

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **89420420.5**

51 Int. Cl.⁵: **C25B 1/28**

22 Date de dépôt: **26.10.89**

30 Priorité: **09.11.88 FR 8815137**

20 Demandeur: **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)

43 Date de publication de la demande:
16.05.90 Bulletin 90/20

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

2 Inventeur: **Millet, Jean-Christophe**
5, Avenue de Gadagne "Les Marronniers"
F-69230 Saint-Genis Laval(FR)
Inventeur: **Jaccaud, Michel**
38 bis, rue des Granges
F-69005 Lyon(FR)

54 **Procédé continu de fabrication de perchlorate de métal alcalin.**

57 Fabrication continue de perchlorate de métal alcalin par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorate dudit métal en une seule étape électrolytique avec un électrolyte uniforme et de composition stationnaire, caractérisé en ce que ladite composition est celle d'une solution aqueuse de perchlorate de laquelle celui-ci est isolable directement par cristallisation, maintenue ainsi en faisant entrer en continu dans l'étape d'électrolyse, du chlorate et de l'eau simultanément, chacun en quantité égale respectivement à celle du chlorate et de l'eau qui, en l'état ou sous forme combinée, sortent en continu et définitivement de ladite étape.

EP 0 368 767 A1

PROCEDE CONTINU DE FABRICATION DE PERCHLORATE DE METAL ALCALIN

La présente invention concerne un procédé continu de fabrication de perchlorate de métal alcalin par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorate dudit métal.

Dans tout ce qui suit on désignera, sauf précision ou évidence, le chlorate de métal alcalin et le perchlorate dudit métal par chlorate et perchlorate respectivement.

L'avantage à opérer en continu est évoqué par exemple dans le brevet français n° 1402590. Ce brevet et, par exemple, les brevets des Etats Unis d'Amérique n° 3518173, n° 3518180, n° 3475301 et le brevet anglais n° 125608, illustrent la technique connue.

Celle-ci consiste à électrolyser le chlorate dans une succession d'étapes électrolytiques individuelles, chaque étape étant différente d'une autre, tributaire d'une autre, et n'assurant qu'un résultat d'électrolyse partiel par rapport au résultat industriel final visé.

C'est ainsi en effet qu'est produite jusqu'à aujourd'hui une solution aqueuse de perchlorate sortant de l'électrolyse du chlorate, qui soit telle que le perchlorate puisse en être séparé directement par cristallisation, par exemple par refroidissement ou par évaporation d'eau.

En effet il était connu qu'une électrolyse du chlorate en une seule étape n'aboutissait pas à une telle solution dans les conditions pratiques de réalisation de l'étape unique décrites par exemple dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 2512973.

Opérer successivement dans un grand nombre d'étapes individuelles est par contre recommandé, par exemple dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3475301 déjà cité.

Dans un procédé en plusieurs étapes, dit communément "en cascade", l'équilibre électrolytique global est perturbé par le déséquilibre électrolytique d'une seule étape et ne se rétablit pas par simple mise hors service de l'étape défaillante.

Il a été maintenant trouvé un procédé continu en une seule étape électrolytique qui ne présente pas l'inconvénient ci-dessus et qui délivre une solution de perchlorate conduisant directement par cristallisation au perchlorate solide de degré de pureté élevé.

Dans tout ce qui précède et dans tout ce qui suit, on désigne par :

- étape électrolytique ou étape d'électrolyse, l'ensemble formé de l'électrolyse et de ce qui en sort pour y entrer à nouveau.
- électrolyte, le liquide auquel sont appliquées dans l'électrolyse les conditions électriques permettant de transformer du chlorate en perchlorate, et qui contient ces deux composés à l'état dissous,

- solution de perchlorate de laquelle celui-ci est isolable directement par cristallisation : solution qui dépose, par évaporation d'eau ou par refroidissement, le perchlorate solide sous forme monohydrate, dihydrate ou anhydre ; on peut se reporter en la matière à l'ouvrage publié sous la direction de Paul PASCAL, Nouveau traité de Chimie Minérale, 1966, Tome II, fascicule 1, p.353 et figure 37 qui montre le diagramme ternaire $\text{NaClO}_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

La présente invention consiste en un procédé continu de fabrication de perchlorate par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorate en une seule étape électrolytique dans laquelle l'électrolyte est uniforme et a une composition stationnaire, caractérisé en ce que ladite composition est celle d'une solution aqueuse de perchlorate de laquelle celui-ci est isolable directement par cristallisation, maintenue ainsi en faisant entrer en continu dans l'étape d'électrolyse, du chlorate et de l'eau simultanément, chacun en quantité égale respectivement à la quantité de chlorate et à la quantité d'eau qui, en l'état ou sous forme combinée, sortent en continu et définitivement de ladite étape.

Dans la définition ainsi donnée de l'invention, comme dans tout ce qui suit, on entend par :

- électrolyte uniforme, un électrolyte qui est le même en tout point de l'espace qu'il occupe, pour ce qui concerne en particulier sa composition, son pH, sa température,
- composition stationnaire, une composition stable, constante, dans le temps.

L'électrolyte est uniforme grâce à son agitation due par exemple au dégagement gazeux dans l'électrolyse, associé le cas échéant à une circulation externe à celle-ci par exemple à l'aide d'une pompe.

L'électrolyte, dont la composition, selon l'invention, est la même que celle de la solution aqueuse de perchlorate qui sort de l'étape unique d'électrolyse, renferme, dans le cas de l'électrolyse du chlorate de sodium en perchlorate de sodium, de préférence au moins 100 g. de chlorate par litre pour obtenir un rendement FARADAY dépassant 90 %.

Le maintien de la concentration de l'électrolyte en chlorate et en perchlorate, respectivement, à une valeur constante dans le temps, permet d'éviter une augmentation de la tension aux bornes des électrodes.

La consommation énergétique par tonne de perchlorate finalement produit est inférieure à celle concédée en opérant selon les procédés connus.

L'électrolyse est réalisée dans un équipement connu, comme par exemple une cellule non compartimentée à électrodes monopolaires, anode à

base de platine, comme par exemple une feuille de platine massif ou du platine déposé sur un substrat conducteur, cathode par exemple en acier doux ou en bronze.

Les conditions électriques adoptées sont celles permettant la transformation du chlorate en perchlorate, par exemple, pour le perchlorate de sodium, une densité de courant anodique comprise par exemple entre environ 10 et 70 A/dm² et souvent de l'ordre de 40 A/dm².

Le pH de l'électrolyte peut être compris entre des limites assez éloignées, par exemple entre environ 6 à 10. Il est atteint à l'aide par exemple d'acide perchlorique ou d'un hydroxyde de métal alcalin tel que l'hydroxyde de sodium dans le cas de l'électrolyse du chlorate de sodium.

L'eau qui entre dans l'étape unique d'électrolyse avec par exemple les composés ci-dessus ou avec d'autres ingrédients possibles de l'électrolyte tel que le bichromate de sodium, utilisé le plus souvent à raison d'environ 1 g. à 5 g. par litre d'électrolyte dans le cas de l'électrolyse du chlorate de sodium, doit être prise en compte dans la conduite du procédé selon l'invention.

Il en est de même le cas échéant de l'eau apportée à l'étape unique d'électrolyse qui a pour origine la cristallisation de la solution aqueuse telle qu'elle sort de ladite étape : condensat d'eau évaporée de ladite solution, eaux-mères et eau de lavage du perchlorate solide produit.

La température de l'électrolyte est généralement comprise entre environ 40 °C et 90 °C. Des moyens d'échange calorifique qui peuvent être aussi bien internes qu'externes à l'électrolyte permettent de la maintenir à la valeur choisie.

L'addition simultanée et continue du chlorate et de l'eau qui entrent dans l'étape unique d'électrolyse est réalisable en faisant entrer dans cette étape une solution aqueuse de chlorate contenant tout le chlorate et toute l'eau nécessaires à l'invention. La concentration de cette solution en chlorate peut être très élevée, par exemple 900 g. de chlorate de sodium par litre, en formant la solution à une température elle-même élevée, par exemple 80 °C.

Des quantités relatives de chlorate et d'eau telles que celles indiquées par exemple ci-dessus peuvent encore être atteintes en additionnant séparément le chlorate et l'eau, le chlorate étant mis en oeuvre sous forme solide. Dans ce cas, le courant de recirculation externe dans l'étape unique d'électrolyse peut servir de vecteur au chlorate.

Une partie de celui-ci peut être apportée à l'état solide et la partie complémentaire apportée sous forme de solution aqueuse, par exemple sous forme d'une solution contenant 700 g. de chlorate par litre, formée à 20 °C.

Le procédé selon l'invention permet de conserver l'avantage relatif à une consommation réduite

de platine constaté dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3475301.

Le perchlorate qui constitue la production finalement visée est séparé sous forme solide pratiquement pure directement par cristallisation de la solution aqueuse de perchlorate telle qu'elle sort de l'étape unique d'électrolyse selon l'invention. Dans le cas de la fabrication de perchlorate de sodium, le produit particulièrement visé par l'industrie est le perchlorate de sodium monohydrate plutôt que le perchlorate anhydre ou que le perchlorate dihydrate dont la fabrication, selon la composition de l'électrolyte que l'on s'impose, est aussi réalisable selon l'invention.

Les exemples suivants, donnés à titre indicatif mais non limitatif, illustrent l'invention.

Exemple 1 :

Dans cet exemple, du perchlorate de sodium est fabriqué par électrolyse de chlorate de sodium dans un équipement comportant essentiellement une cellule d'électrolyse avec boucle de recirculation externe, ensemble dans lequel est réalisée l'étape unique d'électrolyse, des moyens d'échange calorifique, de mesure et de contrôle de la température et du pH. La cellule d'électrolyse est non compartimentée et est équipée d'électrodes monopolaires, anodes en platine et cathodes en acier doux, parcourues par un courant électrique tel que la densité de courant anodique soit égale à 40 A/dm². Le dégagement gazeux dans la cellule et la recirculation suffisamment importante assurent l'uniformité de l'électrolyte dans ladite cellule.

On forme initialement dans cette dernière, soit directement à partir de ses constituants, soit déjà par électrolyse progressive de chlorate de sodium, un électrolyte qui est une solution aqueuse de chlorate de sodium et de perchlorate de sodium en présence d'une petite quantité de bichromate de sodium, de laquelle le perchlorate de sodium est isolable directement par cristallisation.

Dans le cas présent l'électrolyte contient, pour 100 g. d'eau, 26 g. de chlorate de sodium, 180 g. de perchlorate de sodium et 0,3 g. de bichromate de sodium.

La composition de l'électrolyte ainsi fixée est maintenue stable dans le temps en faisant entrer en continu dans l'étape unique d'électrolyse 96 cm³/h.dm² anodique d'une solution de chlorate de sodium à 80 °C contenant, par litre, 900 g. de chlorate de sodium, 1,5 g. de bichromate de sodium et la quantité d'acide perchlorique nécessaire pour que, dans la cellule d'électrolyse, le pH de l'électrolyte dont la température est de 65 °C, soit égal à 6,5. 85 cm³/h.dm² anodique d'une solution aqueuse qui, selon l'invention, a la composition de

l'électrolyte, sort en continu de l'étape unique d'électrolyse pour en isoler directement par cristallisation le perchlorate de sodium monohydrate qui représente la production visée.

Exemple 2 :

Cet exemple est réalisé dans l'équipement et selon le processus opératoire de l'exemple 1. L'électrolyse est réalisée en particulier à la même température et au même pH que dans l'exemple 1. L'électrolyte contient cette fois, pour 100 g. d'eau 36 g. de chlorate de sodium, 220 g. de perchlorate de sodium et 0,3 g. de bichromate de sodium. Cette composition est maintenue stable dans le temps en faisant entrer en continu dans l'étape unique d'électrolyse 46 g.h.dm² anodique de chlorate de sodium solide par l'intermédiaire du courant de recirculation, et 84 cm³.h.dm² anodique d'une solution aqueuse à 20 °C contenant, par litre, 500 g. de chlorate de sodium, 1,5 g. de bichromate de sodium et la quantité d'acide perchlorique nécessaire pour atteindre dans l'électrolyte un pH de 6,5. 76 cm³.h.dm² anodique de solution aqueuse de perchlorate sort de l'étape unique d'électrolyse d'où le perchlorate de sodium monohydrate peut être recueilli directement par cristallisation.

Exemple 3 :

Cet exemple est réalisé encore dans l'équipement et selon le processus opératoire de l'exemple 1. L'électrolyse est conduite à la même température et au même pH que dans l'exemple 1.

L'électrolyte dont la composition est celle de la solution aqueuse de perchlorate de sodium d'où le perchlorate de sodium fabriqué pourra être isolé directement par cristallisation, contient, pour 100 g. d'eau, 30 g. de chlorate de sodium et 290 g. de perchlorate de sodium à côté de 0,3 g. de bichromate de sodium.

L'électrolyte est maintenu à cette composition stable dans le temps en faisant entrer en continu dans l'étape unique d'électrolyse 45 g/h.dm² anodique de chlorate de sodium solide par l'intermédiaire du courant de recirculation et 74 cm³/h.dm² anodique d'une solution aqueuse de chlorate de sodium de l'exemple 2, tandis que sort de l'étape unique d'électrolyse 66 cm³/h.dm² anodique de solution aqueuse de même composition que l'électrolyte et d'où le perchlorate fabriqué peut être isolé directement sous forme anhydre par cristallisation.

Le rendement FARADAY, exprimé comme étant le rapport de la quantité d'électricité effectivement utilisée pour la conversion du chlorate en

perchlorate, en un temps donné, à la quantité totale d'électricité consommée dans le même temps, est supérieur à 90 % pour les trois exemples ci-dessus. Il est de plus de 93 %, même en l'absence de bichromate de sodium en répétant l'exemple 1 avec une température d'électrolyse égale à 55 °C au lieu de 65 °C.

10 **Revendications**

1. Procédé continu de fabrication de perchlorate de métal alcalin par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorate dudit métal en une seule étape électrolytique dans laquelle l'électrolyte est uniforme et a une composition stationnaire, caractérisé en ce que ladite composition est celle d'une solution aqueuse de perchlorate de laquelle celui-ci est isolable directement par cristallisation, maintenue ainsi en faisant entrer en continu dans l'étape d'électrolyse, du chlorate et de l'eau simultanément, chacun en quantité égale respectivement à la quantité de chlorate et à la quantité d'eau qui, en l'état ou sous forme combinée, sortent en continu et définitivement de ladite étape.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que tout le chlorate et toute l'eau qui entrent dans l'étape unique d'électrolyse sont contenus dans une solution aqueuse de chlorate.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que tout le chlorate entre sous forme solide dans l'étape unique d'électrolyse.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une partie du chlorate entre sous forme solide dans l'étape unique d'électrolyse, le reste du chlorate entrant sous forme de solution aqueuse dans ladite étape.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'électrolyte est maintenu tel qu'il contienne, par litre, au moins 100 g. de chlorate de sodium dans le cas de l'électrolyse du chlorate de sodium en perchlorate de sodium.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'électrolyse est réalisée dans une cellule d'électrolyse non compartimentée équipée d'électrodes monopolaires.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau anodique est à base de platine, le matériau cathodique est l'acier doux ou le bronze.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que, dans le cas de l'électrolyse du chlorate de sodium en perchlorate de sodium, l'électrolyse est réalisée avec une densité de courant anodique égale à une valeur comprise entre 10 et 70 A/dm², à une température égale à une valeur comprise entre 40 °C et 90 °C et à un pH égal à une valeur comprise entre 6 et 10.



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)
A	DE-C- 514 340 (I.G. FARBENINDUSTRIE) * En entier * -----	1,5,6,7 ,8	C 25 B 1/28
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 25 B 1
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-02-1990	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			