

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **87420284.9**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 25 B 1/00**

㉔ Date de dépôt: **21.10.87**

③① Priorité: **22.10.86 FR 8614854**

④③ Date de publication de la demande:  
**18.05.88 Bulletin 88/20**

⑥④ Etats contractants désignés: **BE DE GB IT NL**

⑦① Demandeur: **METAUX SPECIAUX S.A.**  
**Tour Manhattan, La Défense 2 5, 6 Place de l'Iris**  
**F-92400 Courbevoie (FR)**

⑦② Inventeur: **Bernard, Guy**  
**Beauregard Pombliere Saint Marcel**  
**F-73600 Moutiers (FR)**

⑦④ Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**  
**PECHINEY 28, rue de Bonnel**  
**F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)**

⑤④ **Procédé de fabrication de trichlorure de vanadium en solution aqueuse.**

⑤⑦ L'invention est relative à un procédé de fabrication de trichlorure de vanadium en solution aqueuse.

Elle est caractérisée en ce que l'on réduit électrolytiquement une solution contenant des ions vanadium pentavalents et/ou tétravalents dans une cellule où le catholyte et l'anolyte sont séparés par une membrane anionique et que l'on poursuit l'électrolyse jusqu'à ce que le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution par rapport à une électrode au calomel soit compris entre 100 et -200 mV.

Ce procédé trouve son application dans la fabrication de catalyseurs directement utilisables dans la fabrication de certains élastomères.

## Description

## PROCEDE DE FABRICATION DE TRICHLORURE DE VANADIUM EN SOLUTION AQUEUSE

La présente invention est relative à un procédé de fabrication de trichlorure de vanadium en solution aqueuse.

Le trichlorure de vanadium en solution aqueuse est utilisé comme catalyseur dans la fabrication de certains élastomères.

L'homme de l'art sait, notamment par le brevet US 4202866, que le tétrachlorure de vanadium  $\text{VCl}_4$ , obtenu généralement par carbochloration d'anhydride vanadique  $\text{V}_2\text{O}_5$ , est un produit intermédiaire de la fabrication du trichlorure de vanadium anhydre  $\text{VCl}_3$ , car c'est un composé instable qui se décompose lentement en  $\text{VCl}_3$  et en chlore à des températures inférieures à  $63^\circ\text{C}$ .

D'où le développement de la fabrication de  $\text{VCl}_3$  en solution aqueuse par décomposition à chaud de  $\text{VCl}_4$  en présence de catalyseurs, tels que le soufre par exemple puis, dissolution dans de l'eau du  $\text{VCl}_3$  anhydre pour donner une solution brune directement utilisable par le fabricant d'élastomères.

Cependant, ce procédé de fabrication présente quelques inconvénients du fait que la réaction de décomposition du  $\text{VCl}_4$  peut être très violente et entraîner la perte de quantités importantes de ce composé sous l'effet du chlore dégagé, soit très lente et nécessiter alors une séparation du  $\text{VCl}_4$  résiduel par distillation. C'est pourquoi la demanderesse s'est posée la question de savoir s'il n'était pas possible d'obtenir directement le  $\text{VCl}_3$  en solution aqueuse sans passer par la voie du  $\text{VCl}_3$  anhydre.

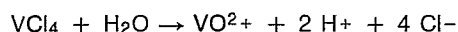
Elle a ainsi été amenée à mettre au point un procédé, qui selon l'invention, est caractérisé en ce que l'on réduit électrolytiquement une solution contenant des ions vanadium pentavalents et/ou tétravalents dans une cellule où le catholyte et l'anolyte sont séparés par une membrane anionique et on poursuit l'électrolyse jusqu'à ce que le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution par rapport à une électrode au calomel soit compris entre 100 et -200 mV.

L'invention consiste donc à mettre en oeuvre une solution contenant des ions vanadium pentavalents et/ou tétravalents.

Ces ions sont pentavalents dans le cas d'une solution obtenue par dissolution de pentoxyde de vanadium dans l'acide chlorhydrique qui, comme il est connu, donne lieu à la réaction suivante :



Ces ions sont tétravalents dans le cas d'une solution obtenue par mise en solution aqueuse de  $\text{VCl}_4$  suivant la réaction :



Cette solution est à préférer, dans le cas où l'on dispose de  $\text{VCl}_4$  car c'est, en général, un produit relativement pur, à la différence du  $\text{V}_2\text{O}_5$  qui nécessite une purification préalable à sa dissolution dans l'acide chlorhydrique.

Ces ions vanadium sont partiellement tétravalents

dans le cas de la dissolution du  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans  $\text{VCl}_2$  acidifié par de l'acide chlorhydrique. Ce  $\text{VCl}_2$  peut être facilement obtenu par réduction électrolytique poussée des ions vanadium pentavalents, par exemple.

Le problème posé par la réduction de ces ions pentavalents et tétravalents en ions trivalents et donc en  $\text{VCl}_3$  convenable réside dans le fait qu'on n'obtient pas un produit pur et qu'il est toujours plus ou moins souillé par des ions bivalents ou tétravalents.

Le mérite de l'invention est d'avoir mis au point un procédé qui conduit à du  $\text{VCl}_3$  exempt d'autres chlorures et qui réponde parfaitement aux exigences des utilisateurs notamment du point de vue concentration en ions trivalents.

Pour cela, la demanderesse a mise au point la réduction dans une cellule d'électrolyse où le catholyte et l'anolyte sont séparés par une membrane anionique. En effet, elle a constaté qu'avec ce moyen la solution de  $\text{VCl}_3$  obtenue était particulièrement pure. Cela est dû, semble-t-il, à ce que la membrane évite une réoxydation des ions vanadium ainsi qu'une éventuelle migration de sous-produits d'oxydation risquant de polluer le catholyte. Cette membrane doit néanmoins laisser passer les ions  $\text{Cl}^-$  en excès après la réaction de réduction.

De telles membranes dites anioniques sont disponibles dans le commerce. Elles doivent être choisies ici en fonction de leur tenue mécanique et à la corrosion en milieu acide et de leur résistivité électrique. De préférence, on choisit celles qui sont réalisées en polychlorure de vinyle et dont la résistivité est comprise entre 1 et  $3 \Omega/\text{cm}^2$ .

Afin d'obtenir une solution contenant exclusivement des ions trivalents, on contrôle le taux de réduction au moyen d'une électrode en platine plongeant dans la solution d'électrolyte dont on mesure le potentiel par rapport à une électrode classique au calomel. Ce potentiel initialement compris entre 400 et plus de 1000 mV chute au cours de la réduction et brutalement entre 100 et -200 mV ce qui indique alors que les seuls ions trivalents sont présents dans la solution et que l'on peut donc arrêter la réduction.

De préférence, cette réduction est menée à la température la plus basse possible, au plus  $30^\circ\text{C}$ , pour réduire le dégagement d'hydrogène et améliorer le rendement courant de la cellule.

L'expérience a montré que les cathodes en graphite et les anodes en titane rhodié étaient bien adaptées à ce type d'électrolyse.

Ce procédé s'est avéré pouvoir s'appliquer à des solutions convenant à l'utilisation c'est-à-dire contenant entre 100 et 120 g de vanadium par litre.

Cette réduction peut être réalisée aussi bien en batch qu'en continu.

L'invention peut être illustrée à l'aide de l'exemple d'application suivant :

Dans une cellule de type filtre presse en PVDF possédant une cathode de graphite de  $1 \text{ dm}^2$  de

surface, une anode de titane rhodié de 1 dm<sup>2</sup> de surface séparées par une membrane anionique en polychlorure de vinyle de 1 dm<sup>2</sup> de surface et de résistivité électrique de 1,5  $\Omega$ /dm<sup>2</sup>, on fait circuler 1 l de solution de VCl<sub>4</sub> contenant 113,7 g de vanadium par litre, à un débit de 3 litres à l'heure et on alimente cette cellule avec un courant continu de 6 ampères sous 9 volts de tension. La tension aux bornes d'une électrode de platine par rapport à une électrode au calomel plongeant dans la solution était initialement de 900 mV. Au bout de 11,5 h, cette tension est passée à -200 mV. On a alors arrêté l'électrolyse et recueilli une solution contenant 100 % d'ions trivalents qui s'est révélée particulièrement efficace lors de son utilisation comme catalyseur.

### Revendications

1. Procédé de fabrication de trichlorure de vanadium en solution aqueuse caractérisé en ce que l'on réduit électrolytiquement une solution contenant des ions vanadium pentavalents et/ou tétravalents dans une cellule où le catholyte et l'anolyte sont séparés par une membrane anionique et que l'on poursuit l'électrolyse jusqu'à ce que le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution par rapport à une électrode au calomel soit compris entre 100 et -200 mV.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution contenant les ions vanadium est obtenue par mise en solution aqueuse de VCl<sub>4</sub>.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la solution contenant les ions vanadium est obtenue par dissolution de pentoxyde de vanadium dans l'acide chlorhydrique.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la solution contenant les ions vanadium est obtenue par dissolution de pentoxyde de vanadium dans du dichlorure de vanadium acidifié.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que durant l'électrolyse, on maintient la solution une température inférieure à 30°C.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution contient entre 100 et 120 g/l de vanadium.
7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on amène le courant au catholyte au moyen d'une électrode en graphite.
8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on amène le courant à l'anolyte au moyen d'une électrode en titane rhodié.

60

65

3



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 87 42 0284

| 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)       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | US-A-3 494 729 (R.W. LERNER et al.)<br>---                                      |                                                 | C 25 B 1/00                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | US-A-3 395 974 (R. BERRY)<br>-----                                              |                                                 |                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                 |                                                 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                 |                                                 | C 25 B 1<br>C 01 G 31                      |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                 |                                                 |                                            |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                 | Date d'achèvement de la recherche<br>03-02-1988 | Examineur<br>GROSEILLER PH.A.              |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                 |                                                 |                                            |