

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 007 674
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 79200411.1

(51) Int. Cl.³: C 25 B 13/08

(22) Date de dépôt: 19.07.79

(30) Priorité: 31.07.78 FR 7822919

(43) Date de publication de la demande:
06.02.80 Bulletin 80/3

(84) Etats Contractants Désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

(71) Demandeur: Société Anonyme dite: SOLVAY & Cie
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles(BE)

(72) Inventeur: Guillaume, Robert
Place du Roi Vainqueur, 25 Boite 12
B-1040 Bruxelles(BE)

(72) Inventeur: Pleska, Jean-Pierre
Rue de la Paix, 27
B-7260 Fâturages(BE)

(72) Inventeur: Indeherbergh, Jean
Avenue de la Tolson d'Or, 80-Etage 8D Boite 2
B-1060 Bruxelles(BE)

(74) Mandataire: Elschen, Roland
Solvay & Cie, Dept. de la Propriété Industrielle Rue de
Ransbeek 310
B-1120 Bruxelles(BE)

(54) Diaphragme perméable pour cellule électrochimique.

(57) L'invention concerne un diaphragme perméable pour cellule électrochimique.

Le diaphragme consiste en une feuille en matière polymérique organique fibreuse, obtenue au départ d'une suspension de ladite matière polymérique dans un liquide organique.

L'invention s'applique aux diaphragmes perméables pour des cellules d'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

EP 0 007 674 A1

Diaphragme perméable pour cellule électrochimique

Cas S.78/17

La Société Anonyme dite : SOLVAY & Cie

La présente invention a pour objet un diaphragme perméable pour cellule électrochimique, en particulier pour cellule d'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins.

5 Elle concerne plus particulièrement un diaphragme perméable pour cellule électrochimique, en matière polymérique organique fibreuse.

Il est connu d'utiliser des diaphragmes à base de polymères organiques à l'état fibreux dans des cellules électrochimiques.

10 Ainsi, le brevet Etats-Unis 4 036 729 au nom de Patil et al., déposé le 10 avril 1975 et publié le 19 juillet 1977, concerne un diaphragme perméable, qui consiste en un feutre formé sur la cathode ajourée d'une cellule d'électrolyse au départ d'une dispersion d'une matière polymérique fibreuse dans un milieu aqueux
15 contenant de l'acétone et un agent tensioactif.

Ce diaphragme connu présente l'inconvénient de nécessiter l'incorporation d'un agent tensioactif dans le milieu aqueux utilisé pour le fabriquer, de manière à permettre une dispersion suffisante de la matière polymérique dans celui-ci. Il présente le
20 désavantage supplémentaire de nécessiter l'addition d'un additif mouillable par les électrolytes aqueux à la matière polymérique fibreuse, pour rendre le diaphragme suffisamment mouillable par ces électrolytes. La pratique a montré qu'en l'absence d'additif

- 2 -

5 mouillable (tel que des fibres d'amiante, du mica, du talc, ou des particules de bioxyde de titane), le diaphragme est généralement trop hydrophobe pour permettre son utilisation normale dans des cellules électrochimiques pour le traitement d'électrolytes aqueux, notamment dans des cellules d'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métal alcalin.

10 Le diaphragme connu décrit ci-dessus présente par ailleurs la particularité désavantageuse de n'être réalisable qu'à partir d'une variété bien spécifique et coûteuse de fibres polymériques, à savoir des fibres obtenues par extrusion d'un polymère à l'état fondu, soumis à un effort de cisaillement intense dans un milieu liquide auxiliaire. Cette particularité du diaphragme connu a pour conséquence désavantageuse de nuire à son coût.

15 Dans la demande de brevet japonais 49/124302 déposée le 6 avril 1973 par Mitsubishi Rayon Co., Ltd, on décrit un procédé de fabrication de feuilles poreuses, selon lequel on disperse une matière polymérique fibreuse, généralement un polymère fluoré, dans un liquide organique, par exemple, un hydrocarbure halogéné, et on sépare un feutre de la suspension organique résultante.

20 On a maintenant découvert que les feuilles poreuses en matière polymérique organique fibreuse obtenues par ce procédé connu présentent la particularité avantageuse d'avoir un excellent comportement lorsqu'elles sont utilisées comme diaphragmes perméables dans des cellules électrochimiques, et plus particulièrement dans des cellules pour l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins.

30 L'invention a dès lors pour objectif de fournir un diaphragme perméable en matière polymérique organique fibreuse pour cellule électrochimique, qui présente simultanément une excellente mouillabilité par les électrolytes aqueux, notamment les saumures, et une perméabilité optimum à ces électrolytes aqueux pendant l'électrolyse.

En conséquence, l'invention concerne un diaphragme en matière polymérique organique fibreuse pour cellule électrochimique, ledit diaphragme consistant en une feuille poreuse obtenue au départ d'une

- 3 -

suspension de la matière polymérique fibreuse dans un liquide organique.

La matière polymérique organique fibreuse utilisée dans le cadre de l'invention peut se présenter à l'état de fibres ou de 5 fibrilles.

On entend désigner par fibrilles une structure spécifique de la matière polymère. Les fibrilles consistent en un agrégat d'une multitude de filaments très ténus, d'aspect pelliculaire, connectés entre eux de manière à former un réseau tridimensionnel. D'aspect 10 floconneux, les agrégats fibrillés ont une forme oblongue; leur longueur varie de 0,5 à 50 mm environ et leur diamètre de quelques microns à 5 mm environ. Ils sont caractérisés par une surface spécifique élevée, supérieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ et même, dans beaucoup de cas, à $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 Les fibrilles utilisées dans le cadre de l'invention peuvent, par exemple, être fabriquées en soumettant un mélange d'un polymère à l'état fondu et d'un solvant, à une détente brusque au travers d'un orifice approprié, comme décrit notamment dans les brevets français 1 596 107 du 13 décembre 1968, 2 148 449 et 2 148 450 du 20 1er août 1972 et dans les brevets belges 811 778 du 1er mars 1974 et 824 844 du 17 janvier 1975, tous au nom de la Demanderesse.

En variante, les fibrilles utilisées dans le cadre de l'invention peuvent aussi être fabriquées par d'autres procédés, par exemple par l'un ou l'autre des procédés décrits dans les brevets français 25 1 214 157 du 10 juin 1958 et 1 472 989 du 24 septembre 1965, au nom de E.I. du Pont de Nemours and Co. Dans ces procédés de fabrication, on obtient toutefois des mèches fibrillées continues, qu'il convient ensuite de déchiqueter, par exemple par broyage.

Dans le cas où la matière polymérique organique fibreuse est à 30 l'état de fibres, il est préférable, suivant l'invention, d'utiliser des fibres dont le diamètre est sensiblement compris entre 0,1 et 25 microns; des fibres qui conviennent bien sont celles ayant un diamètre compris entre 1 et 15 microns.

Suivant l'invention, le choix du polymère de la matière polymérique organique fibreuse est dicté par la nécessité d'obtenir un diaphragme qui résiste aux conditions chimiques et thermiques régnant normalement dans les cellules électrochimiques. Suivant la
5 destination du diaphragme, on peut par exemple utiliser des polymères thermoplastiques choisis parmi les polyoléfines, les polycarbonates, les polyesters, les polyamides, les polyimides, les polyphénylènes, les oxydes de polyphénylènes, les sulfures de polyphénylènes, les polysulfones et les mélanges de ces polymères.

10 D'une manière générale, dans le cas de diaphragmes destinés à des cellules pour l'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, on utilise de préférence, selon l'invention, des polymères fluorés.

On choisit avantageusement des polymères contenant des unités monomériques fluorées dérivées de l'éthylène ou du propylène, de
15 préférence des polymères contenant au moins 50 %, et plus particulièrement au moins 75%, de telles unités monomériques. Des polymères particulièrement adéquats sont ceux ne contenant que des unités monomériques dérivées de l'éthylène ou du propylène dont tous les atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de chlore
20 ou de fluor.

A titre d'exemple, des polymères qui conviennent dans le cas où le diaphragme selon l'invention, est destiné à l'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, sont ceux choisis parmi le polytétrafluoréthylène, le polychlorotrifluoréthylène, le poly-
25 fluorure de vinylidène, les copolymères d'éthylène et de chlorotrifluoréthylène, les copolymères d'éthylène et de tétrafluoréthylène, les copolymères de tétrafluoréthylène et de perfluoralkylvinyléther, les copolymères de chlorotrifluoréthylène et de fluorure de vinylidène, les copolymères d'hydropentafluorpropylène et de
30 fluorure de vinylidène, les copolymères d'hexafluoroisobutylène et de fluorure de vinylidène, les copolymères de tétrafluoréthylène et de perfluorvinyléther sulfonyles.

Le liquide organique entrant dans la fabrication du diaphragme selon l'invention peut être tout produit organique qui, dans les

conditions de travail mises en oeuvre pour fabriquer la feuille poreuse, est liquide et ne modifie pas de manière substantielle la structure fibreuse de la matière polymérique organique, en particulier la structure des fibrilles dans le cas où la matière polymérique organique fibreuse consiste en fibrilles. Le liquide organique peut donc consister en un produit organique qui est normalement liquide ou gazeux dans les conditions normales de pression et de température. Dans le cas où on utilise un produit organique qui est gazeux à la température de travail mise en oeuvre pour fabriquer la feuille poreuse, il convient évidemment de travailler sous pression, dans un autoclave.

Dans le cas où la matière polymérique fibreuse est choisie parmi les polymères fluorés, on utilise avantageusement, suivant l'invention, des hydrocarbures halogénés, par exemple des hydrocarbures chlorés ou fluorés. Les hydrocarbures halogénés sont avantageusement choisis parmi les hydrocarbures acycliques saturés et les hydrocarbures éthyléniques, tels que par exemple, le trichloréthylène, le perchloréthylène, le 1,1,1-trichloréthane, le chlorure de méthylène, le tétrachlorure de carbone, le trichlorotrifluoréthane.

Le liquide organique peut être utilisé à l'état pur ou, en variante, il peut être légèrement dilué avec de l'eau ou un autre milieu miscible. D'une manière générale, la quantité d'eau ou d'autre milieu miscible mélangé au liquide organique ne peut pas excéder 10 % du poids de liquide organique pur; elle est de préférence inférieure à 5 % du poids du liquide organique pur.

Il est préféré, suivant l'invention, de choisir une matière polymérique organique fibreuse et un liquide organique dont les paramètres de solubilité respectifs sont différents l'un de l'autre de moins de $5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, le paramètre de solubilité d'une substance étant, par définition, la racine carrée de son énergie de cohésion par unité de volume (Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology - 1971 - Supplément Volume - p.889). On choisit avantageusement la matière polymérique fibreuse et le liquide organique de telle sorte que la différence entre leurs paramètres de

solubilité respectifs soit comprise entre 1,5 et $3(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, le paramètre de solubilité du liquide organique étant de préférence supérieur à celui de la matière polymérique fibreuse.

Toutes autres choses égales, on améliore considérablement
5 l'aptitude du diaphragme selon l'invention à être mouillé par les électrolytes aqueux, notamment par les saumures de chlorure de sodium, lorsqu'on fait choix d'un liquide organique dont la tension superficielle n'excède pas 40 dyn/cm et est de préférence inférieure à 30 dyn/cm, tel que, par exemple, le tétrachlorure de carbone ou le
10 1,1,2-trichloréthane.

Selon l'invention, il est avantageux de régler la dispersion de la matière polymérique organique fibreuse dans le liquide organique pour que la teneur pondérale en matière polymérique dans la suspension résultante soit comprise entre 0,2 et 25 %, de préférence
15 entre 0,5 et 15 %. Des teneurs pondérales qui conviennent bien sont celles comprises entre 1 et 10 %.

Selon l'invention, il est également avantageux de soumettre la suspension à un battage qui a pour fonction de disperser la matière polymérique fibreuse dans le liquide organique et de conférer, à
20 l'aide du liquide organique, une cohésion mécanique intrinsèque à la feuille poreuse obtenue après décantation ou filtration du liquide organique. D'une manière générale, on règle l'intensité du battage pour que la feuille ainsi obtenue présente une cohésion suffisante pour permettre son utilisation en tant que diaphragme dans une
25 cellule d'électrolyse. Des valeurs qui conviennent pour l'intensité du battage sont celles qui confèrent à la suspension de matière polymérique fibreuse dans le liquide organique, un état de dispersion correspondant à un nombre de Schopper-Riegler compris entre 20 et 80, de préférence 30 et 75, tel que défini dans les normes SCAN-
30 M3 : 65 et TAPPI T227m-58.

Les intensités de battage nécessaires pour obtenir ces valeurs du nombre de Schopper-Riegler dépendent de divers facteurs, parmi lesquels la nature de la matière polymérique fibreuse et du liquide organique, ainsi que la concentration et la température de la

- 7 -

suspension soumise au battage. Elles peuvent être facilement déterminées, dans chaque cas particulier, par un travail de routine.

Pendant le battage, la suspension organique de matière polymérique fibreuse peut être maintenue à une température inférieure, égale ou supérieure à la température ambiante. D'une manière
5 générale, il convient de maintenir à tout moment la température de la suspension à une température supérieure au point de fusion du liquide organique et inférieure à la température de ramollissement de la matière polymérique fibreuse. Il convient par ailleurs de régler la température et la pression pendant le battage pour éviter
10 une vaporisation du liquide organique. D'une manière générale, des températures qui conviennent bien sont celles comprises entre 15 et 100°C.

Pour exécuter le battage de la suspension de matière polymérique fibreuse, on peut par exemple faire usage d'un détrempeur
15 (ou "pulper" dans la littérature anglo-saxonne) du type de ceux communément utilisés dans l'industrie papetière et dont un exemplaire est décrit à titre d'exemple, dans le traité "Pulp and Paper Manufacture", vol.III, Mc Graw-Hill Book Company, 1970, page 156.

Pour former la feuille poreuse, il suffit, de manière connue en
20 soi, de décanter ou de filtrer la suspension qui a été soumise au battage. On peut par exemple, à cet effet, former la feuille sur une toile ajourée, de laquelle on retire ensuite la feuille pour la disposer, après séchage, à titre de diaphragme dans une cellule électrochimique.

25 On préfère selon l'invention, former la feuille en filtrant la suspension précitée directement à travers un support ajouré du diaphragme en appliquant une technique du type de celle communément utilisée pour la fabrication de diaphragmes en amiante et décrite notamment dans les brevets Etats-Unis 1 865 152 au nom de K.E.
30 STUART, du 28 juin 1932, et 3 344 053 au nom de NEIPERT et al., du 4 mai 1964. Le support ajouré du diaphragme peut avantageusement être la cathode ajourée d'une cellule d'électrolyse à diaphragme. Ce mode de réalisation présente l'avantage de permettre la fabrication

du diaphragme in situ sur des cathodes de forme compliquée, à surface non développable, par exemple du type de celles équipant les cellules d'électrolyse décrites dans les brevets français 2 223 083 du 28.3.1973 et 2 248 335 du 14.10.1974 au nom de la Demanderesse.

5 Suivant une variante préférée de ce mode de réalisation de la feuille du diaphragme selon l'invention, on exécute le battage de la suspension de matière polymérique fibreuse puis sa filtration à travers le support ajouré, dans un dispositif unique, connu en soi pour la fabrication des diaphragmes en amiante, du type de celui
10 décrit dans le brevet français 2 308 702 du 25.4.1975, au nom de la Demanderesse.

Dans le cas particulier où on applique ce mode de réalisation de l'invention à la fabrication du diaphragme in situ sur un treillis cathodique profilé en forme de doigts parallèles, par
15 exemple de type de ceux équipant les cellules d'électrolyse décrites dans les brevets français 2 223 083 et 2 248 335 précités, il est souhaitable d'utiliser la technique décrite dans le brevet Etats-Unis 3 970 041 déposé le 2.4.1975, au nom de Morton S. Kircher, qui consiste à engager des éléments de séparation entre les doigts
20 cathodiques successifs pendant la formation de la feuille poreuse du diaphragme.

Suivant l'invention, il est avantageux, après avoir formé la feuille, de sécher celle-ci. On peut à cet effet utiliser toute technique de séchage connue, telle qu'un séchage à température
25 ambiante, en atmosphère calme ou par dépression. On préfère toutefois, dans le cadre de l'invention, sécher la feuille en la chauffant à une température supérieure à 80°C, mais inférieure à la température de ramollissement de la matière polymérique. La durée du séchage doit être suffisante pour que la teneur résiduelle en
30 liquide organique dans la feuille soit ramenée sous 5 %, de préférence sous 2 %, en poids.

Selon une variante avantageuse de l'invention, après avoir séché la feuille, on la soumet à un recuit à une température supérieure à 100°C, mais inférieure à la température de ramollissement

de la matière polymérique fibreuse. Dans le cas où cette dernière est choisie parmi les polymères et les copolymères fluorés, on exécute avantageusement le recuit à au moins 200°C pendant au moins 1 heure, de préférence au moins 10 heures. Des températures de
5 recuit qui conviennent bien sont celles qui sont inférieures d'environ 5 à 15°C par rapport à la température de ramollissement de la matière polymérique fibreuse.

Le diaphragme selon l'invention présente l'avantage d'avoir une bonne cohésion mécanique et d'être de dimensions stables
10 pendant son utilisation dans une cellule électrochimique. Il possède la propriété avantageuse d'une excellente aptitude à la mouillabilité par les électrolytes aqueux, notamment par les saumures de chlorure de sodium.

Dans une forme de réalisation avantageuse de l'invention, la
15 feuille poreuse précitée résultant du séchage et du recuit est soumise à un traitement avec un liquide dont la tension superficielle n'excède pas 40 dyn/cm et est de préférence inférieure à 30 dyn/cm.

Le diaphragme conforme à cette forme de réalisation particulière de l'invention se caractérise par une mouillabilité optimum par les
20 électrolytes aqueux, en particulier les solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins telles que les saumures de chlorure de sodium.

Dans cette forme d'exécution préférée de l'invention, le traitement de la feuille poreuse avec le liquide à faible tension
25 superficielle peut être exécuté par toute technique d'imprégnation connue, par exemple par lavage ou immersion. On préfère cependant faire percoler le liquide de traitement à travers la feuille poreuse.

D'une manière générale, le traitement de la feuille avec le
30 liquide à faible tension superficielle peut être exécuté à basse température, à température ambiante ou à haute température, sous une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique.

Le liquide à faible tension superficielle peut être tout
35 liquide organique ou inorganique qui, dans les conditions de

traitement de la feuille, a une tension superficielle n'excédant pas 40 dyn/cm et ne modifie pas de manière substantielle la structure fibreuse de la matière polymérique organique de la feuille.

5 Des liquides à faible tension superficielle qui conviennent particulièrement bien, dans le cadre de l'invention, sont ceux dont la tension superficielle est comprise entre 10 et 30 dyn/cm, par exemple l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'alcool isopropylique, le chloroforme, l'éther diéthylique, le
10 tétrachlorure de carbone, l'ammoniaque.

En variante, on peut aussi faire usage de solutions aqueuses présentant la tension superficielle requise, par exemple de l'eau contenant un agent tensio-actif en quantité suffisante pour amener sa tension superficielle à 40 dyn/cm au maximum, et de préférence
15 sous 30 dyn/cm.

Outre les propriétés avantageuses mentionnées plus haut, le diaphragme selon l'invention, présente la caractéristique particulièrement intéressante d'avoir généralement une perméabilité aux électrolytes aqueux du même ordre de grandeur que celle des
20 diaphragmes en amiante équipant normalement les cellules d'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, de sorte qu'il convient bien pour être substitué aux diaphragmes en amiante des cellules d'électrolyse existantes, par exemple du type de celles décrites dans les brevets français 2 164 623 du 12.12.1972, 2 223 083 du
25 28.3.1973, 2 230 411 du 27.3.1974 et 2 248 335 du 14.10.1974, tous au nom de la Demanderesse.

Le diaphragme suivant l'invention présente par ailleurs la particularité intéressante et surprenante d'avoir, dès le début de son utilisation, les caractéristiques optimum requises de mouillabilité et de perméabilité. Cette particularité du diaphragme suivant
30 l'invention apporte l'avantage appréciable que les installations électrochimiques, notamment les cellules d'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, sont dorénavant capables de fonctionner en régime normal, avec un rendement énergétique optimum, dès le début
35 de leur mise en service avec un nouveau diaphragme.

- 11 -

Le diaphragme suivant l'invention convient à la fois pour équiper des batteries électrochimiques servant à la production d'énergie électrique et pour équiper des cellules d'électrolyse. Il trouve une application intéressante dans les cellules à diaphragmes pour l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins, en particulier les saumures de chlorure de sodium.

Dans une forme de réalisation particulièrement intéressante du diaphragme selon l'invention, convenant bien pour l'électrolyse des saumures de chlorure de sodium, la surface spécifique de la feuille poreuse du diaphragme est comprise entre 0,5 et 40 m²/g, de préférence entre 1,5 et 20 m²/g; sa perméabilité est par ailleurs avantageusement comprise entre 0,02 et 1 h⁻¹, de préférence entre 0,05 et 0,5 h⁻¹, la perméabilité de la feuille poreuse étant définie par le débit (en cm³/h) de saumure saturée en chlorure de sodium à 80°C, qui traverse une surface de la feuille de 1 cm², sous une pression hydrostatique correspondant à une colonne de saumure de 1 cm. Des valeurs comprises entre 5 et 15 m²/g pour la surface spécifique et entre 0,07 et 0,3 h⁻¹ pour la perméabilité conviennent particulièrement bien lorsque le diaphragme est destiné à l'électrolyse de saumures concentrées de chlorure de sodium.

Les valeurs adéquates de la surface spécifique et de la perméabilité de la feuille formant le diaphragme peuvent facilement être obtenues par un choix judicieux des dimensions des fibres ou des fibrilles formant la matière polymérique fibreuse, de la nature du liquide organique, de la concentration de la suspension soumise au battage et de l'énergie de battage mise en oeuvre.

Le diaphragme suivant l'invention peut éventuellement contenir, en plus de la matière polymérique fibreuse, d'autres constituants habituels des diaphragmes perméables, tels que des fibres inorganiques (par exemple des fibres d'amiante) ou des additifs destinés à renforcer certaines propriétés du diaphragme ou à lui conférer des propriétés supplémentaires, par exemple des particules de bioxyde de titane ou de titanate de baryum, ou des agents tensio-actifs, de préférence fluorés, tels que des acides

gras fluorés ou perfluorés, des acides sulfoniques fluorés ou perfluorés ou des sels de ces acides.

Pour incorporer ces constituants additionnels au diaphragme suivant l'invention, on peut par exemple les introduire tels quels à
5 l'état particulaire dans la suspension de la matière polymérique fibreuse après ou, de préférence, avant de soumettre celle-ci au battage. En variante, on peut utiliser une matière polymérique fibreuse qui contient déjà de tels additifs à titre de charge.

L'intérêt de l'invention va ressortir des quelques exemples
10 d'application suivants.

Les exemples 1 à 6 qui vont suivre concernent des diaphragmes à base de fibrilles constituées à partir de polymères de marque Halar (vendus par Allied Chemical Corp.), qui sont des copolymères d'éthylène et de chlorotrifluoréthylène. Les fibrilles utilisées
15 ont été obtenues en soumettant un mélange biphasique du polymère à l'état fondu et d'un solvant approprié, à une détente brusque au travers d'un orifice de faible section, comme décrit dans les brevets français 1 596 107 du 13 décembre 1968, 2 148 449 et 2 148 450 du 1er août 1972 et dans les brevets belges
20 811 778 du 1er mars 1974 et 824 844 du 17 janvier 1975, tous au nom de la Demanderesse.

Première série d'essais (conformes à l'invention).

Les exemples 1 à 3 qui vont suivre concernent des diaphragmes conformes à l'invention.

25 Exemple 1 :

Pour fabriquer les diaphragmes, on a dispersé les fibrilles, obtenues de la manière décrite ci-dessus, dans du perchloréthylène de manière à former 9 l d'une suspension contenant 1 % en poids de fibrilles. On a soumis la suspension, à température ambiante et
30 pression atmosphérique, à un battage dans un détrempeur conventionnel de l'industrie papetière, pendant 1 min. 30. La suspension organique de matière polymérique présentait, après le battage, un état de dispersion correspondant à un nombre de Schopper-Riegler compris entre 55 et 60. On a ensuite filtré la suspension à travers

une toile ajourée circulaire de 113 cm^2 , en provoquant à cet effet une dépression de 50 mm sous le treillis, pendant 3 minutes. La feuille poreuse recueillie sur la toile a été séchée sur celle-ci, par chauffage à 90°C pendant une heure.

- 5 Les diaphragmes recueillis à l'issue du séchage avaient une surface spécifique égale à $3 \text{ m}^2/\text{g}$. Soumis à un essai de traction, ils ont présenté, en moyenne les caractéristiques mécaniques suivantes :

charge de rupture : $38,1 \text{ kg/cm}^2$

- 10 taux d'allongement à la rupture : 12,2 %

On a soumis un des diaphragmes ainsi obtenus à un essai d'électrolyse dans une cellule de laboratoire. Celle-ci comprenait une cathode verticale circulaire de 113 cm^2 , formée d'un treillis en acier doux et une anode disposée verticalement vis-à-vis de la cathode et formée d'une plaque circulaire en titane de 113 cm^2 , portant un revêtement actif constitué d'un mélange équimolaire de dioxyde de ruthénium et de dioxyde de titane. La distance entre l'anode et la cathode était de 5 mm et le diaphragme a été posé tel quel sur la cathode, en regard de l'anode.

- 20 On a procédé, dans la cellule équipée du diaphragme, à l'électrolyse d'une saumure à 85°C , contenant 255 g de chlorure de sodium par kg, sous une densité de courant constante, égale à 2 kA/m^2 d'anode. Avant le démarrage de l'électrolyse, le diaphragme présentait une perméabilité égale à $0,11 \text{ h}^{-1}$, telle que définie par
- 25 la relation :

$$K = \frac{Q}{S \times H}, \text{ où :}$$

Q désigne le débit de saumure à travers le diaphragme (en cm^3/h);

S désigne la section du diaphragme (en cm^2);

- 30 H désigne la pression hydrostatique de saumure sur le diaphragme, exprimée en cm de colonne de saumure.

On a consigné au tableau I suivant, l'évolution de la perméabilité du diaphragme, de la tension d'électrolyse, relevée aux bornes de la cellule et du rendement de courant, la lessive caustique

35 sortant de la cellule contenant 10 % en poids d'hydroxyde de sodium.

TABLEAU I

Durée d'électrolyse (jours)	Perméabilité (h ⁻¹)	Tension (V)	Rendement (%)
0	0,11	-	-
1	0,09	3,58	98
4	0,09	3,58	98
20	0,08	3,62	98
100	0,07	3,45	98

A l'issue de la période d'essais de 100 jours, le diaphragme était toujours en service.

Exemple 2 :

On a répété l'essai de l'exemple 1, à la seule différence près qu'à l'issue du séchage, la feuille du diaphragme a été soumise à un recuit à 200°C pendant 24 h.

Les diaphragmes obtenus avaient une surface spécifique égale à 1,9 m²/g. Ils ont présenté les caractéristiques mécaniques suivantes :

10 charge de rupture : 93,4 kg/cm²
allongement à la rupture : 31,5 %

Les résultats d'électrolyse sont consignés au tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

Durée d'électrolyse (jours)	Perméabilité (h ⁻¹)	Tension (V)	Rendement (%)
0	0,07	-	-
1	0,07	3,80	98
16	0,06	3,74	98
46	0,09	3,56	91

15 A l'issue des 46 jours, le diaphragme était toujours en service.

Exemple 3 :

On a fabriqué, de la manière décrite à l'exemple 1, un diaphragme contenant 30 % en poids de fibrilles et 70 % en poids de particules de bioxyde de titane. A l'issue du battage, qui a duré 1 min 30, la suspension organique de matière polymérique fibreuse et de bioxyde de titane présentait un état de dispersion correspondant à un nombre de Schopper-Riegler égal à 43.

Soumis à un essai de traction, le diaphragme recueilli à l'issue du séchage a présenté les caractéristiques mécaniques suivantes :

Charge de rupture : 12,4 kg/cm²
 Allongement à la rupture : 6 %

Les résultats d'électrolyse sont consignés au tableau III.

TABEAU III

Durée d'électrolyse (jours)	Perméabilité (h ⁻¹)	Tension (V)	Rendement (%)
0	0,73	-	-
1	0,80	3,01	-
7	0,70	2,94	93

A l'issue de la période d'essai de 7 jours, le diaphragme était toujours en service.

Les résultats des essais des exemples 1 à 3 montrent que les diaphragmes suivant l'invention présentent une bonne résistance mécanique, permettant leur utilisation normale en électrolyse. Les résultats d'électrolyse obtenus avec de tels diaphragmes sont au moins comparables à ceux obtenus avec les meilleurs diaphragmes en amiante. On observe par ailleurs que la perméabilité des diaphragmes et les résultats d'électrolyse restent pratiquement inchangés pendant toute la durée de l'électrolyse, ce qui permet de faire fonctionner les cellules en régime normal dès l'instant du démarrage de l'électrolyse.

Deuxième série d'essais (essais comparatifs).

Exemple 4 :

On a fabriqué un diaphragme en appliquant la méthode exposée à l'exemple 1, mais en utilisant cette fois, contrairement à l'invention, de l'eau à la place de perchloréthylène pour former la
5 suspension de fibrilles. L'eau utilisée contenait 1% en poids de produit FLUORAD FC-170 (3M Company), qui est un agent tensio-actif fluoré. La durée du battage de la suspension aqueuse de fibrilles a été de 1 min 30, comme dans les essais des exemples 1 à 3.

Soumis à un essai de traction, le diaphragme recueilli à
10 l'issue du séchage s'est caractérisé par une charge de rupture égale à 0,2 kg/cm².

Exemple 5 :

On a répété l'essai de l'exemple 4, mais en allongeant la durée du battage qui, ici, a été d'une heure.

15 Le diaphragme recueilli à l'issue du séchage n'a pas présenté une charge de rupture supérieure à celle du diaphragme de l'exemple 4.

Exemple 6 :

On a répété l'essai de l'exemple 4, à la seule différence près
20 qu'à l'issue du séchage, la feuille du diaphragme a été soumise à un recuit à 200°C pendant 24 heures.

Le diaphragme obtenu a présenté une charge de rupture à la traction égale à 1,2 kg/cm².

Une comparaison des résultats des exemples 1 à 3 avec ceux des
25 exemples 4 à 6 fait immédiatement apparaître l'intérêt de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Diaphragme en matière polymérique organique fibreuse pour cellule d'électrolyse, caractérisé en ce qu'il consiste en une feuille poreuse obtenue au départ d'une suspension de la
5 matière polymérique fibreuse dans un liquide organique.
- 2 - Diaphragme selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière polymérique fibreuse consiste en des fibrilles.
- 3 - Diaphragme selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la matière polymérique fibreuse est constituée de
10 polymère fluoré.
- 4 - Diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la matière polymérique fibreuse et le liquide organique sont choisis en sorte que la différence entre leurs paramètres de solubilité respectifs soit inférieure à
15 $5(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$.
- 5 - Diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liquide organique est choisi parmi ceux ayant une tension superficielle égale à 40 dyn/cm au maximum.
- 20 6 - Diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le liquide organique est choisi parmi les hydrocarbures halogénés.
- 7 - Diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'une suspension
25 de matière polymérique fibreuse dans le liquide organique contenant de 1 à 10% en poids de matière polymérique fibreuse.
- 8 - Diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est obtenu en soumettant la suspension de matière polymérique fibreuse à un battage de manière à ce
30 qu'elle présente un nombre de Schopper-Riegler compris entre 30 et 75.

9 - Diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est obtenu par séchage de la feuille, suivi d'un recuit à au moins 100°C pendant au moins une heure, puis d'un traitement avec un liquide ayant une tension superficielle égale à 40 dyn/cm au maximum.

- 5 10 - Diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que sa surface spécifique est comprise entre 5 et 15 m²/g et sa perméabilité, exprimée par le débit, en cm³/h, de saumure saturée de chlorure de sodium à 80°C traversant une surface de 1 cm² du diaphragme sous une pression hydrostatique
- 10 correspondant à une colonne de saumure de 1 cm, est comprise entre 0,07 et 0,3.

0007674



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 79 20 0411

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>FR - A - 2 300 144</u> (BASF)		C 25 B 13/08
A	<u>FR - A - 2 371 529</u> (BASF)		
A	<u>US - A - 2 542 527</u> (O'CONOR HONEY)		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 25 B 13/08 C 25 B 13/04
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
b Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		07-11-1979	GROSEILLER