

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑫① Numéro de dépôt: **89402435.5**

⑫① Int. Cl.⁵: **C 25 B 9/00**
C 25 B 11/03, C 25 B 1/00

⑫② Date de dépôt: **07.09.89**

⑫③ Priorité: **14.09.88 FR 8811956**

⑫④ Date de publication de la demande:
21.03.90 Bulletin 90/12

⑫⑤ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑫⑥ Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑫⑦ Inventeur: **Horbez, Dominique**
11, rue du Joli Coeur
F-54000 Nancy (FR)

Storck, Alain
62, Rond Point Kléber
F-54140 Jarville/la/Malgrange (FR)

⑫⑧ Mandataire: **Esson, Jean-Pierre et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets Chimie 25,
quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex (FR)

⑫⑨ **Nouvelle cellule d'électrolyse et ensemble d'électrolyse pour sa mise en oeuvre.**

⑫⑩ La présente invention a trait à une cellule d'électrolyse et à sa mise en oeuvre dans un ensemble d'électrolyse.

La cellule d'électrolyse de l'invention est caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une enceinte dans laquelle sont placées face à face deux électrodes de base isolées entre elles électriquement, la cathode de base étant constituée d'une plaque pleine d'un matériau conducteur (5) et l'anode de base étant une anode volumique constituée d'une plaque pleine d'un matériau conducteur (4) sur laquelle sont placées une ou plusieurs grilles de métal déployé (6) et que dans ladite cellule, est placée à chaque extrémité de celle-ci, de part et d'autre des électrodes, une plaque en matériau isolant percée d'orifices (13).

Description

NOUVELLE CELLULE D'ELECTROLYSE ET ENSEMBLE D'ELECTROLYSE POUR SA MISE EN OEUVRE

La présente invention a pour objet une cellule d'électrolyse destinée notamment à la mise en oeuvre d'un procédé couplant à la fois une électrolyse d'une espèce chimique en solution et extraction simultanée de l'espèce chimique produite, dans une phase organique.

L'invention concerne plus particulièrement une cellule destinée à l'oxydation électrochimique du cérium 3+ en cérium 4+ et extraction simultanée du cérium 4+ en phase organique.

Il est décrit dans FR-A 2 570 087 une cellule d'électrolyse permettant d'oxyder électrochimiquement le cérium 3+ en cérium 4+. Ladite cellule comprend deux compartiments anodiques, un compartiment cathodique situé entre les deux compartiments anodiques précités, et deux membranes cationiques séparant chacun des deux compartiments anodiques du compartiment cathodique.

Dans FR-A 2 570 087, il est également décrit un procédé d'oxydation électrolytique d'une espèce chimique faisant intervenir la cellule précitée caractérisé en ce qu'on traite ladite solution dans le premier compartiment anodique d'une cellule d'électrolyse comprenant un premier compartiment anodique et un compartiment cathodique séparés par une première membrane cationique, on traite ensuite la solution issue du premier compartiment anodique dans un second compartiment anodique de la cellule d'électrolyse précitée et séparé du compartiment cathodique précité par une seconde membrane cationique, on récupère la solution issue du second compartiment anodique qui constitue la production, on fait circuler un électrolyte dans le compartiment cathodique précité.

Ce type d'appareillage permet d'obtenir des rendements "Faraday" et un taux de transformation du cérium 3+ élevés.

Toutefois, son utilisation est mal adaptée lorsque l'on a traité des solutions à très faible concentration en cérium 3+ car, en raison de la faible densité de courant, la surface des électrodes doit être accrue si bien que la taille de l'installation devient importante.

Par ailleurs, lorsque l'on fait appel à une cellule d'électrolyse classique sans séparateur, un inconvénient majeur est la réduction possible à la cathode du produit formé à l'anode.

Afin de ne pas avoir recours à une technologie lourde faisant appel à une cellule d'électrolyse à séparateur et pallier aux inconvénients des cellules classiques d'électrolyse, on a proposé dans la demande de brevet français n° 88/03021 d'effectuer simultanément l'oxydation électrochimique du cérium 3+ en cérium 4+ en phase aqueuse et l'extraction du cérium 4+ formé dans une phase organique extractive du cérium 4+ émulsionnée dans la phase aqueuse.

Il en résulte que le piégeage du cérium 4+ dans la phase organique permet d'obtenir un taux de conversion élevé qu'il n'aurait jamais été possible d'atteindre dans une cellule classique sans séparateur et évite également les réactions secondaires à la cathode.

Un tel procédé, mettant en oeuvre une émulsion du type huile dans l'eau, requiert un appareillage parfaitement adapté préservant la coalescence et la décantation de l'émulsion.

Un premier objectif de l'invention est de fournir une cellule d'électrolyse permettant entre autres de mettre en oeuvre un procédé faisant intervenir l'électrolyse d'une espèce chimique en phase aqueuse et l'extraction de l'espèce produite en phase organique émulsionnée dans ladite phase aqueuse.

Un autre objectif de l'invention est de proposer une cellule d'électrolyse ne faisant pas appel à une technologie lourde.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une cellule d'électrolyte utilisable à l'échelle industrielle pouvant fonctionner aussi bien en régime continu ou discontinu.

Un dernier objectif de l'invention est d'avoir une cellule d'électrolyse présentant une grande souplesse d'adaptation en fonction de l'opération électrochimique à réaliser.

La cellule d'électrolyse de l'invention est caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une enceinte dans laquelle sont placées face à face deux électrodes de base isolées entre elles électriquement, la cathode de base étant constituée d'une plaque pleine d'un matériau conducteur et l'anode de base étant une anode volumique constituée d'une plaque pleine d'un matériau conducteur sur laquelle sont placées une ou plusieurs grilles de métal déployé et que dans ladite cellule, est placée à chaque extrémité de celle-ci, de part et d'autre des électrodes, une plaque en matériau isolant percée d'orifices.

Une variante préférentielle de l'invention consiste à intercaler entre les deux électrodes de base, un ou plusieurs modules d'électrodes constitués, d'une part, d'une plaque pleine d'un matériau conducteur travaillant sur une face en cathode et sur l'autre face en anode et, d'autre part, d'une ou plusieurs grilles de métal déployé placées sur la face anodiques ; le ou les modules d'électrodes étant introduits de telle sorte que le côté anodique de la plaque est face à la cathode de base et éventuellement face au côté cathodique d'un autre module ; le ou les modules d'électrodes étant isolés électriquement des électrodes de base et éventuellement entre eux.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre, faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- La figure 1 est une représentation schématique d'une cellule d'électrolyse selon l'invention qui correspond à une vue de profil.
- La figure 2 est une représentation schématique d'une cellule d'électrolyse selon une autre variante

préférentielle de l'invention qui correspond à une vue de face.

La cellule d'électrolyse de l'invention représentée à la figure 1 est constituée d'une enceinte (1) présentant extérieurement une forme parallélépipédique (de préférence cubique ou rectangulaire) réalisée en matériau isolant, par exemple, verre, matière plastique classique telle que le difluorure de polyvinylidène, le chlorure de polyvinyle, le polypropylène, les polymères du type méthacrylate de méthyle (PLEXIGLAS®).

Il est souhaitable que ladite enceinte présente une paroi amovible afin de faciliter la manutention des électrodes et l'entretien de l'appareillage.

Sont prévues, dans cette enceinte, à l'opposé, une entrée (2) et une sortie (3) du fluide. De préférence, le fluide alimenté au bas de la cellule est évacué en haut de celle-ci.

Afin d'assurer une bonne circulation du fluide, il est préférable de donner aux extrémités de la cellule, une forme évasée (10) telle qu'illustrée sur la figure 2 : les parois se rétrécissant entre le corps de la cellule et l'entrée ou la sortie des fluides.

Dans cette enceinte, on empile un nombre variable d'électrodes qui dépend de la configuration de la cellule d'électrolyse.

Un intérêt de la cellule d'électrolyse de la présente invention est qu'elle peut présenter soit une configuration monopolaire, soit une configuration bipolaire.

Dans une configuration monopolaire, il y a présence d'une anode (4) et d'une cathode (5) qui sont reliées à une amenée de courant. Elle sont constituées par une plaque pleine d'un matériau conducteur.

A titre d'anodes, on ajoute une ou plusieurs grilles (6) de métal déployée qui permettent d'accroître la surface anodique et qui, de plus, ont un effet de promoteur de turbulence qui favorise le transfert de matière anodique.

Les grilles sont constituées de maille dont l'ouverture la plus grande peut être mise parallèlement ou perpendiculairement à l'écoulement du fluide. D'une manière préférentielle, on choisit de mettre une grille perpendiculairement et dans le cas de plusieurs grilles d'effectuer un empilement croisé, à savoir alternance de grilles aux mailles parallèles et perpendiculaires au fluide.

Le nombre de grilles peut varier entre 1 et 5 et se situe de préférence entre 2 et 4.

Il est ainsi possible d'adapter le nombre de grilles à la surface anodique souhaitée. Il s'ensuit que le rapport entre la surface anodique et cathodique peut varier dans de larges limites de 1,0 à 10 mais de préférence il est choisi entre 4,0 et 7,0.

Un mode de réalisation préférée de la cellule d'électrolyse de l'invention est la configuration bipolaire qui permet d'obtenir des surfaces spécifiques d'électrodes encore plus élevées.

Dans la configuration bipolaire, il y a présence de deux électrodes de base (4), (6) et (5) et d'au moins un module d'électrodes (7). Seules, les électrodes de base sont reliées à une amenée de courant.

La cathode de base (5) est constituée d'une plaque pleine donc de faible surface ce qui défavorise le transfert de matière. L'anode est formée d'une plaque pleine (4) et d'une ou plusieurs grilles de métal déployé (6).

Sont intercalés entre l'anode et la cathode de base un ou plusieurs modules d'électrodes. On entend par cette expression un ensemble d'électrodes constitué d'une plaque pleine (8) dont l'une des faces fonctionne en anode et l'autre face fonctionne en cathode. Sur la face anodique de ladite plaque (8), sont placées une ou plusieurs grilles de métal déployé (9).

Le ou les modules d'électrodes sont empilés de telle sorte que le côté anodique est face au côté cathodique d'un autre module ou à la cathode de base (5).

Conformément à l'invention, il est possible d'introduire un nombre variable de modules qui ne présente aucun caractère critique et qui peut aller, par exemple, de 1 à 10.

La cellule d'électrolyse de l'invention présente une grande souplesse d'utilisation notamment pour couvrir un large domaine de surfaces d'électrodes, du fait que l'on peut jouer à la fois sur le nombre de grilles de métal déployé et sur le nombre de modules mis en oeuvre.

Dans le cas où l'on n'opère pas dans la configuration maximale de modules prévue initialement, il y a lieu de substituer les modules manquants par des plaques pleines (11) en matériau isolant (matière plastique) afin de combler le volume mort. Lesdites plaques sont placées extérieurement à l'anode et/ou la cathode de base.

En ce qui concerne les caractéristiques des électrodes, on précisera leur nature chimique. Elles sont constituées d'un matériau conducteur résistant à l'oxydation chimique et électrochimique.

L'anode de base (4), la cathode de base (5) et la plaque pleine (8) jouant à la fois le rôle de cathode et d'anode peuvent être constituées plus particulièrement de graphite, de titane, de titane revêtu d'un métal précieux, par exemple platine, palladium, irridium. On utilise, de préférence, une plaque métallique pleine. Pour ce qui est de la forme géométrique des électrodes pleines, elle dépend de la forme de l'enceinte.

La ou les grilles de métal déployé peuvent être également en titane éventuellement revêtu d'un métal précieux. On ne sortira pas du cadre de l'invention à mettre en oeuvre le métal déployé sous forme d'une toile.

Dans la cellule d'électrolyse de l'invention, que ce soit en configuration monopolaire ou bipolaire, les électrodes sont isolées entre elles électriquement. A cet effet, on peut séparer les électrodes par une entretoise (12) réalisée en matériaux isolants.

A titre de matériaux isolants, on peut citer à titre d'exemples, les matières plastiques suivantes :

- chlorure de polyvinyle,
- difluorure de polyvinylidène
- polypropylène,

- polyméthacrylate de méthyle (PLEXIGLAS®).

L'entretoise qui est intercalée entre les électrodes de base et les éventuels modules se présente de préférence sous forme d'un cadre qui consiste en une plaque isolante ayant les dimensions de la cathode, évidée en son centre et la largeur dudit cadre est minimisée mais suffisante pour assurer une stabilité mécanique de l'assemblage d'électrodes.

L'épaisseur de l'entretoise délimite la distance entre les électrodes. Il est souhaitable qu'elle soit la plus petite possible afin de réduire les volumes morts dans la cellule. Généralement, la distance entre les deux électrodes varie entre 1 mm et 5 mm et, de préférence, est choisie aux environs de 2 mm.

L'emploi d'une entretoise appliquée entre anode et cathode force le fluide à passer par l'empilement de grilles. Il en résulte que le transfert de matière à la cathode est défavorisé.

Une autre caractéristique de la cellule d'électrolyse de l'invention est la présence d'une plaque (13) en matériau isolant percée d'orifices, située à chaque extrémité de la cellule et placée de part et d'autre des électrodes.

Ladite plaque peut être réalisée, par exemple, dans les matières plastiques précitées.

Sa forme épouse celle de l'enceinte.

Elle est percée d'orifices ayant un diamètre qui peut varier, par exemple, entre 0,5 mm et 5,0 mm et de préparation entre 1,0 et 2,0 mm.

Dans une cellule d'électrolyse ayant la configuration bipolaire préférée selon l'invention, la présence d'une telle plaque défavorise le passage des lignes de courant dans les volumes morts permettant ainsi d'obtenir un rendement Faraday plus élevé.

Une variante préférentielle de l'invention illustrée par la figure 2 consiste à combler l'espace délimité dans la partie supérieure et inférieure de la cellule, en introduisant des obstacles à la circulation du fluide tels que par exemple des grilles ou des billes (14) en matériau isolant. Au niveau de l'arrivée du fluide (2), on évite ainsi un effet de jet trop important et l'on uniformise le flux.

Pour ce qui est du fonctionnement de la cellule, l'arrivée du fluide se fait au niveau de l'anode en raison de la présence de l'entretoise entre anode et cathode. Le fluide circule dans une direction longitudinale. Quant au courant électrique, il circule dans une direction transversale.

La cellule d'électrolyse objet de la présente invention présente donc les avantages suivants :

- électrolyseur de forte capacité (en raison de surfaces spécifiques d'électrodes élevées).
- les amenées de fluide se font au niveau des anodes de manière à y favoriser le transfert de matière et éviter également la coalescence de l'émulsion dans les mailles du métal déployé.
- les volumes morts sont minimisés de manière à éviter la coalescence et la décantation de l'émulsion.

La cellule d'électrolyse de l'invention peut être intégrée dans un ensemble d'électrolyse permettant de mettre en oeuvre un procédé couplant à la fois une opération d'électrolyse et une opération d'extraction.

A titre d'exemples de procédé susceptible d'être mis en oeuvre dans ladite cellule, on peut mentionner un procédé d'oxydation électrochimique du cérium 3+ en cérium 4+ en émulsion qui consiste à effectuer simultanément l'oxydation électrochimique du cérium 3+ en cérium 4+ en phase aqueuse et l'extraction du cérium 4+ 4+ formé dans une phase organique extractive du cérium 4+ émulsionnée dans la phase aqueuse ce qui permet d'obtenir après séparation des phases, une phase organique chargée en cérium 4+.

La phase aqueuse est constituée par la solution de sel de cérium 3+. A titre de sels, on peut citer le sulfate ou le nitrate de cérium III. Sa concentration maximale dépend de la solubilité du sel et peut varier par exemple selon la solubilité entre 0,1 et 1,5 moles/litre. La borne minimale ne présente aucun caractère critique mais une concentration plus faible se traduit par une densité de courant plus faible.

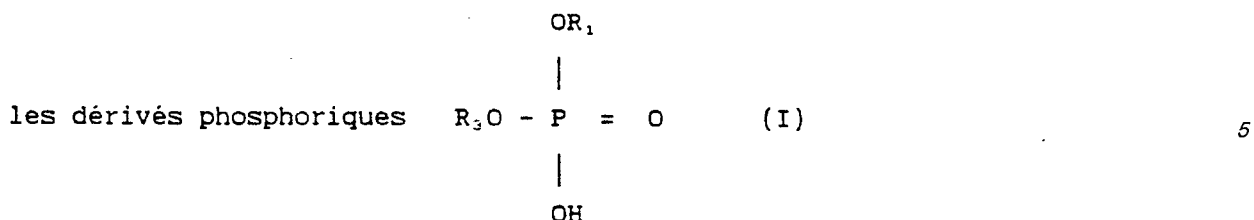
On ajoute un acide minéral, de préférence sulfurique ou nitrique en une quantité telle que la normalité de la phase aqueuse varie entre 0,5 et 5 N et de préférence entre 1 et 2 N.

On effectue une mise en contact de la phase aqueuse définie ci-dessus avec une phase organique contenant un agent d'extraction du cérium 4+ insoluble dans l'eau.

L'agent d'extraction mis en oeuvre dans le procédé de l'invention doit pouvoir extraire sélectivement le cérium 4+.

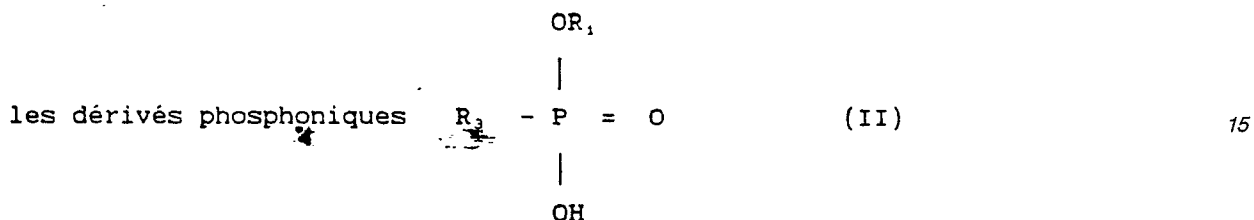
On peut utiliser un agent d'extraction cationique et plus particulièrement un acide organophosphoré.

On peut mentionner ceux qui répondent aux formules générales suivantes :



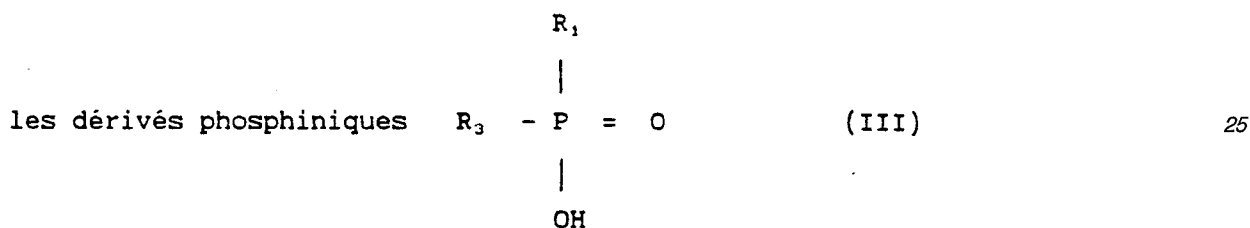
5

10



15

20



25

dans les formules (I) à (III) R₃ représente R₂ ou l'hydrogène et R₁ et R₂ sont des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques. 30

Lesdits radicaux peuvent contenir de 1 à 18 atomes de carbone et au moins l'un d'entre eux comprend au moins 4 atomes de carbone.

On préfère utiliser les acides mono- ou dialkylphosphorique, mono- ou dialkylphosphonique, alkylphénylphosphonique, mono- ou dialkylphosphinique. 35

Encore plus préférentiellement, on fait appel à l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique et l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphonique.

Tous les agents d'extraction cités peuvent bien entendu être utilisés seuls ou en mélange.

La phase organique contient, le cas échéant, un diluant organique inerte vis-à-vis des agents d'extraction afin d'améliorer les propriétés hydrodynamiques de la phase organique. De nombreux solvants organiques ou leurs mélanges peuvent être utilisés en tant que diluants. Toutefois dans le cas présent, il faut choisir un diluant qui ne puisse pas être oxydé par le cérium 4+. 40

A titre d'exemples, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques et les hydrocarbures halogénés ou un mélange d'entre eux.

D'une manière préférentielle, on utilise un hydrocarbure aliphatique tel que, par exemple, l'hexane, l'heptane, le dodécane, les coupes pétrolières du type kérosène ou isoparaffine. 45

La proportion en agent d'extraction dans la phase organique n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. Toutefois, il est, en général, avantageux que celle-ci soit la plus élevée possible. Ainsi, dans le cas des agents d'extraction cationiques, une concentration en agent d'extraction de 0,5 à 2,0 moles par litre de phase organique conduit à des conditions hydrodynamiques de séparation avantageuses. 50

La mise en contact de la phase aqueuse et de la phase organique s'effectue en émulsionnant la phase organique dans la phase aqueuse.

La proportion de la phase organique par rapport à la phase aqueuse peut varier dans de larges limites. La phase organique peut représenter de 5 à 66 % du volume des deux phases et, de préférence, de 33 à 66 %, et plus préférentiellement 50 %. 55

La mise en émulsion de la phase organique dans la phase aqueuse se fait par agitation.

La phase organique étant émulsionnée dans la phase aqueuse, on procède à l'électrolyse de la solution aqueuse du sel cérique dans les conditions données ci-après.

L'électrolyse est conduite, de préférence, à température ambiante : le plus souvent comprise entre 15°C et 25°C. Il est possible de travailler à température plus élevée, ce qui favorise la cinétique de la réaction électrochimique et le transfert de matières aux électrodes, mais le choix de la température dépend de la solubilité du sel cérique. 60

Les conditions de l'opération d'électrolyse dépendent du mode de fonctionnement discontinu ou continu de la cellule d'électrolyse et seront précisées ci-après.

En fin d'électrolyse, on récupère une phase organique très chargée en cérium 4+ qui est séparée de la 65

phase aqueuse par tout moyen approprié notamment décantation.

La cellule d'électrolyse de l'invention est parfaitement bien adaptée pour la mise en oeuvre du procédé défini ci-dessus.

Elle peut donc être utilisée dans un ensemble d'électrolyse comprenant au moins les moyens suivants :

- un mélangeur destiné à former et à stabiliser l'émulsion,
- des moyens pour véhiculer l'émulsion,
- la cellule d'électrolyse précédemment décrite,
- des moyens destinés à évacuer le gaz produit à la cathode.

Un ensemble d'électrolyse fonctionnant en continu, comprend en plus :

- des moyens pour alimenter la phase aqueuse,
- des moyens pour alimenter la phase organique,
- des moyens pour soutirer l'émulsion chargée en l'espèce produite électrochimiquement.

Une description plus détaillée de l'installation est donnée ci-après en se référant à la figure 3 qui est une représentation schématique d'une installation fonctionnant en continu selon une variante préférentielle de l'invention.

L'installation est alimentée de l'extérieur en phase aqueuse (15) introduite dans un bac de stockage (16) et en phase organique (17) introduite dans un bac de stockage (18).

Deux pompes (19) et (20) véhiculent lesdits fluides et alimentent en (21) et (22) le mélangeur (23).

En sortie (26) du mélangeur, l'émulsion formée est véhiculée par l'intermédiaire d'une pompe (27) jusqu'à l'entrée (2) de la cellule d'électrolyse (1), objet de la présente invention.

En sortie (3) de la cellule d'électrolyse, l'émulsion chargée traverse un dégazeur (28) puis un réfrigérant (29).

Elle est ensuite recyclée dans le mélangeur (23) en (30) dans la partie supérieure du mélangeur.

Une partie de l'émulsion soutirée en (31) dans la partie inférieure du mélangeur constitue la production. Elle est ensuite envoyée dans un bac de stockage (33), éventuellement équipé d'une vanne (34) de soutirage, par l'intermédiaire d'une pompe (32).

Il est possible de placer sur les circuits de circulation des fluides, des moyens de contrôle des débits, par exemple un débitmètre volumique à flotteur (35).

Plus précisément, le mélangeur (23) est équipé d'une agitation centrale (24) et éventuellement d'une vanne (25) de soutirage. Il peut être envisagé d'utiliser un mélangeur statique du type KENICS® ou SULZER®. D'une manière préférentielle, on fait appel à une cuve agitée.

La cellule d'électrolyse (1) a fait l'objet d'une description détaillée et est, de préférence, une cellule bipolaire.

Le dégazeur (28) est destiné à éliminer le gaz produit à la cathode. On peut faire appel à un dégazeur plat ou à serpentin. On met en oeuvre, de préférence, un dégazeur plat et il convient de lui donner, de préférence, une forme allongée afin d'éviter la formation de zones mortes.

On peut prévoir des moyens de refroidissement placés à la sortie du dégazeur pour pallier un éventuel échauffement de l'émulsion. A cet effet, on peut mettre un réfrigérant à double enveloppe (29) à circulation d'eau.

Pour ce qui est des différentes pompes (19), (20) et (32), ce sont de pompes doseuses. Quant à la pompe (25) destinée à véhiculer l'émulsion, on peut faire appel à une pompe centrifuge ou volumétrique. On utilise de préférence une pompe centrifuge.

Les conditions de fonctionnement de l'installation dépendent de la taille des différents dispositifs intervenant dans l'installation. A titre illustratif, elles sont précisées ci-après pour un mode de réalisation concret de l'invention.

La cellule d'électrolyse représentée par les figures 1 et 2 et utilisée ensuite dans les exemples présente les caractéristiques suivantes.

Elle est constituée d'une enceinte (1) réalisée en PLEXIGLAS® ayant un volume d'environ 1 dm³. Elle se présente sous forme d'une boîte avec un couvercle.

Dans cette enceinte, on empile un nombre variable d'électrodes ayant une forme carrée. Les électrodes plaques pleines ou grilles de métal déployé ont 13 cm de côté.

Dans une configuration monopolaire, la cellule présente une cathode de base qui est une plaque (5) en titane platiné ayant une surface de 0,017 m² et une anode de base qui est une anode volumique constituée d'une plaque (4) en titane platiné ayant une surface de 0,017 m² et d'un empilement de 1 à 4 grilles (6) de titane déployé platiné 2,5 microns, de maille standard N (10 x 5,8 x 1,1 mm) pour laquelle la surface effective d'électrode est de 1,407 m² par m² de grille.

Dans la configuration bipolaire, il y a présence entre les électrodes de base, de 1 à 4 modules supplémentaires d'électrodes constitués, d'une part, d'une plaque (8) en titane platiné ayant une surface de 0,017 m², travaillant sur une face en cathode et sur l'autre face en anode et, d'autre part, de 1 à 4 grilles (9) de titane déployé platiné 2,5 microns, de maille standard, telles que décrites précédemment.

Les modules d'électrodes sont introduits de telle sorte que le côté anodique de la plaque est face à la cathode de base et éventuellement face au côté cathodique d'un autre module.

Le tableau suivant précise les surfaces anodique (A_{ea}) et cathodique (A_{ec}) susceptibles d'être obtenues ainsi que le rapport de surface A_{ea}/A_{ec}.

A_{ea} (m ²)	Configuration monopolaire	Configuration bipolaire				A_{ea}/A_{ec}
Nombre de modules	0	1	2	3	4	
Nombre de grilles par module						
1	0,041	0,081	0,122	0,163	0,203	2,4
2	0,064	0,128	0,192	0,256	0,322	3,8
3	0,088	0,176	0,264	0,352	0,441	5,2
4	0,112	0,224	0,336	0,448	0,560	6,6

A_{ec} (m ²)	0,017	0,034	0,051	0,068	0,085
----------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Le rapport de surface A_{ea}/A_{ec} peut varier entre 2,4 et 6,6.

Lorsque l'on n'opère pas dans la configuration maximale, le vide est comblé par un jeu de plaques pleine en PLEXIGLAS® (13 cm x 13 cm).

Les électrodes sont isolées électriquement entre elles par une entretoise (12) qui est un cadre en matière plastique (P.V.C.) d'une épaisseur de 2 mm.

Dans la cellule, est placée à chaque extrémité de celle-ci, de part et d'autre des électrodes, une plaque en matière plastique (P.V.C.) percée de trous de 2 mm de diamètre.

Les extrémités de la cellule ont une forme évasée (10) telle qu'illustrée sur la figure 2.

L'espace délimité dans la partie supérieure et inférieure de la cellule est comblé par un empilement de grillages en matière plastique (14).

La cellule d'électrolyse décrite ci-dessus est intégrée dans un circuit principal contenant un mélangeur (23), une pompe (27), un dégazeur (28) et un réfrigérant (29).

Le mélangeur (23) est équipé d'une agitation centrale (24) et l'entrée (30) et la sortie (26) de l'émulsion sont placées à l'opposé.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- cuve cylindrique ayant un volume total de 3,06 litres = 250 mm de hauteur et 125 mm de diamètre,
- dispositif d'agitation de 50 mm de diamètre = double turbine à 4 pales droites épointées de 50 mm de diamètre,
- 4 contre-pales de 12 x 12 x 250 mm.

La pompe (27) destinée à véhiculer l'émulsion à un débit précisé dans les exemples est une pompe classique du type centrifuge.

Le dégazeur (28) est un dégazeur plat ayant une surface de 9 dm².

La réfrigérant (29) est un réfrigérant à double enveloppe, sans caractéristique spécifique.

Dans le cas d'un fonctionnement en continu, le circuit principal est couplé à un circuit d'alimentation et de soutirage comprenant :

- un bac de stockage (16) de la phase aqueuse et une pompe doseuse (19),
- un bac de stockage (18) de la phase organique et une pompe doseuse (20),
- une pompe doseuse (32) et un bac de stockage et décantation (33) de l'émulsion équipé d'une vanne de soutirage (34).

En ce qui concerne le fonctionnement de l'ensemble d'électrolyse, il varie selon que l'opération d'électrolyse est conduite selon un mode continu ou discontinu.

Toutefois, dans tous les cas, l'opération de formation de l'émulsion est identique et conduite sous agitation relativement énergique entre 1000 et 1500 tours/minute.

En régime discontinu, on assure une vitesse de circulation suffisante qui dépend de la configuration de la cellule d'électrolyse. A titre indicatif pour la cellule précédemment décrite, elle peut varier entre 0,3 et 1,5 m³/h selon que la configuration est monopolaire ou bipolaire ayant jusqu'à 3 modules d'électrodes. On impose un potentiel qui dépend de l'opération électrochimique à réaliser. Par exemple, dans le cas de l'oxydation électrochimique du cérium 3+ en cérium 4+, on se place à la limite du potentiel de dégagement d'oxygène. Généralement, on se place à moins de 50 millivolts dudit potentiel. Celui-ci dépend du milieu et des électrodes. Dans la cas d'électrodes en titane platiné, on définit un potentiel anodique de 1,7 à 1,8 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

La durée de l'électrolyse peut être poursuivie jusqu'à obtention d'un équilibre qui se traduit par une tension, une intensité et des concentrations constantes.

En régime continu, on définit un point de fonctionnement qui correspond à un taux de conversion désiré ce qui impose, pour une surface d'électrodes donnée, l'intensité du courant dans la cellule et les débits d'alimentation et de soutirage.

Le choix du mode de fonctionnement dépend de l'opération électrochimique à réaliser et du taux de conversion souhaité. Pour obtenir de forts taux de conversion, il est préférable de travailler en discontinu. Par contre, si l'on souhaite des taux de conversion moins élevés, par exemple, réaliser l'appauvrissement d'une solution en une espèce chimique donnée, le mode de fonctionnement en continu peut être privilégié en raison

5 de son adéquation avec un mode de réalisation à l'échelle industrielle.
On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention donnés à titre indicatif et non limitatif.

EXEMPLE 1 :

10 Dans cet exemple, on décrit la mise en oeuvre de la cellule d'électrolyse décrite ci-dessus fonctionnant en mode bipolaire et en régime continu.

Pour la description de cet exemple, on se réfère à la figure 3.

La phase aqueuse (15) est constituée par une solution de sulfate céreux contenant 0,2 mole/litre de cérium 3+ et ayant une normalité en acide sulfurique de 1 N. Elle est introduite dans le bac de stockage (16) et alimente en (21) le mélangeur (23) à un débit de 1,39 litres/heure.

15 La phase organique (17) est composée d'acide di(éthyl-2 hexyl) phosphorique en solution dans le kérosène à raison de 1 mole/litre. Elle est introduite dans le bac de stockage (18) et alimente en (22) le mélangeur (23) à un débit de 1,39 litres/heure.

Dans le mélangeur (23), la phase organique est mise en émulsion dans la phase aqueuse par agitation à 1100 tours/minute. La teneur de l'émulsion en phase organique est de 50 % en volume.

20 L'émulsion sort du mélangeur (23) en (26) et circule ensuite à une vitesse de 880 litres/heure dans le circuit principal comportant la cellule d'électrolyse (1), le dégazeur (28) et le réfrigérant (29).

La configuration de la cellule représentée plus précisément aux figures 1 et 2 est la suivante :

- anode de base (4) et cathode de base (5)
- 3 modules d'électrodes
- 25 - empilement anodique de 3 grilles (6) et (9)
- surface totale anodique : 0,352 m²
- surface totale cathodique : 0,068 m²

On réalise l'oxydation électrochimique du cérium 3+ en cérium 4+, à température ambiante.

L'intensité du courant est de 2,06 A.

30 La phase organique se charge en cérium 4+.

On effectue le soutirage à un débit de 2,78 litres/heure de l'émulsion chargée en (31) que l'on véhicule jusqu'au bac de stockage (33).

Après séparation des phase aqueuse et organique par décantation, on détermine les résultats suivants :

- 35 - [Ce³⁺] en phase aqueuse = 0,029 mole/l
- taux de conversion : 85,3 %
- [Ce⁴⁺] en phase aqueuse = 0,046 mole/l
- [Ce⁴⁺] en phase organique = 0,166 mole/l
- fraction de cérium récupérée en phase organique : 83 %
- coefficient de partage de Ce⁴⁺ entre les 2 phases : 36
- 40 - rendement faradique : 77 %

EXEMPLE 2

On reproduit l'exemple 1 sauf en ce qui concerne la composition et le débit des phases, la configuration de l'installation restant identique.

45 La phase aqueuse (15) est constituée par une solution de sulfate céreux contenant 0,2 mole/litre de cérium 3+ et ayant une normalité en acide sulfurique de 2 N. Elle alimente en (21) le mélangeur (23) à un débit de 0,93 litre/heure.

La phase organique (17) est composée d'acide di(éthyl-2 hexyl) phosphorique en solution dans le kérosène à raison de 2 moles/litre. Elle alimente en (22) le mélangeur (23) à un débit de 0,46 litre/heure.

50 Dans le mélangeur (23), la phase organique est mise en émulsion dans la phase aqueuse par agitation à 1100 tours/minute. La teneur de l'émulsion en phase organique est de 33 %.

A la sortie (26) du mélangeur (23), l'émulsion circule à une vitesse de 880 litres/heure.

On conduit l'électrolyse d'une manière identique à l'exemple 1. L'intensité du courant est de 1,6 A.

On effectue le soutirage de l'émulsion chargée en (31) à un débit de 1,4 litres/heure.

55 Les résultats obtenus sont les suivants :

- [Ce³⁺] en phase aqueuse = 0,071 mole/l
- taux de conversion : 64,3 %
- [Ce⁴⁺] en phase aqueuse = 0,0047 mole/l
- [Ce⁴⁺] en phase organique = 0,248 mole/l
- 60 - fraction de cérium récupérée en phase organique : 62 %
- coefficient de partage de Ce⁴⁺ entre les 2 phases : 52
- rendement en courant à l'équilibre : 50 %

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on décrit la mise en oeuvre d'une cellule d'électrolyse fonctionnant en mode bipolaire et en régime discontinu.

L'installation ne comprend que le circuit principal représenté à la figure 3, à savoir, le mélangeur (23), la pompe (27), la cellule d'électrolyse (1), le dégazeur (28) et le réfrigérant (29).

La phase aqueuse est constituée par une solution de sulfate cérique contenant 0,2 mole/litre de cérium 3+ et ayant une normalité en acide sulfurique de 1 N. 3000 cm³ de ladite phase sont introduits dans le mélangeur (23).

La phase organique est composée d'acide di(éthyl-2 hexyl) phosphorique en solution dans le kérosène à raison de 1 mole/litre. 3000 cm³ de ladite phase sont introduits dans le mélangeur (23). Dans le mélangeur (23), la phase organique est mise en émulsion dans la phase aqueuse par agitation à 1100 tours/minute. La teneur de l'émulsion en phase organique est de 50 % en volume.

L'émulsion sort du mélangeur (23) en (26) et circule ensuite à une vitesse de 880 litres/heure dans le circuit principal comportant la cellule d'électrolyse (1).

La configuration de la cellule représentée plus précisément aux figures 1 et 2 est la suivante :

- anode de base (4) et cathode de base (5)

- 1 module d'électrodes (7)

- empilement anodique de 4 grilles (6) et (9)

- surface totale anodique : 0,224 m²

- surface totale cathodique : 0,034 m²

On réalise l'oxydation électrochimique du cérium 3+ en cérium 4+, à température ambiante, en imposant un potentiel à l'anode de 2,49 volts/ENH.

L'électrolyse dure 4 heures.

La phase organique se charge en cérium 4+.

Après séparation des phases aqueuse et organique par décantation, on détermine les résultats suivants :

- [Ce³⁺] en phase aqueuse = 0,01 mole/l

- taux de conversion : 95 %

- [Ce⁴⁺] en phase aqueuse = 0,052 mole/l

- [Ce⁴⁺] en phase organique = 0,184 mole/l

- fraction de cérium récupérée en phase organique : 92 %

- coefficient de partage de Ce⁴⁺ entre les 2 phases : 36

- rendement faradique : 89,5 %

EXEMPLE 4

On reproduit l'exemple 3 mais en modifiant la configuration de la cellule d'électrolyse qui devient la suivante :

- anode de base (4) et cathode de base (5)

- 2 modules d'électrodes (7)

- empilement anodique de 4 grilles (6) et (9)

- surface totale anodique : 0,336 m²

- surface totale cathodique : 0,051 m².

On réalise l'oxydation du cérium 3+ en cérium 4+ en imposant un potentiel à l'anode de 3,18 volts/ENH.

L'électrolyse dure 4 heures 30 minutes.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- [Ce³⁺] en phase aqueuse = 0,0068 mole/l

- taux de conversion : 96,6 %

- [Ce⁴⁺] en phase aqueuse = 0,0052 mole/l

- [Ce⁴⁺] en phase organique = 0,188 mole/l

- fraction de cérium récupérée en phase organique : 94 %

- coefficient de partage de Ce⁴⁺ entre les 2 phases : 36

- rendement faradique : 78 %.

EXEMPLE 5

Dans cet exemple, on décrit la mise en oeuvre d'une cellule d'électrolyse fonctionnant en mode monopolaire et en régime discontinu.

L'installation ne comprend que le circuit principal représenté à la figure 3, à savoir, le mélangeur (23), la pompe (27), la cellule d'électrolyse (1), le dégazeur (28) et le réfrigérant (29).

La phase aqueuse est constituée par une solution de sulfate cérique contenant 0,2 mole/litre de cérium 3+ et ayant une normalité en acide sulfurique de 1 N. 3000 cm³ de ladite phase sont introduits dans le mélangeur (23).

La phase organique est composée d'acide di(éthyl-2 hexyl) phosphorique en solution dans le kérosène à raison de 1 mole/litre. 3000 cm³ de ladite phase sont introduits dans le mélangeur (23). Dans le mélangeur (23), la phase organique est mise en émulsion dans la phase aqueuse par agitation à 1100 tours/minute. La teneur de l'émulsion en phase organique est de 50 % en volume.

L'émulsion sort du mélangeur (23) en (26) et circule ensuite à une vitesse de 540 litres/heure dans le circuit

principal comportant la cellule d'électrolyse (1).

La configuration de la cellule représentée plus précisément aux figures 1 et 2 est la suivante :

- anode de base (4) et cathode de base (5)
- empilement anodique de 2 grilles (6)
- surface totale anodique : 0,064 m²
- surface totale cathodique : 0,017 m²

On réalise l'oxydation électrochimique du cérium 3+ en cérium 4+, à température ambiante, en imposant un potentiel à l'anode de 1,63 volts/ENH.

L'électrolyse dure 14 heures.

La phase organique se charge en cérium 4+.

Après séparation des phases aqueuse et organique par décantation, on détermine les résultats suivants :

- [Ce³⁺] en phase aqueuse = 0,0102 mole/l
- taux de conversion : 97,8 %
- [Ce⁴⁺] en phase aqueuse = 0,048 mole/l
- [Ce⁴⁺] en phase organique = 0,185 mole/l
- fraction de cérium récupérée en phase organique : 95,6 %
- coefficient de partage de Ce⁴⁺ entre les 2 phases : 39
- rendement faradique : 83,1 %

Revendications

1. Cellule d'électrolyse caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une enceinte dans laquelle sont placées face à face deux électrodes de base isolées entre elles électriquement, la cathode de base étant constituée d'une plaque pleine d'un matériau conducteur et l'anode de base étant une anode volumique constituée d'une plaque pleine d'un matériau conducteur sur laquelle sont placées une ou plusieurs grilles de métal déployé et que dans ladite cellule, est placée à chaque extrémité de celle-ci, de part et d'autre des électrodes, une plaque en matériau isolant percée d'orifices.

2. Cellule d'électrolyse selon la revendication 1 caractérisée par le fait qu'un ou plusieurs modules d'électrodes sont intercalés entre les deux électrodes de base ; le ou les modules d'électrodes étant constitués d'une part d'une plaque pleine d'un matériau conducteur travaillant sur une face en cathode et sur l'autre face en anode et, d'autre part, d'une ou plusieurs grilles de métal déployé placées sur la face anodique ; le ou les modules d'électrodes étant introduits de telle sorte que le côté anodique de la plaque est face à la cathode de base et éventuellement face au côté cathodique d'un autre module ; le ou les modules d'électrodes étant isolés électriquement des électrodes de base et éventuellement entre eux.

3. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée par le fait que l'enceinte présente une entrée et une sortie, à l'opposé.

4. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée par le fait que ses extrémités présentent une forme évasée.

5. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée par le fait que l'anode volumique comporte de 1 à 5 grilles.

6. Cellule d'électrolyse selon la revendication 5 caractérisée par le fait que l'anode volumique comporte une grille mise perpendiculairement à l'écoulement du fluide.

7. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée par le fait que l'anode volumique comporte plusieurs grilles agencées en empilement croisé par rapport à l'écoulement du fluide.

8. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 2 à 7 caractérisée par le fait qu'elle comprend de 1 à 10 modules d'électrodes.

9. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée par le fait que le rapport entre la surface anodique et cathodique varie entre 1,0 et 10.

10. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée par le fait que les électrodes sous forme de plaque pleine sont en graphite, en titane ou en titane revêtu de métal précieux, que les grilles de métal déployé sont en titane ou en titane revêtu d'un métal précieux.

11. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée par le fait que les électrodes sont isolées entre elles électriquement par une entretoise en matériau isolant.

12. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisée par le fait que la plaque placée de part et d'autre des électrodes est percée d'orifices ayant un diamètre variant entre 0,5 mm et 5,0 mm.

13. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisée par le fait que l'espace délimité dans la partie supérieure et inférieure de la cellule est comblée par des obstacles à la circulation du fluide.

14. Cellule d'électrolyse selon la revendication 13 caractérisée par le fait que lesdits obstacles sont des grilles ou des billes de matériau isolant.

15. Utilisation de la cellule d'électrolyse décrite dans l'une des revendications 1 à 14 à la mise en oeuvre d'un procédé couplant l'électrolyse d'une espèce chimique en phase aqueuse et l'extraction simultanée

de l'espèce produite dans une phase organique extractive de celle-ci émulsionnée dans la phase aqueuse.

16. Utilisation de la cellule d'électrolyse selon la revendication 15 à la mise en oeuvre d'un procédé couplant l'électrolyse du cérium 3+ en cérium 4+ et l'extraction du cérium 4+ formé dans une phase organique extractive du cérium 4+ émulsionnée dans la phase aqueuse conduisant à l'obtention d'une phase organique chargée en cérium 4+.

17. Ensemble d'électrolyse faisant intervenir la cellule d'électrolyse décrite dans l'une des revendications 1 à 14, pour la mise en oeuvre d'un procédé couplant une électrolyse d'une espèce chimique en phase aqueuse et l'extraction de l'espèce produite en phase organique caractérisé par le fait qu'elle comprend :

- un mélangeur dans lequel est formée l'émulsion,
- des moyens pour véhiculer l'émulsion,
- la cellule d'électrolyse décrite dans l'une des revendications 1 à 14,
- des moyens destinés à évacuer le gaz produit à la cathode.

18. Ensemble d'électrolyse selon la revendication 17 caractérisé par le fait qu'elle comprend des moyens destinés à refroidir l'émulsion qui font suite aux moyens destinés à évacuer le gaz produit à la cathode.

19. Ensemble d'électrolyse selon l'une des revendications 17 et 18 caractérisé par le fait qu'elle comprend :

- des moyens pour alimenter la phase aqueuse
- des moyens pour alimenter la phase organique
- des moyens pour soutirer l'émulsion chargée en l'espèce produite électrochimiquement.

20. Ensemble d'électrolyse selon l'une des revendications 17 à 19 caractérisé par le fait que le mélangeur est une cuve agitée.

21. Ensemble d'électrolyse selon l'une des revendications 17 à 20 caractérisé par le fait que les moyens pour véhiculer l'émulsion sont une pompe centrifuge ou volumétrique.

22. Ensemble d'électrolyse selon l'une des revendications 17 à 21 caractérisé par le fait que les moyens destinés à évacuer le gaz produit à la cathode sont un dégazeur plat.

23. Ensemble d'électrolyse selon l'une des revendications 17 à 22 caractérisé par le fait que les moyens de refroidissement de l'émulsion sont constitués par un réfrigérant à circulation d'eau froide.

24. Ensemble d'électrolyse selon la revendication 19 caractérisé par le fait que les moyens d'alimentation et de soutirage des fluides sont constitués par une cuve de stockage et une pompe doseuse des fluides.

25. Ensemble d'électrolyse selon l'une des revendications 17 à 24 caractérisé par le fait qu'elle comprend un circuit principal de circulation de l'émulsion comprenant un mélangeur (23), une pompe (27), la cellule d'électrolyse décrite dans l'une des revendications 1 à 14 (1), un dégazeur (28), un réfrigérant éventuel (29).

26. Ensemble d'électrolyse selon la revendication 25 caractérisé par le fait qu'elle comprend en plus, une cuve de stockage (16) de la phase aqueuse, une cuve de stockage (17) de la phase organique, une cuve de stockage de l'émulsion (33), des pompes (19), (20), (32) pour véhiculer lesdits fluides.

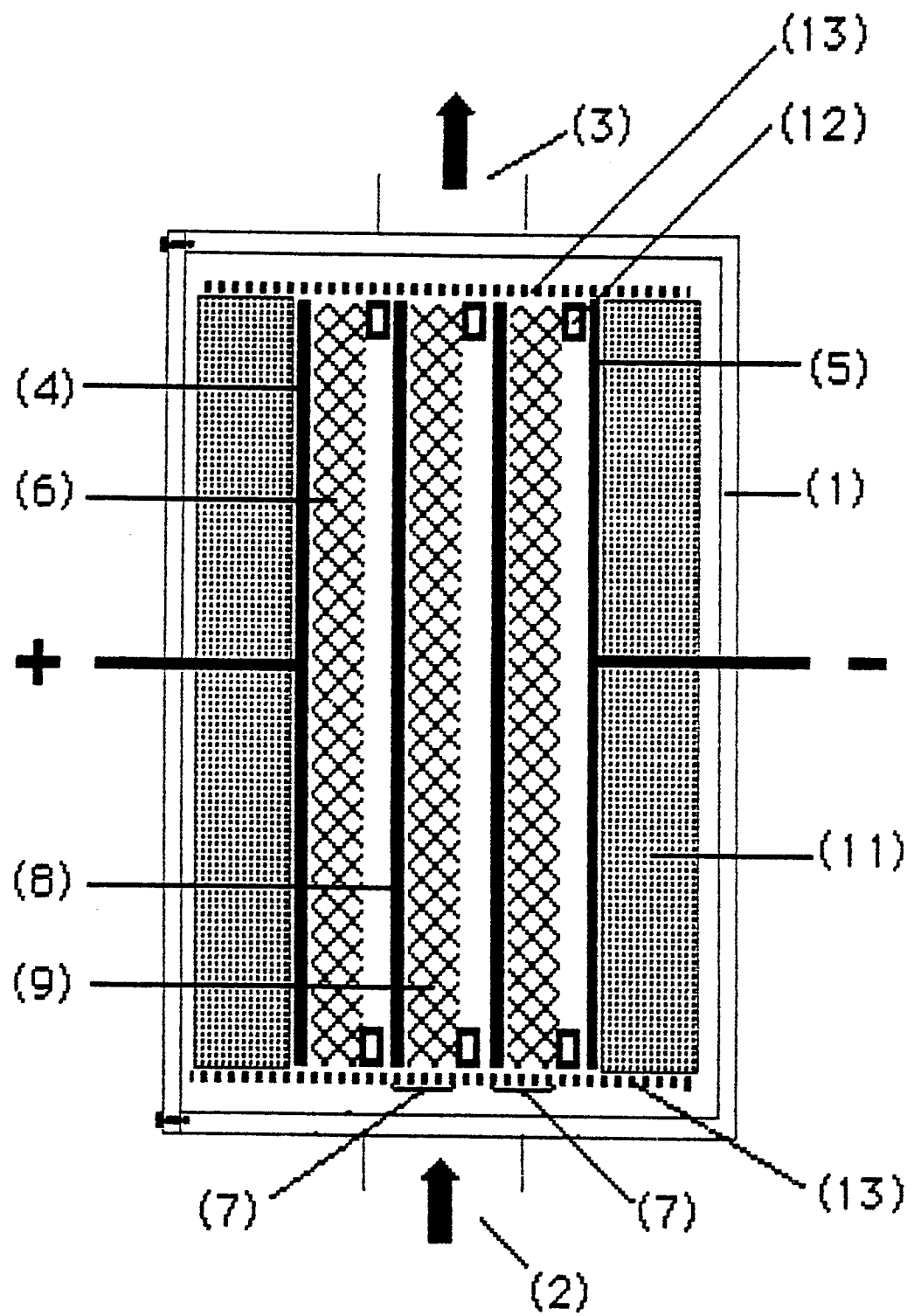


fig.1

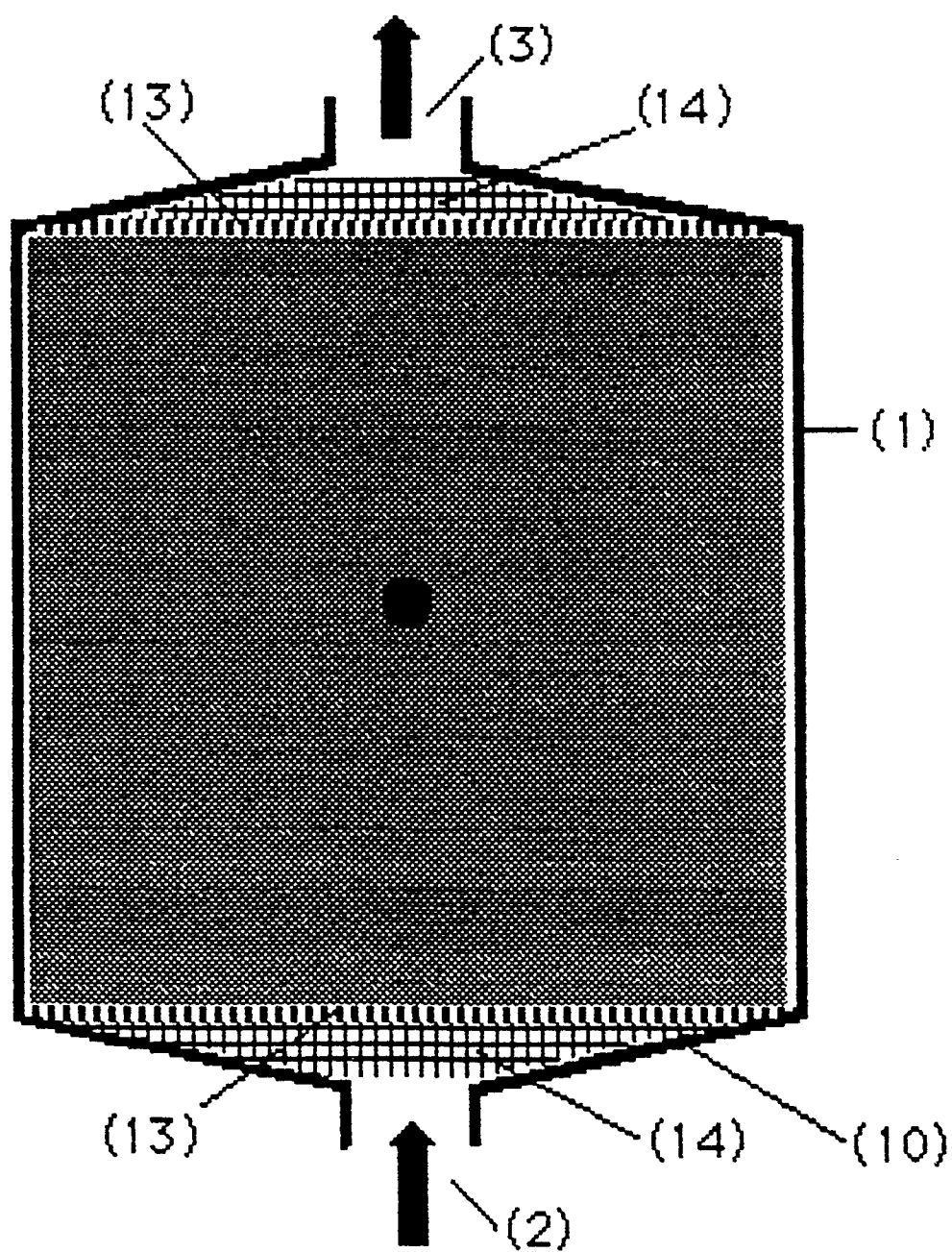


fig.2

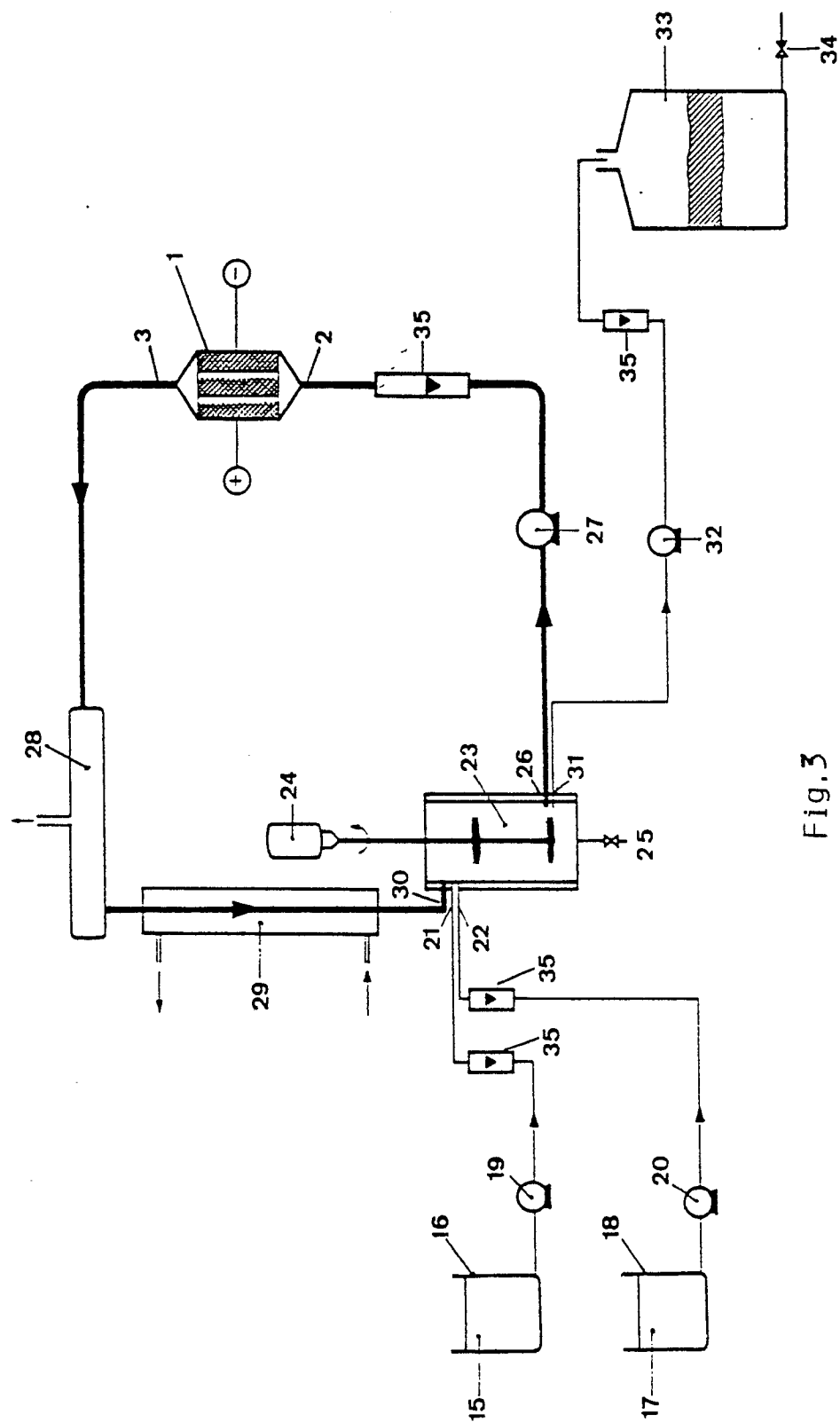


Fig.3



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.5)
Y	US-A-3 859 195 (J.M. WILLIAMS) * Colonne 5, lignes 11-67; colonne 9, lignes 51-60; colonne 10, lignes 1-38; colonnes 25,26, revendications; figures 1,3,5C,9 * ----	1,3,5,9	C 25 B 9/00 C 25 B 11/03 C 25 B 1/00
Y	FR-A-2 363 642 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) * Page 4, lignes 5-134; figure 2 * ----	1,3,5,9	
A	EP-A-0 271 298 (BRITISH NUCLEAR FUELS) * Colonnes 2,3; revendications * -----	15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 25 B 9 C 25 B 1 C 25 B 11 C 25 B 15
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11-10-1989	Examineur GROSEILLER PH.A.
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			