lorsque les halogénures organiques répondent à la formule générale :



De façon générale, R₄ et R₅ peuvent être porteurs de fonctions non électroréductibles, ou plus difficilement réductibles que la liaison R₃-X, dans les conditions expérimentales de l'électrosynthèse, et aucune des fonctions portées par R₃ ou R₄ ne doit être plus électrophile que la fonction anhydride elle-même.

De façon préférée, R₄ et R₅ représentent une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée.

De façon également préférée, R₄ et R₅ sont identiques.

De façon particulièrement préférée, R₄ et R₅ sont identiques et représentent une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comme c'est le cas par exemple pour l'anhydride acétique.

Les solvants organiques et les électrolytes indifférents utilisés sont les mêmes que ceux précités pour la synthèse d'acides carboxyliques. De façon préférée, on utilise le DMF comme solvant.

En règle générale, lors de l'utilisation d'une cellule d'électrolyse selon l'invention pour l'électrosynthèse, en milieu organique, de composés organiques ou organométalliques et notamment pour l'électrosynthèse des dérivés organiques précités, la direction D est de façon préférée la direction verticale.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

25

Exemple 1. Synthèse d'acide phénylacétique

On utilise une cellule d'électrolyse telle que celle représentée figures 1 et 2. La cathode, en acier inoxydable, a une surface active de 20 dm². Les autres parois de la cuve sont également en acier inoxydable mais sont intérieurement recouvertes d'une peinture électriquement isolante.

L'anode 4 est constituée d'un empilement de lingots massifs en magnésium. Ces lingots ont les dimensions suivantes : longueur : 360 mm, largeur supérieure : 130 mm, largeur infé-

rieur : 120 mm, hauteur : 50 mm.

La matière plastique 5 en forme de grillage est un polypropylène. Ce grillage est juste posé sur la surface active de la cathode 2 dont il épouse la forme, avant l'introduction de l'anode 4. L'installation complète est telle que celle schématisée à la figure 7.

Pour la première électrolyse, les trois lingots inférieurs sont usinés de manière à épouser au mieux la forme diédrique de la cathode. Les autres lingots sont ensuite empilés sur ceux-ci jusqu'au sommet de la cellule.

Après avoir mélangé dans le réacteur 3 kg de chlorure de benzyle (23,7 mol), 300 g de fluoroborate de tétrabutylammonium et 27 l de NMP anhydre et imposé dans l'installation une pression en gaz carbonique de 4 bar, on fait circuler la solution ainsi obtenue dans l'installation et notamment dans la cellule d'électrolyse.

On opère à intensité constante de 60 A pendant 24 heures. Durant l'électrolyse la tension se stabilise rapidement à 12 volts environ, ce qui prouve le bon fonctionnement de la cellule, à savoir notamment que les surfaces actives des deux électrodes restent bien parallèles avec un écart constant. En fin d'électrolyse, l'acide phénylcétique formé est isolé, et identifié selon les méthodes habituelles bien connues de l'homme de métier.

Par double pesée de l'anode, on a mesuré une perte de poids de 590 g.

L'acide formé a été isolé après extraction à l'éther puis évaporation. L'acide phénylacétique a été identifié par son point de fusion (76 °C) et par ses spectres RMN et IR. Le rendement obtenu en produit isolé est de 90 % par rapport au chlorure de benzyle initial.

Pour réaliser ensuite d'autres électrolyses, on peut, avant ou pendant l'électrolyse, rajouter quelques lingots sur l'empilement restant afin de compenser ceux ayant été consommés en cours de la

première électrolyse. Pour ces autres électrolyses, les conditions optimales de fonctionnement sont réunies dès le début de l'électrolyse puisque l'anode est alors déjà en position optimale par rapport à la cathode.

5

Exemple 2. Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

On utilise une cellule à électrolyse telle que celle représentée aux figures 1 et 2. La cathode 2 en nickel, a une surface active
10 de 1 dm². Les autres parois de la cuve sont en acier inoxydable et sont intérieurement recouvertes d'une peinture 1 électriquement isolante. L'anode 4 est constituée d'un empilement de blocs cubiques (de côte 50 mm) en aluminium.

La matière plastique 5 et l'installation sont les mêmes que celles
15 de l'exemple 1. Pour la première électrolyse, on a usiné le bloc inférieur d'aluminium de façon à ce que sa section droite soit trapézoïdale et puisse ainsi, lorsqu'on le coince horizontalement à la partie supérieure de la cathode, avoir dès le début de l'électrolyse, une surface active plus importante. Les autres
20 cubes ne sont pas usinés et sont empilés sur le premier jusqu'au sommet de la cellule. Après avoir mélangé dans le réacteur 200 g de chlorure de benzyle (1,58 mol), 20 g d'iodure de tétrabutylammonium, 280 g de DMF et 1500 g d'acétone, on fait circuler la solution ainsi obtenue dans l'installation.

25 Pour la première électrolyse, on opère tout d'abord à intensité constante de 1A. Dès que le bloc d'aluminium inférieur atteint le fond de la cellule, on maintient une intensité constante de 2,5 A. La tension d'électrolyse reste alors stable, à 15 V environ, ce qui prouve le bon fonctionnement de la cellule. On stoppe
30 l'électrolyse après 42 h.

Après l'arrêt de l'électrolyse, le diméthylbenzylcarbinol formé est isolé, et identifié selon les méthodes habituelles, bien connues de l'homme de métier. L'alcool formé a été isolé après hydro-
35 lyse de la solution à l'aide d'une solution aqueuse de chlorure

d'ammonium et extraction à l'éther. Après évaporation de l'éther, l'alcool brut a été purifié par distillation. L'alcool pur ainsi isolé (pureté vérifiée par CPG) est identifié par ses spectres RMN et IR. Le rendement en diméthylbenzylcarbinol distillé ainsi obtenu est de 56 % (pureté supérieure à 95 %).

Pour réaliser ensuite d'autres électrolyses, l'intensité du courant est dès le départ fixée à 2,5 A puisque les conditions optimales de fonctionnement sont alors déjà réunies, l'anode étant en position optimale par rapport à la cathode.

Exemple 3. Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

On réalise le même essai que celui de l'exemple 2 mais sans usiner le bloc inférieur de l'anode. Le même résultat est obtenu mais l'équilibre de fonctionnement est plus long à atteindre.

Exemple 4. Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

On utilise une cellule d'électrolyse telle que celle représentée aux figures 3 et 4. La cathode 12, en acier inoxydable, est un cône de hauteur 100 mm et de diamètre de base 53 mm. Les autres parois de la cuve sont en acier inoxydable et sont intérieurement recouvertes d'un revêtement 11 inerte et isolant électrique.

L'anode 14 est constituée d'un empilement de blocs cylindriques en aluminium de diamètre 50 mm et de hauteur 100 mm.

La matière plastique 15 et l'installation sont les mêmes que celles de l'exemple 1. Pour la première électrolyse, on a usiné le bloc inférieur d'aluminium de façon à ce qu'il se présente approximativement sous la forme d'un cône de hauteur 100 mm et de diamètre de base 50 mm, ce qui se réalise facilement à partir d'un bloc cylindrique ayant ces dimensions.

Après positionnement de la matière plastique 15 en forme de grillage sur la surface active de la cathode, on introduit le bloc

usiné qui épouse la forme de la cathode, puis on empile sur ce bloc inférieur plusieurs autres blocs jusqu'au sommet de la cellule.

On opère ensuite dans les mêmes conditions que pour l'exemple 2.

5 La tension d'électrolyse se stabilise très rapidement, du fait de l'usinage du premier bloc. Le rendement en diméthylbenzylcarbinol distillé obtenu est de 60 % (pureté supérieure à 95 %).

Exemple 5. Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

10

On réalise le même essai que celui de l'exemple 4 mais sans usiner le bloc inférieur avant la première électrolyse. Le même résultat est obtenu mais l'équilibre de fonctionnement est beaucoup plus long à atteindre.

15

Exemple 6. Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

On réalise le même essai que celui de l'exemple 3, à la seule différence que l'anode 4 est constituée d'un empilement de blocs de
20 longueur 50 mm de hauteur 50 mm et de largeur 25 mm, chaque couche de l'empilement étant constituée de 2 blocs placés côte à côte. Le diméthylbenzylcarbinol pur est obtenu avec un rendement de 53 %.

Exemple 7. Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

25

On utilise une cellule d'électrolyse telle que celle représentée à la figure 5. La cathode 32 en nickel, a une surface active de 0,5 dm². Les autres parois de la cuve sont en acier inoxydable et sont intérieurement recouvertes d'une peinture 31 électriquement
30 isolante.

L'anode 34 est constituée d'un empilement de blocs en aluminium de longueur 50 mm, de hauteur 50 mm et de largeur 30 mm.

La matière plastique 35 et l'installation sont les mêmes que celles de l'exemple 1. Pour la première électrolyse, on usine les

35

2 blocs inférieurs de façon à ce que leur géométrie soit conjuguée à celle de la partie inférieure diédrique de la cellule. On empile alors sur ces 2 blocs, d'autres blocs non usinés jusqu'au sommet de la cellule. On opère ensuite dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 2.

On obtient du diméthylbenzylcarbinol pur avec un rendement de 51 %.

Pour réaliser ensuite d'autres électrolyses, il suffit éventuellement de rajouter quelques blocs par le sommet de la cellule puisque les conditions optimales de fonctionnement sont déjà réunies, l'anode étant en position optimale par rapport à la cathode.

Exemples 8 à 23. Synthèse de divers autres acides organiques

Les exemples suivants ont été conduits dans les mêmes conditions générales que celles de l'exemple 1. Les dérivés halogénés répertoriés dans le tableau I ont été utilisés à la place du chlorure de benzyle. Le tableau I précise également le solvant utilisé et les résultats obtenus. Les acides obtenus ont été identifiés par spectrométries IR et RMN ainsi que par leur point de fusion pour certains d'entre eux.

Les rendements en acide isolé sont exprimés en % par rapport à l'halogénure organique de départ.

Exemples 23 à 32. Synthèse de divers autres alcools

Les exemples suivants ont été conduits dans les mêmes conditions générales que celles de l'exemple 2.

Le tableau II précise pour chaque exemple le dérivé halogéné et le dérivé carbonylé de départ, la nature du solvant de l'électrolyte et des électrodes, la température à laquelle l'électrolyse est conduite, le rapport molaire entre les deux produits de départ, le nombre de Faraday par mole d'halogénure organique, le rendement en alcool pur isolé exprimé en % par rapport à l'halogénure organique de départ. Les alcools obtenus ont été identifiés par spectromé-

tries IR et RMN.

Exemple 33. Synthèse de benzylméthylcétone (phénylacétone)

5 On utilise une cellule d'électrolyse telle que celle représentée aux figures 1 et 2. La cathode 2, en nickel, a une surface de 1-dm². Les autres parois de la cuve sont en acier inoxydable et sont intérieurement recouvertes d'une peinture électriquement isolante.

10 L'anode 4 est constituée d'un empilement de blocs cubiques (de côté 50 mm) en magnésium. La matière plastique 5 et l'installation sont les mêmes que celles de l'exemple 1.

Pour la première électrolyse on a usiné le bloc inférieur de magnésium de façon à ce que sa section droite soit trapézoïdale. Les
15 autres cubes ne sont pas usinés et sont empilés sur le premier jusqu'au sommet de la cellule.

Après avoir mélangé dans le réacteur 100 g de chlorure de benzyle (0,79 mol), 700 g d'anhydride acétique (1,86 mol), 1100 g de DMF et 20 g de fluoroborate de tétrabutylammonium, on fait circuler la
20 solution ainsi obtenue dans l'installation.

L'intensité d'électrolyse est de 2A et la température de 25 °C.

Après 23 h d'électrolyse (2,2 Faraday par mole de chlorure de benzyle) on évapore le DMF et on hydrolyse le résidu par HCl dilué
25 chaud. On isole la benzylméthylcétone par extraction à l'éther avec un rendement de 39 %. La benzylméthylcétone pure ainsi isolée a été identifiée par ses spectres IR et RMN et sa pureté a été vérifiée par CPG (>95 %).

30 Exemple 34. Synthèse de 4-tertiobutylphénylacétone

On opère comme pour l'exemple 33 en remplaçant le chlorure de benzyle par le 4 tertibutylphénylchlorométhane.

La 4 tertibutylphénylacétone pure ainsi isolée (rendement 73 %) a
35 été identifiée par ses spectres IR et RMN et sa pureté a été véri-

fiée par CPG ($>95\%$).

Exemple 35. Synthèse de 3,4 diméthoxyphénylacétone

5 On opère comme pour l'exemple 33 en remplaçant le chlorure de benzyle par le 3,4 diméthoxyphénylchlorométhane.

La 3,3 diméthoxyphénylacétone pure ainsi isolée (rendement 25 %) a été identifiée par ses spectrs IR et RMN et sa pureté a été vérifiée par CPG ($\sim 95\%$).

10

15

20

25

30

35

TABLEAU I

	Halogénure organique	Solvant	Rendement en acide carboxy- lique correspondant isolé (en %)	Point de fusion de l'acide isolé en °C	
				Expérimental	Théorique
8	p-Bromofluorobenzène	THF-HMPT	85	184	185
9	1-Bromododécane	DMF	50	-	-
10	1-Bromooctadécane	THF-HMPT	41	-	-
11	Chlorobenzène	DMF	54	-	-
12	2-Chlorothiophène	THF-HMPT	80	126	129
13	3-Bromofuranne	"	78	121	122-123
14	p-Bromostyrène (mélange des isomères cis et trans)	"	80	106	trans : 135 cis : 42-56
15	p-Bromoacétophénone	"	82	206	210
16	1-Bromodécane	"	75	28	28,6
17	1-Chloroéthylbenzène (chlorure de phénétyle)	"	80	non mesuré	non répertorié
18	3-chloro 1 phényl propène	"	85	85	87

TABLEAU I (suite)

	Halogénure organique	Solvant	Rendement en acide carboxylique correspondant isolé (en %)	Point de fusion de l'acide isolé en °C	
				Expérimental	Théorique
19	Monochloroacétone	DMF	82	-	-
20	Chloroacétate d'éthyle	THF	80	-	-
21	Bromobenzène	DMF	85	122	122,4
22	1,3 dichloroacétone	DMF	80	-	-
23	1,2 dichloroacétone	DMF	82	-	-

TABLEAU II

EX N°	Halogénure organique	Dérivé carbonylé	Rapport molaire dérivé carbonylé halogénure	Solvant	Electrolyte	Anode	Cathode	Tempé- rature (°C)	Nombre de F par mole d'halogénure organique
24	3-chloro 2 méthyl pro- pène $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	cyclo- hexanone	3,2	DMF	N(Bu) ₄ I	Dura- lumin	Ni	- 20	2
25	3-chloro 2 méthyl propène	acétone	11,3	Acétone DMF 80/20	N(Bu) ₄ I	Dura- lumin	Ni	- 20	2,5
26	3-chloro 2 méthyl propène	benzal- déhyde	5	DMF	N(Bu) ₄ I	Al	C	- 10	3,5
27	2-chloro propionate d'éthyle	acétone	9	Acétone DMF 80/20	N(Bu) ₄ I	Mg	C	- 20	2,5
28	C Cl ₄	acétone	9	Acétone DMF 80/20	N(Bu) ₄ I	Mg	C	- 20	2

TABLEAU II (suite)

EX N°	Halogénure organique	Dérivé carbo- nylé	Rapport molaire dérivé carbonylé halogénure	Solvant	Electrolyte	Anode	Cathode	Tempé- rature du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)
29	CCl ₄	Benzal- déhyde	4,3	DMF	N(Bu) ₄ I	Mg	C	- 10	2
30	3-chloro 1 méthyl propène CH ₃ -CH=CH-CH ₂ Cl	acétone	10,4	acétone DMF 80/20	N(Bu) ₄ I	Dura- lumin	Ni	- 10	2
31	3-chloro 1 butène CH ₂ =CH-CH-CH ₃ Cl	acétone	10,6	acétone DMF 80/20	N(Bu) ₄ I	Dura- lumin	Ni	- 10	2
32	chlorure de benzyle C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	méthyl- éthyl- cétone	7,3	DMF	N(Bu) ₄ BF ₄	Mg	acier inox	+ 6	2

TABLEAU II (suite)

Exemple N°	Alcool formé	Rendement (%)
24	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{S}$ 	20
25	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{OH}$	95
26	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{OH}$	70
27	$\text{OH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}}}$	42
28	$\text{C Cl}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{OH}$	45
29	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CHOH}}{\underset{\text{CCl}_3}{\underset{ }{\text{C}}}}$	60

TABLEAU II (suite)

Exemple N°	Alcool formé	Rendement (%)
30	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	 cis : 11 trans : 20 68
31	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	 53 cis : 12 trans : 34
32	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	 50

Revendications

1. Cellule d'électrolyse pour l'électrosynthèse en milieu organique de composés organiques ou organométalliques, comportant deux
5 électrodes (2-12) et (4-14) dont seule l'une (4-14) est consommée au cours de l'électrosynthèse par la réaction électrochimique dont elle est le siège, caractérisée en ce que :

- l'électrode consommable (4-14) est constituée d'au moins un bloc
10 métallique massif et s'applique sous l'effet de son propre poids contre l'autre électrode (2-12) dont elle est séparée par un matériau isolant électrique (5-15) laissant passer la solution (6-16) d'électrolyse et dont la forme et les dimensions permettent aux
15 surfaces actives des deux électrodes (2-12) et (4-14) de rester parallèles au cours de l'électrosynthèse;

- la surface active de l'électrode (2-12) non consommable présente d'une part une inclinaison constante par rapport à une direction D
(9-19) faisant un angle inférieur à 45 degrés avec la verticale et
20 d'autre part une inclinaison inférieure à 45 degrés par rapport à la verticale;

- toute droite de direction D (9-19) passant par un point quelconque de l'électrode (4-14) consommable traverse la surface active
25 de l'électrode (2-12) non consommable.

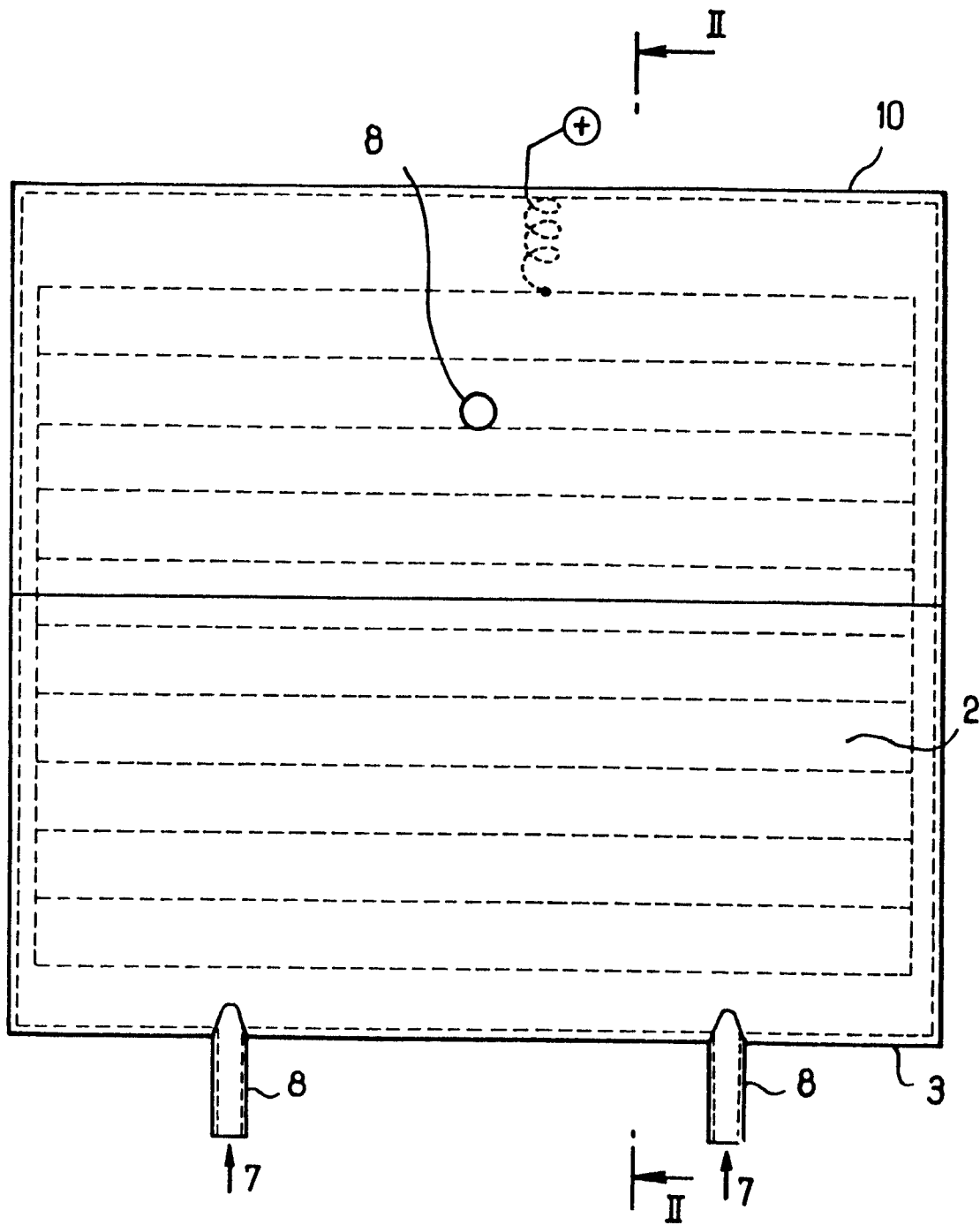
2. Cellule d'électrolyse selon la revendication 1 caractérisée en ce que la direction D (9-19) est la direction verticale.

30 3. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que l'électrode consommable (4-14) est constituée de blocs métalliques massifs empilés, chaque couche de l'empilement ne comprenant qu'un seul bloc.

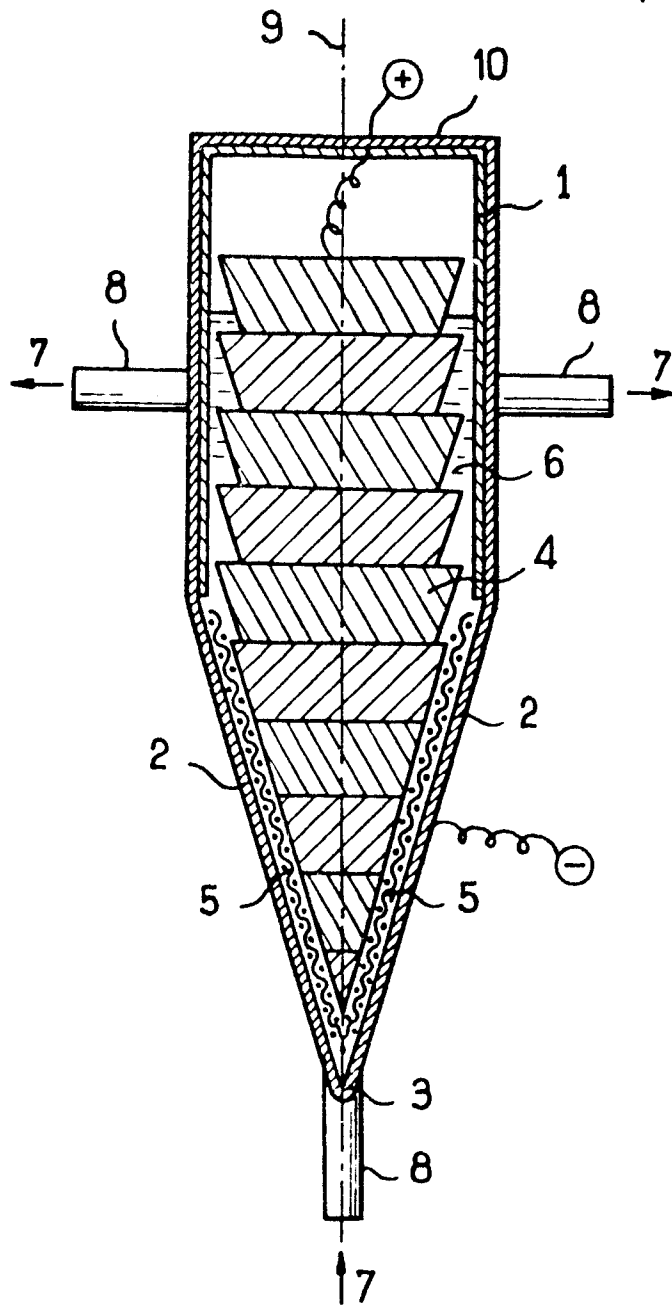
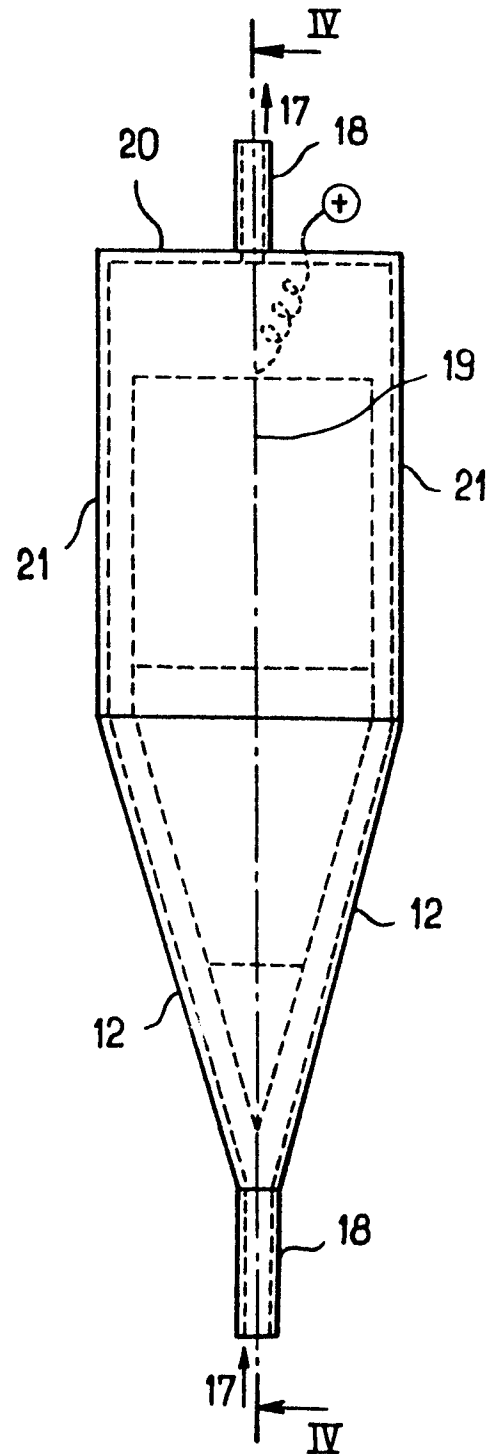
4. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la surface active de l'électrode non consommable (2-12) est constituée de deux surfaces rectangulaires de mêmes dimensions, disposées en forme de dièdre.
- 5
5. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la surface active de l'électrode non consommable (2-12) est conique.
- 10
6. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'électrode non consommable (2-12) est en un métal choisi dans le groupe constitué par le nickel et l'acier inoxydable.
- 15
7. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la distance entre les surfaces actives des deux électrodes (2-12) et (4-14) est inférieure à 5 mm.
- 20
8. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'électrode consommable (4-14) s'applique contre l'autre électrode (2-12) sous l'effet, outre de son propre poids, de celui d'une charge inerte, reposant sur l'électrode consommable (4-14).
- 25
9. Cellule d'électrolyse selon la revendication 8 caractérisée en ce que la charge inerte est conductrice de l'électricité et sert à assurer l'alimentation électrique de l'électrode consommable (4-14).
- 30
10. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que l'électrode consommable (4-14) s'applique contre l'autre électrode (2-12) sous le seul effet de son propre poids.

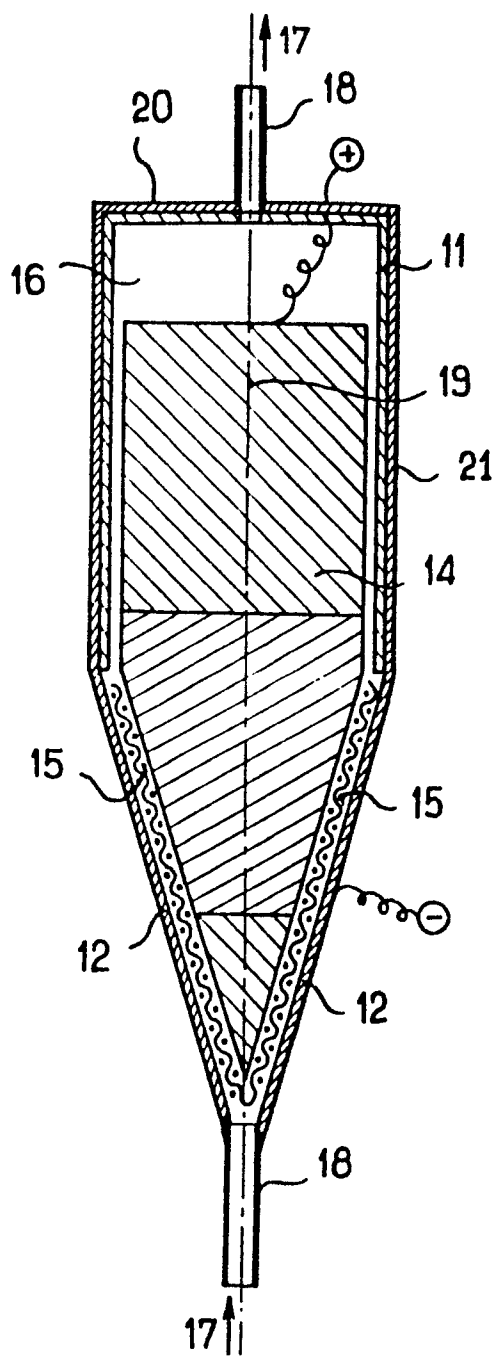
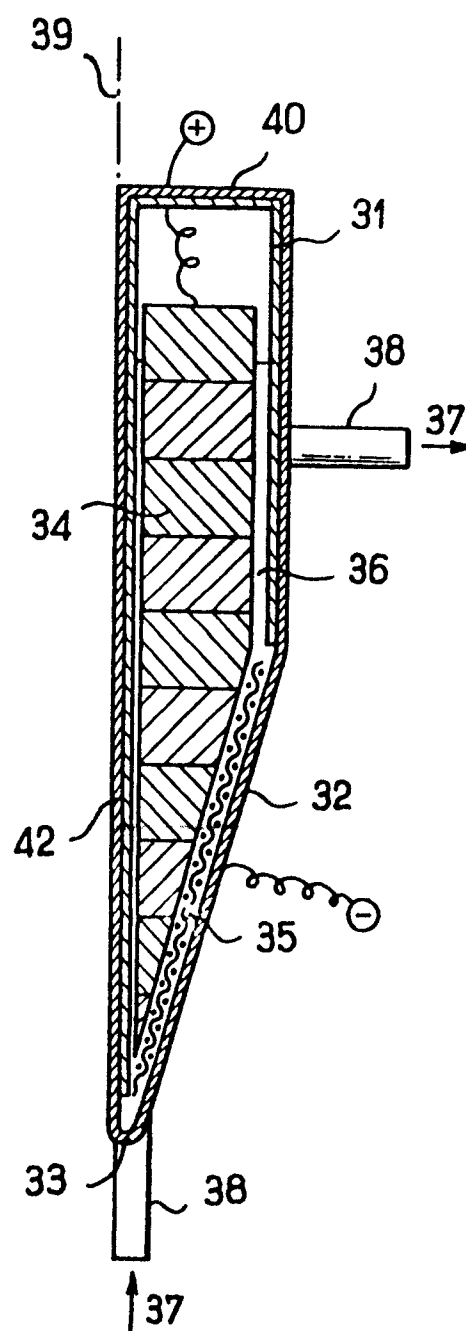
11. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le matériau isolant électrique (5-15) est une matière plastique en forme de grillage dont l'épaisseur est inférieure à 5 mm et dont le maillage est constitué de deux réseaux de fils parallèles, ces deux réseaux étant superposés, croisés, fixés l'un sur l'autre aux points de contact des fils, l'épaisseur des fils de chaque réseau étant la même.
12. Utilisation d'une cellule d'électrolyse pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages selon l'une quelconque des revendications précédentes pour l'électrosynthèse en milieu solvant organique de composés organiques choisis dans le groupe constitué par les acides carboxyliques, les alcools, les cétones et les aldéhydes, par réduction électrochimique d'halogénures organiques.
13. Utilisation, selon la revendication 12, d'une cellule d'électrolyse pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium et ses alliages pour l'électrosynthèse d'acides carboxyliques par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de gaz carbonique.
14. Utilisation, selon la revendication 12, d'une cellule d'électrolyse pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, l'aluminium, le zinc et leurs alliages pour l'électrosynthèse d'alcools par réduction électrochimique d'halogénures organiques présentant un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions fixé au carbone porteur de l'halogène, en présence de dérivés carbonylés.
15. Utilisation, selon la revendication 12, d'une cellule d'électrolyse pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, l'aluminium, le zinc et leurs al-

liages pour l'électrosynthèse de cétones ou d'aldéhydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence d'anhydrides d'acides organiques.

FIG. 1

2 / 5

FIG. 2FIG. 3

FIG. 4FIG. 5

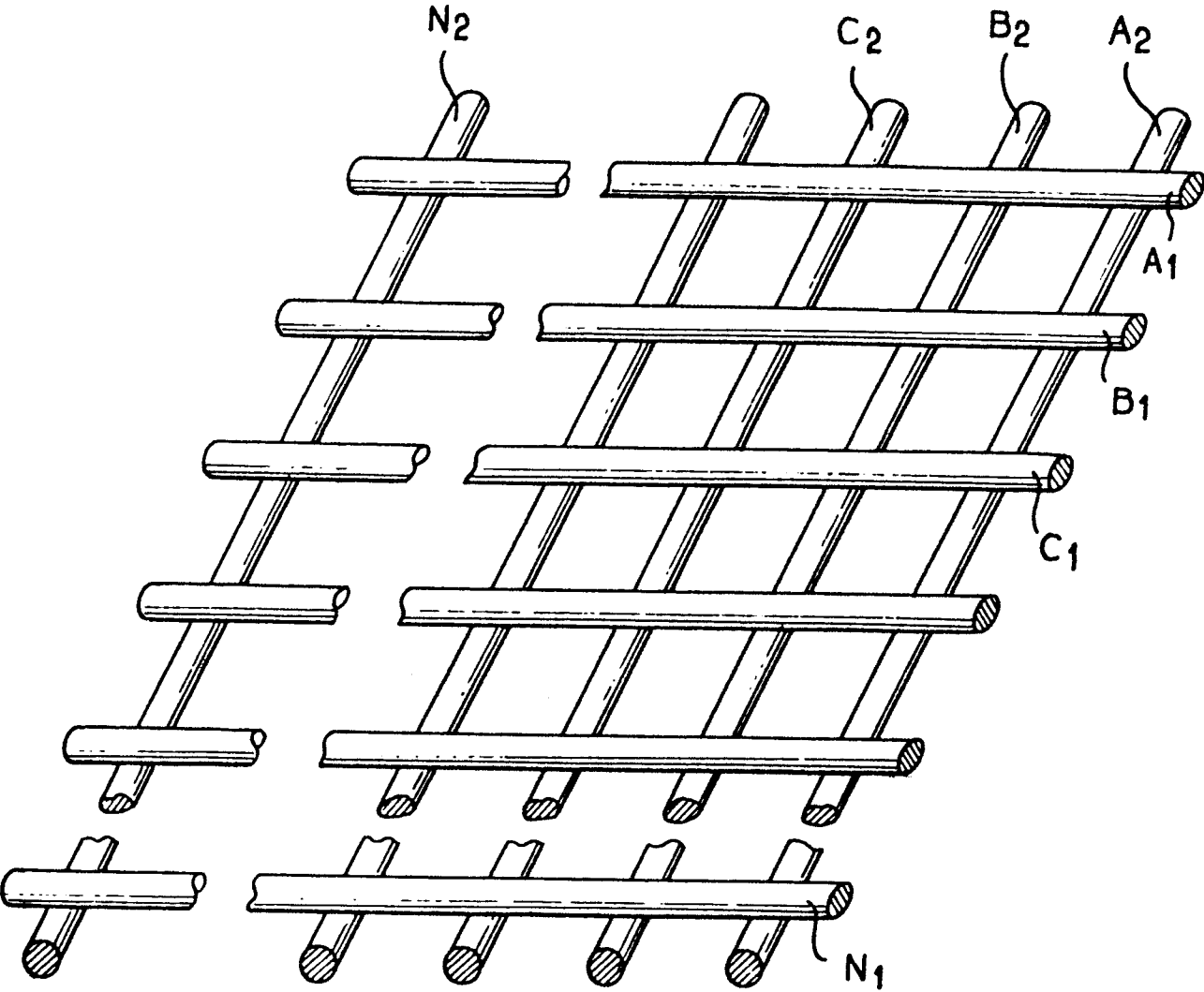
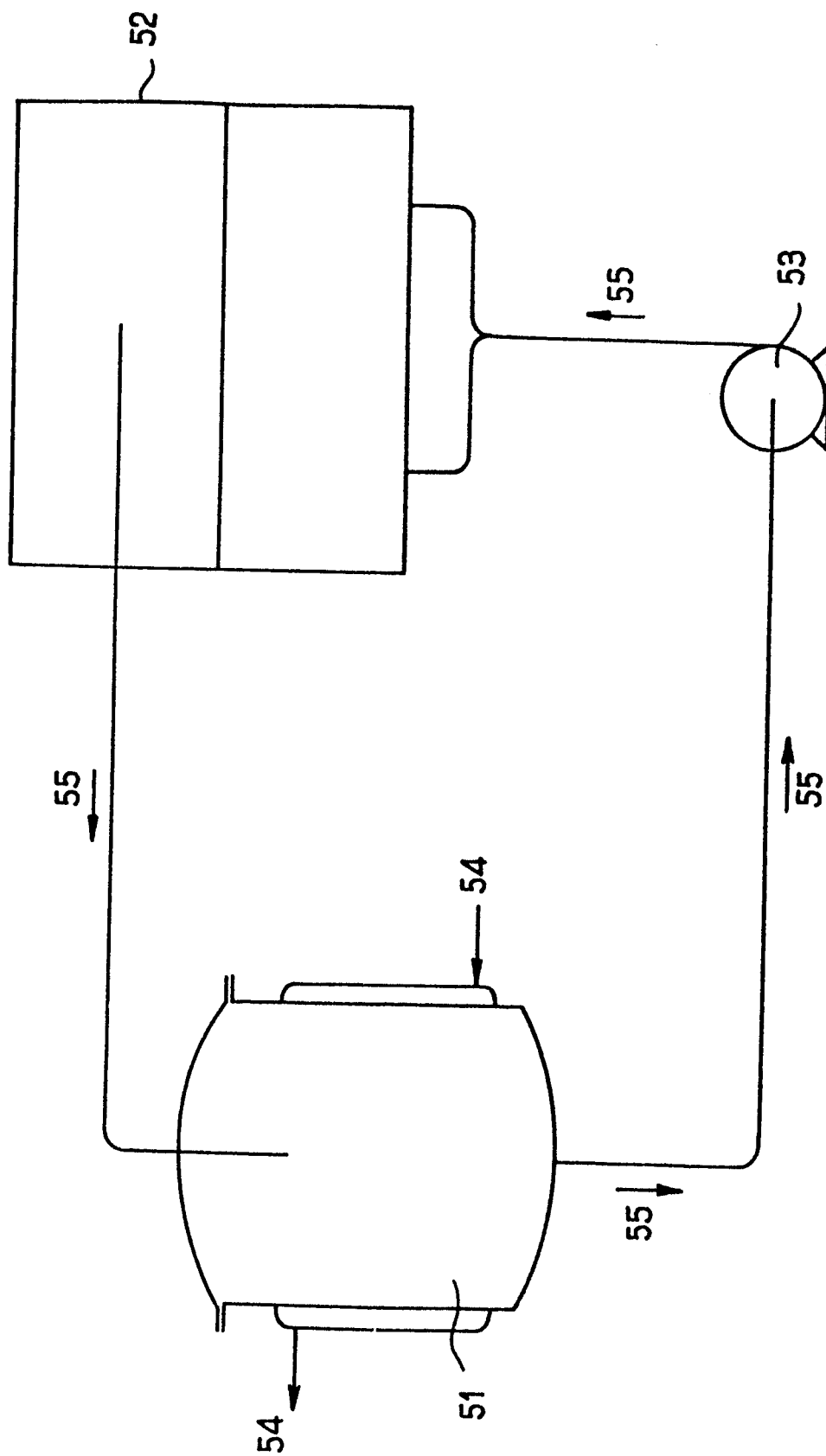


FIG. 6

FIG. 7



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0219367

Numero de la demande

EP 86 40 1895

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int Cl 4)
Y	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Derwent Publications Ltd, Section Chemical, semaine 84/25, 1er Août 1984, no. 84157153/25; & SU-A-1 046 022 (NOVCH POLY) 07-10-1983 * Résumé *	1-3, 6, 10, 11	C 25 B 9/00 C 25 B 3/00 C 25 B 11/02
D, Y	--- US-A-3 141 841 (BRAITHWAITE et al.) * Colonne 2, lignes 18-45; colonne 4, lignes 17-32; revendication 1 *	1-3, 6, 10, 11	
A	--- FR-A-1 412 239 (SOCIETA CHIMICA DELL'ANIENE) * Page 2, colonne de gauche, lignes 16-23, 27-32; revendication 1 *	1, 4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int Cl 4)
			C 25 B C 25 D C 25 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15-12-1986	Examineur COOK S.D.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	