

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86401970.8

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 B 3/04**

(22) Date de dépôt: 09.09.86

(30) Priorité: 10.09.85 FR 8513385

(43) Date de publication de la demande:
13.05.87 Bulletin 87/20

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

(71) Demandeur: **SOCIETE FRANCAISE HOECHST Société anonyme dite:**
3, avenue du Général de Gaulle
F-92800 Puteaux(FR)

(72) Inventeur: **Gimenez, Isabelle**
7 chemin du Chapitre
F-38100 Grenoble(FR)

(72) Inventeur: **Barbier, Marie-Jeanne**
7 rue Lesdiguières
F-38100 Grenoble(FR)

(72) Inventeur: **Maximovitch, Suzanne**
9 rue des Lilas
F-38240 Meylan(FR)

(72) Inventeur: **Christidis, Yani**
53, boulevard de la Villette
F-75019 Paris(FR)

(74) Mandataire: **Rinuy, Santarelli**
14, avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris(FR)

(54) **Procédé de fabrication d'acide glyoxylique par réduction électrochimique d'acide oxalique.**

(57) Ce procédé effectué à une température comprise entre 0 et 30°C dans un électrolyseur comportant, au moins un compartiment anodique contenant une anode et un anolyte, constitué par une solution aqueuse acide, au moins un compartiment cathodique et un catholyte constitué par une solution aqueuse d'acide oxalique et, entre ces deux compartiments, au moins un séparateur, est caractérisé par le fait que l'anode est constituée par un solide conducteur recouvert uniformément de dioxyde de plomb.

"Procédé de fabrication d'acide glyoxylique par réduction électrochimique d'acide oxalique"

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acide glyoxylique par réduction électrochimique d'acide oxalique.

L'acide glyoxylique est un intermédiaire industriel de synthèse couramment utilisé pour accéder à diverses matières premières telles que l'acide p-hydroxymandélique, la p-hydroxyphénylglycine. Il est principalement obtenu par oxydation ménagée du glyoxal ou par réduction électrochimique de l'acide oxalique.

La réduction électrochimique de l'acide oxalique en acide glyoxylique est connue depuis fort longtemps et elle est généralement conduite en milieu acide, à basse température, avec des électrodes à forte surtension d'hydrogène, en présence ou non d'un acide minéral protonique tel que l'acide sulfurique, d'une membrane échangeuse d'ions et elle est habituellement réalisée avec une circulation de l'électrolyte (brevets allemands n° 163.842, 194.038, 204.787, 210.693, 292.866, 347.605, 458.436 ; brevets français n° 2.062.822, 2.151.150 ; brevet indien n° 148.412 ; W. MOHRSCULZ, Z. Elektrochem. 1926, 82, 449 ; S. AVERY et al, Ber. 1899, 32, 2233-38 ; E. BAUR, Z. Elektrochem., 1919, 25, 104-5). Dans ces opérations industrielles de longue durée, les procédés décrits dans l'art antérieur ne donnent pas entièrement satisfaction. En effet, on observe très souvent, soit une baisse progressive du rendement électrique (cf brevet allemand n° 347.605, H.D.C. RARSON et al, J. Appl. Chem., 1963, 13, 233-9), soit une production de plus en plus élevée d'hydrogène à la cathode, soit une consommation rapide de l'anode.

Afin de remédier à ces inconvénients, on a proposé d'effectuer la réduction soit en présence d'amine tertiaire ou d'ammonium quaternaire (brevets français n° 2.151.151, 2.208.876) soit en contrôlant soigneusement la température du catholyte (demande de brevet japonais n°55-58380). Toutefois, ces solutions ne

permettent pas d'éviter la destruction progressive de l'anode.

Or, la demanderesse a découvert avec étonnement un procédé simple et économique de réduction électrochimique d'acide oxalique en acide glyoxylique obviant à cet inconvénient. Ce procédé réalisé à une température comprise entre 0°C et 30°C, dans un électrolyseur comportant, au moins un compartiment anodique contenant une anode et un anolyte, au moins un compartiment cathodique contenant une cathode et un catholyte constitué par une solution aqueuse d'acide oxalique et, entre ces deux compartiments au moins un séparateur, est caractérisé par le fait que l'anode est constituée par un solide conducteur recouvert uniformément de dioxyde de plomb.

Selon le procédé de l'invention, le revêtement de dioxyde de plomb est uniforme, compact, adhérent au substrat et il présente une épaisseur de 0,2 à 5 mm. Afin de faciliter son adhérence, il est parfois avantageux d'introduire entre le substrat et la couche de dioxyde de plomb, une couche intermédiaire métallique de faible épaisseur constituée par un métal choisi parmi le cuivre, l'argent, l'or.

Le revêtement de dioxyde de plomb est réalisé par des moyens connus en soi. Par exemple, il peut être effectué par dépôt électrolytique sur le support solide conducteur choisi, préalablement nettoyé, dans un électrolyseur équipé d'une cathode en cuivre et contenant un électrolyte constitué par une solution aqueuse acide de nitrate de plomb (II) et de nitrate de cuivre (II) maintenue à un pH = 2 par addition de carbonate de cuivre (II) et d'oxyde de plomb (II) sous une densité de courant de l'ordre de 30 à 50 mA/cm² et à une température d'environ 60°C.

L'uniformité du dépôt ainsi que son adhérence, sa compacité et son épaisseur qui est aisément réglée

par la durée du dépôt électrolytique, sont facilement contrôlées par observation au microscope électronique à balayage de la surface du dépôt et de la tranche après cassure de l'électrode.

5 L'analyse de la structure du dépôt au moyen des rayons X montre que celui-ci est constitué en grande partie de dioxyde de plomb cristallisé sous la forme β .

Le support solide conducteur est choisi parmi les matériaux couramment utilisés dans les procédés électrochimiques, tels que le plomb et ses alliages, le 10 graphite dense, le carbone vitreux, le titane, l'or, le platine. Avantageusement, le support solide est en graphite dense ou en titane, et préférentiellement, il est en titane.

15 La cathode est en plomb ou en l'un de ses alliages avantageusement avec le bismuth.

L'anode et la cathode peuvent prendre des formes diverses, notamment elles peuvent se présenter sous la forme de plaque, de disque, de grille. Elles 20 peuvent également posséder une structure compacte ou poreuse perméable aux gaz. D'une manière avantageuse l'anode et la cathode ont une structure perméable aux gaz.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre 25 à une température comprise entre 0°C et 30°C, avantageusement, à une température voisine de 20°C, ce qui implique très souvent, un refroidissement de la cellule, et/ou de l'anolyte et du catholyte.

L'anolyte est constitué par une solution 30 aqueuse acide.

La nature précise de cet anolyte n'est pas caractéristique de l'invention car il a essentiellement pour but d'assurer la conductivité électrique entre les deux électrodes. On utilise habituellement des solutions 35 aqueuses d'acide sulfurique, phosphorique. La concentration de ces solutions est généralement comprise

entre 0,1 et 5 moles/litre, de préférence comprise entre 0,5 et 2 moles/litre.

Le catholyte, en début d'électrolyse, est une solution aqueuse d'acide oxalique de concentration comprise entre 0,1 M et sa saturation à la température considérée. La concentration de l'acide sulfurique dans l'anolyte est avantageusement de 1 M. Au cours de l'électrolyse, les concentrations en acide oxalique et en acide glyoxylique formé peuvent être soit constantes, lorsqu'on opère en continu, soit variables lorsqu'on opère en discontinu. Avantageusement, la concentration de l'acide oxalique dans le catholyte est de $0,7 \pm 0,1$ M. Lorsqu'on opère de manière discontinue, il est avantageux d'introduire régulièrement dans le catholyte de l'acide oxalique de manière à conserver sa concentration le plus près possible de cette valeur. On sait par ailleurs, que l'acide glyoxylique se réduit aisément. Le courant parasite de réduction de l'acide glyoxylique est proportionnel à sa concentration dans le milieu réactionnel. Afin d'éviter une réduction électrochimique éventuelle de l'acide glyoxylique formé, il est avantageux de limiter le taux de transformation de l'acide oxalique mis en oeuvre aux environs de 60 % en proportions molaires.

Lorsqu'on opère en marche discontinue, il est donc avantageux d'arrêter la réduction lorsque ce taux de transformation est atteint, puis de séparer l'acide glyoxylique formé de l'acide oxalique résiduel par des moyens connus en soi, tels que notamment la fixation sélective d'acide oxalique, sur une résine échangeuse d'ions, puis récupération d'une solution aqueuse d'acide glyoxylique exempte d'autre acide minéral et/ou organique qui peut, si nécessaire, être concentrée de manière à obtenir une solution aqueuse commerciale d'acide glyoxylique à 50 % en poids. Lorsqu'on opère en marche continue, on extrait en continu l'acide

glyoxylique formé par des moyens connus en soi, et on introduit simultanément une quantité équivalente d'acide oxalique frais.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre dans un électrolyseur équipé d'au moins une membrane de séparation délimitant au moins un compartiment anodique et au moins un compartiment cathodique. Cette membrane est une membrane échangeuse d'ions, avantageusement une membrane échangeuse de cations. La nature de celle-ci n'est pas caractéristique de l'invention; c'est ainsi que l'on peut utiliser toute membrane connue, en particulier les membranes du type homogène et les membranes du type hétérogène. La perméabilité des membranes utilisées est de préférence supérieure à 60 % (détermination effectuée selon le brevet français n° 1.584.187). D'une manière avantageuse, l'anode et la cathode, présentant une structure perméable aux gaz, sont plaquées de part et d'autre de la membrane de séparation. La densité de courant à la cathode est généralement comprise entre 3 et 50 A/dm².

L'évacuation des gaz formés aussi bien à la cathode qu'à l'anode est favorisée par une circulation ascendante de l'anolyte et du catholyte le long des électrodes respectives. D'une manière avantageuse, on peut faire circuler l'anolyte plus rapidement que le catholyte. D'une manière également avantageuse, on peut équiper la cellule d'électrolyse avec une surface totale d'anode supérieure à la surface totale de cathode, avantageusement cette différence est d'environ 20 %.

Les exemples suivants sont donnés à titre explicatif et nullement limitatif de l'invention.

EXEMPLE 1 :

A - Préparation de l'anode -

Un disque de graphite de qualité 2239 de la Société LE CARBONE-LORRAINE, d'une surface géométrique de 12,5 cm² est soigneusement décapé par polarisation

anodique durant 30 minutes dans de la soude à 10 % en poids sous une densité de courant de l'ordre de 4 mA/cm², puis après lavage avec de l'eau distillée il est placé dans une solution aqueuse d'acide nitrique à 10 % en poids pendant 10 minutes et enfin il est lavé à l'eau distillée.

Ce disque est ensuite utilisé comme anode centrale dans un électrolyseur équipé de deux cathodes latérales en cuivre et contenant comme électrolyte une solution aqueuse acide (pH = 4 à 4,5) contenant 325 à 350 g/l de nitrate de plomb (II) et 25 à 30 g/l de nitrate de cuivre (II), maintenue en circulation à une température voisine de 60°C. Le dépôt de dioxyde de plomb sur l'anode est effectué sous une densité de courant de 30 à 50 mA/cm², à 60 ± 5°C, et en maintenant le pH de l'électrolyte aux environs de 2 par des additions d'oxyde de plomb (II) et de carbonate de cuivre (II). On arrête l'électrolyse lorsque l'épaisseur de dioxyde de plomb déposé sur l'anode est voisine de 0,4 mm. Un examen de ce dépôt au microscope électronique à balayage montre qu'il est uniforme, compact et adhérent au substrat et qu'il est constitué de grains pyramidaux à faces saillantes.

B - Réduction électrochimique de l'acide oxalique -

Dans un électrolyseur de laboratoire équipé d'un disque plan cathodique en plomb de pureté 99,99 %, d'une surface de 12,5 cm², de l'anode en graphite recouverte de dioxyde de plomb préparée précédemment, d'une membrane en "Nafion" (Kirk-Othmer, Encyclopédia of Chemical Technology, Volume 15, page 120, 3ème édition, 1981, J. WILEY et Sons, New-York) délimitant un compartiment cathodique et un compartiment anodique, d'un système annexe de pompes permettant d'assurer en continu et à une température régulée, la circulation ascendante du catholyte et de l'anolyte le long des électrodes et d'une alimentation en courant électrique

continu, on place :

- 1 litre d'une solution aqueuse d'acide oxalique 0,71 M comme catholyte ;

5 - 1 litre d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 1 M comme anolyte.

On démarre l'électrolyse à $20 \pm 1^\circ\text{C}$, sous une tension électrique de 8 volts, une densité de courant de 100 mA/cm^2 et une circulation du catholyte et de l'anolyte, maintenus à $20 \pm 1^\circ\text{C}$, d'environ $400 \text{ cm}^3/\text{min}$.

10 Après 6 heures de fonctionnement, on dissout dans le catholyte 84 mmoles d'acide oxalique, puis 119 mmoles après 12 heures, 367 mmoles après 24 heures et enfin 125 mmoles après 30 heures.

15 Après 36 heures de fonctionnement, consommation de 162 000 coulombs et de 0,79 mole d'acide oxalique, on obtient un catholyte contenant 0,615 mole d'acide oxalique et 0,685 mole d'acide glyoxylique. Le rendement chimique est de 86,7 % de la théorie calculée par rapport à l'acide oxalique consommé et le rendement
20 électrique est de 81,6 % de la théorie calculée par rapport à l'acide glyoxylique formé. L'anode et la cathode ne présentent ni point d'attaque ni pertes de poids.

EXEMPLE 2 :

25 A - Préparation de l'anode -

Une plaque de titane de pureté 99,6 % et d'une épaisseur de 0,25 mm est déployée sous la forme d'une grille présentant des mailles identiques 3-34-25. Puis, cette grille soigneusement sablée et rincée
30 successivement avec de l'acétone, de l'alcool et de l'eau, est recouverte uniformément de dioxyde de plomb selon un procédé identique à celui décrit à l'exemple 1-A-. Sa surface active déterminée après dépôt par contrôle électrochimique est de 9 cm^2 .

35 B - Réduction électrochimique de l'acide oxalique -

Dans un électrolyseur de laboratoire équipé

d'une cathode en plomb de pureté 99,99 % sous forme
d'une grille d'une surface active de 9 cm^2 , de l'anode
en titane recouverte de dioxyde de plomb préparée
précédemment, d'une membrane en "Nafion" sur laquelle
5 sont plaquées de part et d'autre les deux électrodes,
d'un système annexe de pompes permettant d'assurer en
continu et à une température régulée, la circulation
ascendante du catholyte et de l'anolyte le long des
électrodes et d'une alimentation en courant électrique
10 continu, on place :

- 1 litre d'une solution aqueuse d'acide
oxalique 0,653 M comme catholyte,

- 1 litre d'une solution aqueuse d'acide
sulfurique 1 M comme anolyte.

15 On démarre l'électrolyse à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ sous une
tension électrique de 3,2 volts, une densité de courant
de 100 mA/cm^2 et une circulation du catholyte et de
l'anolyte maintenus à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ d'environ $400 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Après 21 heures de fonctionnement,
20 consommation de 68 040 coulombs, on obtient un catholyte
contenant 334 mmoles d'acide oxalique et 227 mmoles
d'acide glyoxylique, soit un rendement de 86,8 % de la
théorie calculée par rapport à l'acide oxalique consommé
et un rendement électrique de 78,6 % de la théorie
25 calculée par rapport à l'acide glyoxylique formé.
L'anode et la cathode ne présentent ni point d'attaque,
ni perte de poids appréciable. Dans l'anolyte, on ne
décèle que 1 ppm de plomb, ce qui correspond à une
consommation de 0,004 mmole de dioxyde de plomb par
30 Faraday.

EXEMPLES DE COMPARAISON 3-5

Exemple 3

On reproduit l'exemple 1-B en remplaçant
l'anode en graphite dense recouverte de dioxyde de plomb
35 par une anode en plomb de forme identique. Au cours de
l'électrolyse, on note une consommation de cette anode

de 1,64 mmole de plomb par Faraday.

Exemple 4

On reproduit l'exemple 1-B en remplaçant
l'anode en graphite dense recouverte de dioxyde de plomb
5 par une anode de graphite dense de même qualité et de
forme identique. Au cours de l'électrolyse, on observe
une consommation de cette anode de 341,3 mmoles de
carbone par Faraday.

Exemple 5

10 Lorsqu'on reproduit l'exemple 2-B en
remplaçant l'anode en titane recouverte de dioxyde de
plomb par une anode en titane de même qualité et de
forme identique, on observe un arrêt rapide de
l'électrolyse en raison de la formation sur l'anode
15 d'une couche isolante d'oxyde de titane.

Il va de soi que la présente invention n'a été
décrite qu'à titre purement explicatif et nullement
limitatif et que toute modification utile pourra y être
apportée sans sortir de son cadre.

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'acide glyoxylique par réduction électrochimique d'acide oxalique effectuée à une température comprise entre 0°C et 30°C dans un électrolyseur comportant, au moins un compartiment anodique contenant une anode et un anolyte, constitué par une solution aqueuse acide, au moins un compartiment cathodique contenant une cathode et un catholyte constitué par une solution aqueuse d'acide oxalique et, entre ces deux compartiments, au moins un séparateur, ledit procédé étant caractérisé par le fait que l'anode est constituée par un solide conducteur recouvert uniformément de dioxyde de plomb.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que ledit séparateur est constitué par une membrane échangeuse d'ions.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé par le fait que la membrane échangeuse d'ions est une membrane échangeuse de cations.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que l'anode est constituée par du titane recouvert par du dioxyde de plomb.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que l'anode est constituée par du graphite dense recouvert par du dioxyde de plomb.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que le solide conducteur présente une structure perméable aux gaz.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait que les deux électrodes sont plaquées de part et d'autre de la membrane échangeuse d'ions.



EP 86 40 1970

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	JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, vol. 10, no. 1, janvier 1980, pages 55-60, Chapman and Hall Ltd, Londres, GB; F. GOORDRIDGE et al.: "Scale-up studies of the electrolytic reduction of oxalic to glyoxylic acid" * Page 56, colonne 2, lignes 3-6; page 59, colonne 1, lignes 4-11 *	1-4	C 25 B 3/04
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 22, novembre 1978, page 510, résumé no. 187959x, Columbus, Ohio, US; FUKASAWA, ASAHI: "New electrolysis electrodes prepared by electroplating titanium metals with lead dioxide", & TOKOSHI NYUSU, KAGAKU KOGYO SHIRYO 1977, 12(5), 104-6 * En entier *	1-4	
A	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 9, no. 331 (C-321)[2054], 25 décembre 1985; & JP-A-60 159 199 (PURAZUMA GIKEN KOGYO K.K.) 20-08-1985 * En entier *	1,4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 25 B
A	--- DE-A-1 950 282 (BASF AG) * Page 2, lignes 5-25 *	1-3	
--- -/-			
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12-12-1986	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	



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0221790

Numero de la demande

EP 86 40 1970

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	US-A-4 038 170 (RHEES et al.) * Revendications 1,5 *	1,4,5	
A	--- US-A-3 284 333 (PARSI) * Colonne 1, lignes 57-70 * -----	1	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12-12-1986	Examineur COOK S.D.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>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</div><div>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</div></div>			