

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 333 556 B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: **16.06.93** (51) Int. Cl.⁵: **C25B 15/02**

(21) Numéro de dépôt: **89400637.8**

(22) Date de dépôt: **07.03.89**

(54) **Procédé de régulation d'une cellule d'électrolyse.**

(30) Priorité: **13.03.88 FR 8803446**

(43) Date de publication de la demande:
20.09.89 Bulletin 89/38

(45) Mention de la délivrance du brevet:
16.06.93 Bulletin 93/24

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

(56) Documents cités:
EP-A- 0 136 806

(73) Titulaire: **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)

(72) Inventeur: **Bouche-Pillon, Bernard**
1 Avenue de Dunkerque
F-13117 Lavera(FR)
Inventeur: **Clair, René**
La Vrignoise Saint-Julien
F-13500 Martigues(FR)
Inventeur: **Caujolle, Jean-Pierre**
1 Rue des dahlias
F-69630 Chaponost(FR)

EP 0 333 556 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé de régulation d'une cellule d'électrolyse. On l'applique par exemple à l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium qui est le seul procédé industriel, pour produire du chlore et de la soude.

Très brièvement, au lieu d'utiliser par exemple une mesure de débit pour actionner une régulation de débit et simultanément une mesure de concentration pour agir sur un régulateur de température, on centralise toutes les mesures, on cohère ces mesures avec le bilan complet de la cellule et on délivre des signaux aux différents régulateurs.

L'électrolyse est un procédé utilisé industriellement pour produire par exemple des chlorates de métaux alcalins ou des hydroxydes de métaux alcalins. L'électrolyse des solutions de chlorure de sodium pour produire le chlore et la soude est la plus importante par les tonnages produits et parce que c'est le seul procédé industriel utilisé aujourd'hui, voir par exemple KIRK-OTTMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ème édition, pages 799 à 865.

On sait que la régulation du fonctionnement d'une cellule ou d'un ensemble de cellules d'électrolyse est généralement obtenue par un asservissement utilisant les valeurs de paramètres fournis par des capteurs caractéristiques du ou des éléments ou composés à l'entrée ou à la sortie de l'installation. Ces valeurs permettent de réguler le fonctionnement de l'installation, grâce à des moyens de régulation auxquels est appliqué un signal de consigne, ainsi que des signaux correspondants à certains des paramètres (par exemple les teneurs des composés résiduels en sortie de l'installation). Ces moyens de régulation fournissent un signal de commande permettant notamment de commander des moyens de réglage de débits des composés introduits dans l'installation.

Ce type de régulation bien connu dans l'état de la technique, utilise au moins une boucle de régulation et présente des inconvénients qui résultent du fait que les valeurs des paramètres fournies par les capteurs sont des valeurs approchées de ces paramètres caractéristiques et non pas des valeurs très exactes. Il en résulte qu'un dispositif de régulation fonctionnant directement à partir des valeurs de paramètres caractéristiques fournies par des capteurs, ne permet pas d'obtenir une consigne optimum de régulation pour qu'une cellule d'électrolyse fonctionne avec un rendement optimum.

L'art antérieur propose des systèmes de régulation spécifiques aux cellules d'électrolyse. Le brevet US 4.035.268 propose un dispositif pour régler l'écartement des électrodes dans une cellule d'un procédé dit "à mercure". Le brevet européen EP 99795 décrit un système de régulation de l'intensité d'un ensemble de cellules d'électrolyse. Comme précédemment ces dispositifs ne sont que des régulations conventionnelles améliorées, c'est-à-dire qu'on a analysé et mesuré plus finement un paramètre et qu'on l'a envoyé sur un régulateur conventionnel.

L'invention a pour but de remédier aux inconvénients des dispositifs connus de régulation du fonctionnement d'une cellule d'électrolyse, notamment par la prise en compte des valeurs d'un grand nombre de paramètres, et par un calcul correctif des valeurs de ces paramètres, de manière à permettre la régulation du fonctionnement de l'installation à un rendement maximal. Ce calcul correctif est en fait un calcul de cohérence des valeurs des paramètres mesurés.

La présente invention concerne un procédé de régulation d'une cellule d'électrolyse comprenant :

- a) des moyens de mesure fournissant des signaux de mesure des débits d'au moins un des produits d'entrée ou d'au moins un des produits de sortie,
- b) éventuellement des moyens de régulation de débit d'au moins un des produits d'entrée ou de sortie,
- c) au moins un moyen de mesure de la température de l'électrolyte et éventuellement au moins un moyen de régulation de cette température,
- d) des moyens de calcul reliés aux moyens de mesure (a) des débits, et aux moyens de mesure (c) de la température de l'électrolyte caractérisé en ce que :
 - (i) les moyens de calcul (d) sont reliés à au moins un moyen de mesure de l'intensité et,
 - (ii) que les moyens de calcul (d) effectuent des traitements de cohérence des mesures de débit fournies par les moyens (a) et de la mesure de l'intensité, et,
 - (iii) que les moyens de calcul fournissent au moins un signal amélioré par le traitement de cohérence et applicable à au moins un des éléments du groupe constitué par les moyens (b) de régulation des débits, un moyen de régulation de l'intensité et le moyen de régulation de la température.

Par cellule d'électrolyse, on entend tout dispositif dans lequel s'effectue au moins une réaction chimique sous l'action d'une différence de potentiel et d'une intensité fournie par un générateur électrique ; c'est par exemple l'électrolyse du chlorure de sodium pour produire le chlorate de sodium, de l'acide fluorhydrique pour produire le fluor élémentaire ou du chlorure de sodium en solution aqueuse pour produire le chlore et la soude, qu'on appelle "électrolyse chlore/soude". Cette électrolyse chlore/soude est

généralement effectuée selon 3 procédés, tous les trois utilisés industriellement, à savoir :

- le procédé à mercure,
- le procédé à diaphragme
- et le procédé à membrane.

5 Le terme "cellule d'électrolyse" désigne aussi un ensemble de cellules d'électrolyse. Par produit d'entrée, on entend tout flux de matière qui entre dans la cellule, par exemple la solution de chlorure de sodium. Par analogie un produit de sortie désigne un flux de matière sortant de la cellule, c'est par exemple la solution de soude et de chlorure de sodium d'un procédé à diaphragme, ou les solutions de soude et les solutions de chlorure de sodium appauvries des procédés à membrane et mercure. Par exemple, le courant gazeux essentiellement formé d'hydrogène est aussi un produit de sortie d'une cellule d'électrolyse
10 chlore/soude. Les moyens de mesure (a) représentent tout système habituel de mesure d'un débit gazeux ou liquide tel qu'un diaphragme, un venturi, un compteur par exemple. Tous ces systèmes délivrent un signal représentant le débit, le signal peut être sous forme électrique tel qu'un voltage ou une intensité et être soit analogique soit numérique, ou aussi sous forme radioélectrique. Ce peut être aussi un signal
15 pneumatique qu'on peut convertir en signal électrique.

Les moyens de régulation (b) sont par exemple des moyens qui agissent par variation de la perte de charge d'un produit d'entrée ou de sortie. Généralement on utilise des vannes pneumatiques ou des électrovannes. On peut aussi utiliser des pompes à variation de vitesse.

Les moyens (c) de mesure de la température de l'électrolyte sont des moyens connus en eux-mêmes, ils peuvent être situés dans la cellule près des électrodes ou sur une tubulure dans laquelle passe l'électrolyte en entrée ou en sortie de la cellule. Comme les moyens (a), ils délivrent des signaux, le plus souvent électriques, représentant la température. Le moyen de régulation de la température de l'électrolyte peut être choisi parmi les moyens connus en eux-mêmes d'échange thermique, on peut aussi agir sur la température de l'électrolyte en entrée de la cellule à l'aide de ces moyens.

25 Les moyens de calcul (d) sont aussi des moyens connus en soi et comprenant par exemple des circuits électroniques de calcul analogiques ou numériques ou analogiques et numériques et qui sont reliés aux moyens de mesure (a) et (c) par des liaisons conventionnelles. Les moyens de calcul (d) sont de préférence des dispositifs de type ordinateur pouvant effectuer des opérations numériques et logiques selon des instructions préenregistrées et selon des valeurs préenregistrées et des valeurs ou des informations
30 transmises par les moyens de mesure (a) et (c). Ces moyens de calcul (d) sont de préférence complétés par des moyens de visualisation tels que des écrans ou des imprimantes et des moyens de conserver les informations tels que des moyens magnétiques.

L'intensité de la cellule désigne l'intensité électrique qu'on mesure entre les électrodes ou par exemple entre les anodes et le lit de mercure dans le cas d'une cellule à mercure. "L'intensité" désigne aussi
35 l'intensité d'un ensemble de cellules. Les moyens de mesure de l'intensité sont les moyens habituels utilisés par les électriciens de même pour les moyens de régulation de cette intensité. Pour réguler l'intensité, on peut utiliser par exemple une action sur la tension des diodes, du ou des redresseurs ou aussi sur l'angle d'amorçage des thyristors des redresseurs. Les moyens de mesure peuvent aussi être confondus avec les moyens de régulation.

40 Les moyens de mesure de l'intensité comme les moyens (a) et (c) délivrent des signaux représentant cette intensité. Ces signaux analogiques ou numériques sont de préférence de nature électriques. Les moyens de mesure de l'intensité sont reliés aux moyens de calcul (d). Ces liaisons sont le plus souvent matérialisées par des cables conducteurs de l'électricité, mais on ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant des liaisons par ondes radio ou infra rouge.

45 La mesure de l'intensité, la (ou les) mesure fournie par les moyens (a) et la (ou les) mesure de température fournie par le moyen (c) sont reliées aux moyens de calcul (d) qui effectuent des traitements de cohérence de ces mesures ; c'est-à-dire que les moyens de calcul (d) à l'aide de méthodes mathématiques et des lois de la physique et de la chimie qui s'appliquent à l'électrolyse, comparent ces mesures entre elles, les corellent par le bilan même partiel de la cellule d'électrolyse, et déterminent des
50 valeurs les plus probables des valeurs mesurées et des autres valeurs qu'on ne mesure pas et qu'on déduit par calcul, et peuvent ainsi fournir un signal amélioré (par ces moyens de calcul (d)) et applicable aux moyens de régulation, soit de l'un des débits, soit de l'intensité, soit de la température de l'électrolyte. On dit que les moyens de calcul (d) font des traitements de cohérence. Le principe du traitement de cohérence sera expliqué en détail plus loin.

55 Selon l'invention il est essentiel de mesurer le débit de l'un des produits d'entrée ou de sortie, on peut choisir par exemple dans l'électrolyse chlore/soude, le débit de saumure ou le débit d'eau, ou le débit de soude. Il est aussi essentiel de mesurer la température de l'électrolyte ainsi que l'intensité électrique, puis on cohère toutes ces mesures éventuellement en les reliant par des relations physico chimiques qu'elles

doivent respecter par exemple la quantité d'hydrogène produite peut être reliée à l'intensité. Les moyens de calcul (d) fournissent au moins un signal de régulation applicable aux moyens de régulation de l'intensité ou de l'un des produits d'entrée ou de sortie, ou de la température. On peut choisir de réguler un produit d'entrée ou de sortie différent de celui dont on a utilisé la mesure pour le calcul de cohérence. Par exemple le débit d'hydrogène en sortie de la cellule, la température de l'électrolyte et l'intensité sont utilisés dans les moyens de calcul pour délivrer un signal applicable à la régulation du débit de la solution à électrolyser.

Les moyens de calcul (d) fournissent en parallèle du signal applicable à la régulation les valeurs cohérentes des débits et de l'intensité. On peut ainsi connaître parfaitement les conditions de fonctionnement de la cellule d'électrolyse. Le ou les signaux applicables aux moyens de régulation représentent en fait les points de consigne des différents régulateurs. Ces signaux représentant des valeurs de débit, de température ou d'intensité résultent du calcul de cohérence et d'un ou plusieurs critères qu'on se fixe, tels que par exemple production maximum, ou telle valeur de l'intensité à ne pas dépasser, etc.... On peut ainsi au vu du bilan cohérent issu du calcul de cohérence et selon différents critères agir sur le ou les régulateurs, c'est-à-dire qu'on modifie manuellement le point de consigne du ou des régulateurs.

On pourrait, selon une forme préférée de l'invention, faire un traitement de cohérence de plusieurs débits et faire en sorte que les moyens de calcul (d) fournissent plusieurs signaux de régulation applicables à un ou plusieurs des éléments du groupe constitué par les moyens (b) de régulation des débits, un moyen de régulation de l'intensité et un moyen de régulation de la température.

Le traitement de cohérence va maintenant être expliqué en détail, à partir d'un exemple de calcul.

On considère une conduite qui transporte un fluide incompressible et que sur cette conduite sont installés deux débitmètres massiques A et B.

Le débitmètre A possède un capteur à turbine et le débitmètre B possède un capteur à orifice déprimogène par exemple. Un relevé simultané des deux appareils donne :

Pour le débitmètre A la valeur $m_A = 100$

Pour le débitmètre B la valeur $m_B = 105$

Dans ces conditions, il y a mesure d'une grandeur unique par des moyens indépendants qui donnent deux valeurs différentes de la valeur vraie de la mesure notée M dans ce qui suit.

Il s'agit de calculer deux valeurs \hat{m}_A et \hat{m}_B plus voisines de M que ne le sont les valeurs m_A et m_B .

Le constructeur de l'appareil A indique qu'il a effectué, sur le débit M, une série de n expériences qui lui ont donné un ensemble W_A de mesures de M.

L'écart-type de l'ensemble W_A est $s_A = 2$ par exemple, et sa moyenne est M.

L'ensemble W_A a une loi de distribution normale, c'est-à-dire que la densité de probabilité de la loi est, de manière connue :

$$\frac{1}{s_A \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{M - m}{s_A} \right)^2}$$

Le constructeur de l'appareil B indique qu'il a lui aussi réalisé une série de n expériences sur le débit M et qu'il a obtenu l'ensemble W_B des mesures de M.

L'écart-type de l'ensemble W_B est $s_B = 4$ par exemple, et sa moyenne est M.

Cet ensemble a également une densité de probabilité :

$$\frac{1}{s_B \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{M - m}{s_B} \right)^2}$$

Dans l'ensemble W_A , la probabilité d'obtention d'une valeur m'_A aussi voisine que possible de la valeur m_A a pour expression :

$$\text{Prob } (m_A - dm/2 < m'_A \leq m_A + dm/2) = \frac{1}{s_A \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{M - m'_A}{s_A} \right)^2} \cdot dm$$

où dm est l'élément différentiel de la variable m .

Dans l'ensemble W_B , la probabilité de réalisation d'une valeur m'_B aussi voisine que possible de la valeur m_B a pour expression :

$$\text{Prob } (m_B - dm/2 < m'_B \leq m_B + dm/2) = \frac{1}{s_B \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{M - m'_B}{s_B} \right)^2} \cdot dm$$

Lorsque deux événements A et B sont indépendants, la probabilité composée de voir se réaliser à la fois A et B a pour expression :

$$\text{Prob } (A \cap B) = \text{prob } (A) \times \text{prob } (B)$$

En effectuant le changement de variables suivant :

$$x_A = \frac{M - m'_A}{s_A}$$

$$x_B = \frac{M - m'_B}{s_B}$$

La probabilité de réalisation simultanée dans les ensembles W_A et W_B , des valeurs m'_A et m'_B respectivement aussi voisines que possible des valeurs observées m_A et m_B , a pour expression :

$$\begin{aligned} \text{Prob } \left[(m_A - dm/2 < m'_A \leq m_A + dm/2) \cap (m_B - dm/2 < m'_B \leq m_B + dm/2) \right] = \\ \frac{dm^2}{2\pi \cdot s_A \cdot s_B} \cdot e^{-\frac{x_A^2}{2}} \cdot e^{-\frac{x_B^2}{2}} = \frac{e^{-\left(\frac{x_A^2}{2} + \frac{x_B^2}{2}\right)}}{2\pi \cdot s_A \cdot s_B} \cdot dm^2 \end{aligned}$$

L'examen de l'expression analytique qui quantifie la probabilité cherchée montre, à l'évidence, que la probabilité croît d'une façon monotone lorsque le terme :

$$\frac{\overset{2}{X} + \overset{2}{X}}{\underset{A}{\quad} \quad \underset{B}{\quad}}$$

5

2

décroît.

10 En d'autres termes : la probabilité d'obtenir simultanément dans les ensembles W_A et W_B , les valeurs m_A et m_B , est maximum quand le terme :

$$\frac{\overset{2}{X} + \overset{2}{X}}{\underset{A}{\quad} \quad \underset{B}{\quad}}$$

15

2

20

est minimum.

Ainsi, lorsque :

$$\frac{\overset{2}{X} + \overset{2}{X}}{\underset{A}{\quad} \quad \underset{B}{\quad}}$$

25

2

30

est minimum, les valeurs les plus probables de \hat{m}_A et de \hat{m}_B recherchées sont :

$$\begin{aligned} \hat{m}_A &= m_A + S_A X_A = M + m_A - m'_A \\ \hat{m}_B &= m_B + S_B X_B = M + m_B - m'_B \end{aligned}$$

35

Puisque les appareils A et B mesurent une grandeur unique M, il faut rechercher l'égalité des valeurs \hat{m}_A et \hat{m}_B .

40 On note $y = \hat{m}_A - \hat{m}_B$ la contrainte logique sur les estimations m. Le problème numérique est alors de calculer simultanément :

$$\frac{\overset{2}{X} + \overset{2}{X}}{\underset{A}{\quad} \quad \underset{B}{\quad}}$$

45

2

50 minimum sous la contrainte $y = 0$.

55

Puisque $y = 0$, il est équivalent de minimiser la fonction auxiliaire

$$z = \frac{x_A^2 + x_B^2}{2} + k.y$$

où k est une nouvelle inconnue du problème et qu'on appelle multiplicateur de Lagrange.

La fonction z possède un extremum lorsque les dérivées par rapport à X_A et à X_B s'annulent, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial z}{\partial x_A} = 0$$

$$\frac{\partial z}{\partial x_B} = 0$$

tous calculs effectués, ces deux équations ont pour expression le système :

$$(1) \begin{cases} x_A + kS_A = 0 \\ x_B - kS_B = 0 \end{cases}$$

Les variables X_A et X_B , remplacées dans l'expression de la contrainte ($m_A + S_A X_A = m_B + S_B X_B$), donne alors :

$$kS_A^2 + kS_B^2 = m_A - m_B$$

c'est-à-dire :

$$k = \frac{m_A - m_B}{S_A^2 + S_B^2}$$

La valeur de k reportée dans le système (1) donne :

$$X_A = \frac{-S_A \cdot (m_A - m_B)}{S_A^2 + S_B^2}$$

$$X_B = \frac{S_B \cdot (m_A - m_B)}{S_A^2 + S_B^2}$$

Finalement :

$$\hat{m}_A = m_A - \frac{S_A^2 \cdot (m_A - m_B)}{S_A^2 + S_B^2}$$

$$\hat{m}_B = m_B + \frac{S_B^2 \cdot (m_A - m_B)}{S_A^2 + S_B^2}$$

L'application numérique des résultats précédents est :

$$\hat{m}_A = 100 - \frac{4 (100 - 105)}{4 + 16} = 100 + 1 = 101$$

$$\hat{m}_B = 105 + \frac{16 (100 - 105)}{4 + 16} = 105 - 4 = 101$$

La valeur la plus probable (et non pas la valeur certainement la plus voisine) de M est égale à 101. Les valeurs cohérentes des mesures \hat{m}_A et \hat{m}_B sont :

$$\hat{m}_A = \hat{m}_B = 101$$

La certitude d'obtenir des valeurs m plus voisines de la valeur vraie que ne le sont les valeurs brutes m, est obtenue en multipliant les relevés de mesures brutes et leur traitement.

La réduction de l'erreur est de 50 % pour la mesure A et de 66 % pour la mesure B dans le cas où la valeur vraie est égale à 102, et l'erreur résiduelle de B change alors de sens.

L'efficacité du traitement augmente avec le nombre de redondances des mesures brutes et avec le nombre de traitements répétés et aussi avec les précisions et/ou les erreurs absolues des mesures. Le calcul de cohérence peut être étendu à un nombre quelconque de mesures brutes soumises à un certain nombre de contraintes, pourvu bien sûr que le nombre de contraintes soit inférieur au nombre de mesures. On peut utiliser par exemple la méthode décrite par G.V. REKLAITIS, A. RAVINDRAN et K.M. RAGSDELL

dans "Engineering optimization, Methods and applications", éditions John Wiley and sons 1983, pages 184-189. Le calcul de cohérence tient compte par exemple de la conservation des atomes dans une réaction chimique, de la conservation du bilan enthalpique, de la conservation des électrons, des charges ou du bilan électrochimique.

5 Selon une autre forme de l'invention, le signal amélioré par le traitement de cohérence est appliqué directement à au moins un des éléments du groupe constitué par les moyens (b) de régulation des débits, un moyen de régulation de l'intensité et le moyen de régulation de la température. Cette liaison se fait par les mêmes moyens que par exemple la liaison des moyens de mesure (a) et des moyens de calcul (d), ce sont des liaisons analogiques, numériques, électriques ou pneumatiques, ou un mélange de ces techniques
10 par exemple fonction des distances et des puissances des signaux nécessaires pour attaquer les régulateurs. Selon une autre forme de l'invention les moyens de calcul (d) ne sont pas tous appliqués directement au moyen de régulation. Par exemple, on peut avoir une régulation directe d'un débit d'entrée et un signal applicable à la température d'entrée de l'électrolyte on modifie donc manuellement le point de consigne de cette température d'entrée de l'électrolyte.

15 Selon une autre forme préférée de l'invention, la cellule d'électrolyse peut comprendre des moyens de mesure (e) fournissant des signaux de mesure des teneurs d'au moins un des produits choisis parmi les produits d'entrée et les produits de sortie et ces signaux sont reliés aux moyens de calcul (d).

Par "teneurs" on entend les concentrations dans le cas d'une phase liquide ou le pH ou la concentration ou pression partielle dans le cas d'une phase gazeuse. Il n'est pas nécessaire de mesurer
20 toutes les concentrations d'un produit d'entrée ou de sortie, il suffit par exemple dans l'électrolyse chlore/soude, de connaître la teneur en oxygène dans le chlore en sortie. Cette mesure en s'ajoutant aux mesures précédentes, c'est-à-dire le débit d'un des produits d'entrée ou de sortie, la température de l'électrolyte et l'intensité permet d'améliorer la cohérence. Selon une autre forme préférée de l'invention on peut mesurer des teneurs d'autres produits d'entrée et de sortie ou plusieurs teneurs de l'un des produits et
25 seulement une teneur d'un autre produit. Par exemple dans le cas de l'électrolyse chlore-soude, on préfère mesurer l'oxygène dans le chlore, et à la fois la soude et le chlorure dans le produit de sortie de la cellule.

Selon une autre forme préférée de l'invention, les moyens de calcul (d) peuvent aussi fournir un ou des signaux améliorés par le traitement de cohérence et applicables à des moyens de contrôle d'un élément de la teneur d'un produit d'entrée ou de sortie. Par exemple on peut modifier la teneur du produit d'entrée en
30 composé devant être électrolysé en ajoutant un diluant ou du produit pur à électrolyser pour en augmenter la teneur. Ainsi par exemple, dans l'électrolyse du chlorure de sodium on peut ajouter du chlorure de sodium dans le produit d'entrée pour augmenter la concentration en chlorure ou ajouter de l'eau pour abaisser cette concentration, on peut aussi modifier son ph.

On peut, comme pour les produits d'entrée ou de sortie, mesurer une teneur et en réguler une autre,
35 soit d'un même, soit d'un autre produit d'entrée ou de sortie. Les moyens (d) peuvent aussi fournir des signaux applicables et des signaux appliqués directement.

Selon une autre forme préférée de l'invention, la cellule peut comprendre des moyens de mesure (f) d'au moins un paramètre choisi parmi la pression et la température, ledit paramètre appartenant à au moins un des éléments du groupe constitué par les produits d'entrée, les produits de sortie et les compartiments
40 de la cellule, et en ce que ces moyens de mesure (f) sont reliés aux moyens de calcul (d).

Bien évidemment ces températures ne concernent pas la température de l'électrolyte dans la cellule d'électrolyse dont on tient toujours compte.

Selon une autre forme préférée de l'invention, la cellule peut comprendre des moyens de régulation (g) d'au moins un paramètre choisi parmi la pression et la température, ledit paramètre appartenant à au moins un des éléments du groupe constitué par les produits d'entrée, les produits de sortie. Ces moyens de calcul
45 (d) fournissent des signaux de régulation, certains applicables aux moyens de régulation (g), d'autres appliqués directement aux moyens (g).

La pression ou la température qu'on régule par un signal issu des moyens de calcul (d), peut être celle qu'on a mesuré ou une autre. C'est ainsi qu'on peut, par exemple, mesurer la température du produit
50 d'entrée à électrolyser, tenir compte de cette mesure dans le calcul de cohérence et réguler avec un signal amélioré par le calcul de cohérence et issu des moyens de calcul la pression d'un gaz issu d'une des électrodes.

La présente invention est particulièrement utile dans l'électrolyse chlore-soude.

Dans l'application considérée du dispositif de régulation de l'invention, l'expérience montre que le
55 traitement de cohérence effectué sur les valeurs des teneurs des débits mesurées et de l'intensité permet un fonctionnement de cette installation à un rendement optimum. Dans les installations de l'état de la technique, qui n'utilisent pas ce traitement de cohérence dans ce type d'application, et qui notamment ne traitent pas par cohérence des valeurs de débit des composés réactifs en entrée ainsi que l'intensité, et

EP 0 333 556 B1

éventuellement les valeurs des teneurs de ces composés en sortie, le rendement est bien inférieur.

La présente invention est plus particulièrement utile dans le cas du procédé d'électrolyse à membrane, le flux d'hydrogène pouvant être relié directement au flux d'électrons.

Les moyens de calculs fournissent aussi les étapes intermédiaires des calculs et surtout les valeurs les plus probables qu'on peut donc comparer avec les valeurs mesurées. Leur différence est exprimée sous forme d'un coefficient de correction. L'affichage en permanence de ces coefficients de corrections permet de gérer le fonctionnement de la cellule (ou d'un ensemble de cellules) en conservant la maîtrise du procédé.

L'exemple suivant illustre une cellule d'électrolyse chlore/soude d'un procédé à membrane.

VALEURS MESUREES	
Débit de la saumure entrée (l/h)	950
Température saumure entrée (° C)	44
Concentration NaCl entrée (g/l)	303,8
Concentration sulfate entrée (en SO ₄) (g/l)	2,9
Concentration NaOH entrée (g/l)	0,22
Concentration Na ₂ CO ₃ entrée (g/l)	0,87
pH entrée	8
Débit soude/eau entrée (l/h)	74
Température soude/eau entrée (° C)	40
Concentration soude/eau entrée (% massique)	0,0001
Débit soude sortie (l/h)	229
Température soude sortie (° C)	84
Concentration soude sortie (% massique)	33,1
Débit saumure sortie (l/h)	765
Température saumure sortie (° C)	82
Concentration sel sortie (g/l)	209,1
Concentration sulfate (en SO ₄) sortie (g/l)	3,6
Concentration CLO (en CLO) sortie (g/l)	1,99
Concentration CLO ₃ (en CLO ₃) sortie (g/l)	0,16
pH sortie	3,9
Oxygène dans chlore (% volumique)	2,4
Intensité de la cellule (k-amp)	70,5
Voltage de la cellule (Volt)	3,43
Pression sortie H ₂ (mmCE)	40
Pression sortie Cl ₂ (mmCE)	20
Température ambiante (° C)	25
Rapport entre l'erreur relative de la mesure de l'intensité et des erreurs relatives sur les autres flux	0,1

EP 0 333 556 B1

	FLUX MESURES "DBMA" ET CORRIGES "DBMAC"		VALEURS MESUREES	ERREURS DE MESURE EN %	VALEURS COHEREES	ECART EN %
5	NO1:	Intensité en ampères	70500,0	0,5	70453,6	0,065
	NO2:	Eau dans saumure entrée g/h	831375,4	5,0	869903,7	-4,634
	NO3:	Sel dans saumure entrée g/h	288610,0	5,0	302221,7	-4,716
	NO4:	Sulfate dans saumure entrée g/h	4075,1	5,0	4074,8	0,006
10	NO5:	HCl dans saumure entrée g/h	0,0	5,0	0,0	0,000
	NO6:	Soude dans saumure entrée g/h	209,0	5,0	209,0	0,007
	NO7:	Carbonate dans saumure entrée g/h	826,5	5,0	826,7	0,035
	NO8:	eau dans saumure sortie g/h	680939,8	5,0	669913,4	1,619
	NO9:	sel dans saumure sortie g/h	159961,5	5,0	157264,5	1,685
15	NO10:	Chlore dissous dans saumure sortie g/h	156,1	5,0	156,1	-0,025
	NO11:	Sulfate dans saumure sortie g/h	4073,6	5,0	4074,8	-0,029
	NO12:	Chlorate dans saumure sortie g/h	489,7	5,0	490,0	-0,057
	NO13:	Hypochlorite dans saumure sortie g/h	1551,9	5,0	1555,4	-0,227
	NO14:	HCl dans saumure sortie g/h	3,5	5,0	3,5	0,000
20	NO15:	Alimentation eau/soude débit eau g/h	73790,5	5,0	73535,9	0,345
	NO16:	Alimentation eau/soude débit soude g/h	0,0	5,0	0,0	0,345
	NO17:	Production soude débit eau g/h	208252,1	5,0	201893,2	3,053
	NO18:	Production soude débit soude g/h	103036,5	5,0	99890,3	3,053
	NO19:	Production H ₂ débit eau entraînée g/h	8087,1	5,0	8081,8	0,065
25	NO20:	Production H ₂ débit hydrogène g/h	2630,2	5,0	2628,5	0,065
	NO21:	Production Cl ₂ débit eau entraînée g/h ²	16704,4	5,0	17198,3	-2,956
	NO22:	Production Cl ₂ débit chlore g/h	84037,1	5,0	86368,2	-2,773
	NO23:	Production Cl ₂ débit oxygène g/h	909,0	5,0	913,1	0,454
	NO24:	Production Cl ₂ débit CO ₂ g/h	343,0	5,0	343,1	0,036
30						
35						
40						
45						
50						
55						

	RECONSTITUTION DES FLUX COHERES	
5	Intensité de la cellule Rendement faraday cathodique Rendement faraday anodique Rendement faraday anodique	70454 ampères 95,01 % 92,56 % 95,34% après déchloration
	Saumure entrée corrigée	
10	débit Concentration NaCl Concentration sulfate (en SO_4)	994,0 l/h 304,0 g/l 2,77 g/l
	Saumure sortie corrigée	
15	débit Concentration NaCl Concentration sulfate (en SO_4) Concentration chlorate (en ClO_3) Concentration CLO (en CLO)	752,6 l/h 209,0 g/l 3,66 g/l 0,163 g/l 2,03 g/l
20	Entrée soude/eau corrigée	
	Débit soude/eau entrée Concentration soude entrée	73,7 l/h 0,0 %
	Sortie soude corrigée	
25	Débit soude sortie Concentration soude sortie	222,0 l/h 33,10 %
	Pureté du chlore	
30	Pourcentage oxygène/chlore	2,33 %
	Production de la cellule	
35	Débit de chlore borne cellule Débit de chlore total Production de soude 100 % Production hydrogène HCl pour déchloration	86,368 kg/h 88,962 kg/h 99,890 kg/h 2,629 kg/h 1,08 kg/h en 100%
	Consommation électrique	
40	Production soude A Production chlore A	2419,0 kwh/tonne de 100 % 2716,0 kwh/tonne de chlore total

Dans cet exemple on n'a représenté que les résultats du calcul de cohérence. Il n'est pas possible pour des raisons de clarté de représenter les variations de ces paramètres au cours du temps. A l'aide des valeurs cohérentes on peut agir sur certains points de consigne de régulateurs. Dans ce cas de figure on choisit de réguler les débits et température de la saumure entrée ainsi que les débits et température de l'alimentation en eau.

Un autre avantage de l'invention apparaît ici, à savoir qu'on peut, en consultant les écarts relatifs, trouver quelle mesure est défaillante et doit être réparée.

Revendications

1. Procédé de régulation d'une cellule d'électrolyse comprenant :

- des moyens de mesure fournissant des signaux de mesure des débits d'au moins un des produits d'entrée ou d'au moins un des produits de sortie,
- éventuellement des moyens de régulation de débit d'au moins un des produits d'entrée ou de sortie,
- au moins un moyen de mesure de la température de l'électrolyte, et éventuellement au moins un moyen de régulation de cette température,

d) des moyens de calcul reliés aux moyens de mesure (a) des débits, et au moyen de mesure (c) de la température de l'électrolyte caractérisé en ce que :

- (i) les moyens de calcul (d) sont reliés à au moins un moyen de mesure de l'intensité et,
- (ii) que les moyens de calcul (d) effectuent des traitements de cohérence des mesures de débit fournies par les moyens (a) et de la mesure de l'intensité, et,
- (iii) que les moyens de calcul fournissent au moins un signal amélioré par le traitement de cohérence et applicable à au moins un des éléments du groupe constitué par les moyens (b) de régulation des débits, un moyen de régulation de l'intensité et le moyen de régulation de la température.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens de calcul (d) fournissent au moins un signal de régulation directement appliqué à au moins un des éléments du groupe constitué par les moyens (b) de régulation des débits, un moyen de régulation de l'intensité et le moyen de régulation de la température.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la cellule d'électrolyse comprend des moyens de mesure (e) fournissant des signaux de mesure des teneurs d'au moins un des produits choisis parmi les produits d'entrée et les produits de sortie, et que ces signaux sont reliés aux moyens de calcul (d).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la cellule comprend des moyens de mesure (f) d'au moins un paramètre choisi parmi la pression et la température, ledit paramètre appartenant à au moins un des éléments du groupe constitué par les produits d'entrée, les produits de sortie et les compartiments de la cellule et en ce que ces moyens de mesure (f) sont reliés au moyen de calcul (d).

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on l'applique à une cellule d'électrolyse chlore/soude.

Claims

1. Process for controlling an electrolysis cell, comprising:

- a) means of measurement supplying signals of measurement of the flow rates of at least one of the input materials or of at least one of the output materials,
- b) if desired, means of controlling the flow rate of at least one of the input or output materials,
- c) at least one means of measuring the temperature of the electrolyte, and, if desired, at least one means of controlling this temperature,
- d) computing means linked to the means of measuring (a) flow rates, and to the means of measuring (c) the temperature of the electrolyte, characterised in that:

- (i) the computing means (d) are linked to at least one means of measuring the current, and
- (ii) the computing means (d) perform the coherence treatments of the flow rate measurements supplied by the means (a) and of the measurement of current, and,
- (iii) the computing means supply at least one signal improved by the coherence treatment and applicable to at least one of the elements of the group consisting of the means (b) of controlling the flow rates, a means of controlling the current and the means of controlling the temperature.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the computing means (d) supply at least one control signal applied directly to at least one of the elements of the group consisting of the means (b) for controlling the flow rates, a means of controlling the current and the means of controlling the temperature.

3. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that the electrolysis cell comprises means of measurement (e) supplying signals of measurement of the concentrations of at least one of the materials chosen from input materials and output materials, and that these signals are linked to the computing means (d).

4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the cell comprises means of measuring (f) at least one parameter chosen from pressure and temperature, the said parameter belonging to at

least one of the elements of the group consisting of the input materials, the output materials and the compartments of the cell, and in that these means of measurement (f) are linked to the computing means (d).

- 5 5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterised in that it is applied to a chlorine/sodium hydroxide electrolysis cell.

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Regulation einer Elektrolysezelle, das folgende Komponenten umfaßt:
a) eine Meßeinheit, die den Durchsatz mindestens eines verbrauchten oder eines entstehenden Produktes mißt und ausgibt,
b) eventuell eine Regulationsmöglichkeit für den Durchsatz mindestens eines verbrauchten oder eines entstehenden Produktes,
15 c) mindestens eine Möglichkeit zur Messung der Temperatur des Elektrolyten und, eventuell, mindestens eine Regulationsmöglichkeit für diese Temperatur,
d) eine mit den Meßeinheiten (a) für den Durchsatz und (c) für die Temperatur des Elektrolyten verbundene Recheneinheit, dadurch gekennzeichnet, daß
(i) die Recheneinheit (d) mit mindestens einer Möglichkeit zur Messung der Stromstärke verbunden ist,
20 (ii) die Recheneinheit (d) eine gemeinsame Verarbeitung des von der Meßeinheit (a) ausgegebenen, gemessenen Durchsatzes und der gemessenen Stromstärke durchführt, und
(iii) die Recheneinheit mindestens ein durch die gemeinsame Verarbeitung verbessertes Signal ausgibt, das auf mindestens eines der Elemente der Gruppe angewendet werden kann, die sich aus den Regulationsmöglichkeiten (b) für die Durchsätze, der Regulationsmöglichkeit für die Stromstärke und der Regulationsmöglichkeit für die Temperatur zusammensetzt.
25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Recheneinheit (d) zumindest ein Regulationssignal ausgibt, das direkt auf mindestens eines der Elemente der Gruppe angewendet wird,
30 die sich aus den Regulationsmöglichkeiten (b) für die Durchsätze, der Regulationsmöglichkeit für die Stromstärke und der Regulationsmöglichkeit für die Temperatur zusammensetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysezelle eine Meßeinheit (e) enthält, die den Gehalt mindestens eines verbrauchten oder entstehenden Produktes mißt, und daß diese Werte in die Recheneinheit (d) eingegeben werden.
35
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle eine Meßeinheit (f) für mindestens einen der Parameter Druck und Temperatur enthält, wobei dieser Parameter sich auf mindestens eines der Elemente aus der Gruppe der verbrauchten Produkte, der entstehenden Produkte und der Kammern der Elektrolysezelle bezieht, und daß die Meßeinheit (f) mit der Recheneinheit (d) verbunden ist.
40
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es auf eine NaCl-Elektrolysezelle angewendet wird.
45

50

55