



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt : **90420512.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25B 1/26, C25B 1/28**

⑳ Date de dépôt : **27.11.90**

③① Priorité : **29.11.89 FR 8916014**

⑦① Demandeur : **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

④③ Date de publication de la demande :
05.06.91 Bulletin 91/23

⑦② Inventeur : **Millet, Jean-Christophe**
Villa A2, Fond du Clos, Chemin des
Marronières
F-38360 Sassenage (FR)

⑥④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑤④ **Fabrication de chlorate ou de perchlorate de métal alcalin.**

⑤⑦ Fabrication de chlorate de métal alcalin, transposable à celle de perchlorate de métal alcalin, en une étape unique par électrolyse à pH compris entre 6,2 et 6,6 d'une solution aqueuse du chlorure dudit métal alcalin qui contient 100 à 100 g. de ce chlorure, dans le compartiment anodique d'une cellule d'électrolyse de type "chlore-soude" compartimentée au moyen d'une membrane de type cationique à perméabilité sélective.

FABRICATION DE CHLORATE OU DE PERCHLORATE DE METAL ALCALIN

La présente invention concerne un procédé de fabrication de chlorate ou de perchlorate de métal alcalin qui comprend une électrolyse en milieu aqueux, soit du chlorure correspondant, soit du chlorate correspondant, respectivement.

Il est connu de réaliser communément l'électrolyse ci-dessus dans une cellule d'électrolyse conçue et agencée comme une cellule qui convient à l'électrolyse du chlorure de sodium en chlore et hydroxyde de sodium dite électrolyse "chlore-soude", mais dans laquelle la barrière poreuse, diaphragme ou membrane, disposée intermédiairement entre cathode et anode, est absente, de sorte que la cellule n'est plus divisée en un compartiment cathodique et en un compartiment anodique.

Ce qui suit se rapporte à la fabrication du chlorate de métal alcalin mais, comme il a été dit, le procédé de la présente invention s'applique aussi à la fabrication du perchlorate de métal alcalin.

La technique connue rappelée ci-dessus implique en pratique la présence de chrome hexavalent, chromate ou bichromate de sodium le plus souvent, pour limiter l'incidence néfaste de la réduction cathodique des ions hypochlorites et/ou chlorates. Les inconvénients du chrome, sur le plan économique comme sur celui de la qualité de l'environnement, sont rappelés par exemple dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4295951. La cathode que propose ce brevet pour l'électrolyse classique du chlorure en chlorate en cellule non compartimentée permet de diminuer mais non d'éliminer les réductions cathodiques parasites. Devoir concéder une perte, même réduite, d'énergie électrique reste un désavantage économique certain.

Il a été proposé des procédés de fabrication de chlorate à partir de chlorure qui font appel à une cellule compartimentée de conception et d'agencement similaires à ceux d'une cellule d'électrolyse "chlore-soude".

Par exemple, dans les procédés décrits dans le brevet français n° 1502519, le brevet belge n° 690501, le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3878072, le chlore et l'hydroxyde de métal alcalin qui sont formés dans la cellule compartimentée réagissent ensuite l'un sur l'autre hors des compartiments anodique et cathodique pour conduire au chlorate dont la formation est évitée dans l'électrolyse.

Par exemple encore, dans le procédé décrit dans le brevet français n° 2249973, la production de chlorate exige une pluralité de cellules électrolytiques, d'abord une cellule compartimentée, destinée à assurer la production visée de chlore gazeux et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, ensuite une cellule non compartimentée à laquelle est destiné l'anolyte de la première cellule et qui constitue en tou-

tes circonstances l'élément essentiel et indispensable pour assurer la production de chlorate.

Comme signalé plus haut et comme il est reconnu de façon constante, le recours à la présence de chrome hexavalent dans l'électrolyse de chlorure en chlorate en cellule non compartimentée telle que la seconde cellule du procédé décrit dans le brevet français n° 2249973 déjà cité, est un mal nécessaire pour que le rendement électrolytique ait une valeur acceptable. Mais le chrome et donc ses inconvénients se retrouvent aussi dans les procédés tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français n° 1502519 et le brevet belge n° 690501 déjà cités, qui comprennent l'usage d'une cellule compartimentée.

Le procédé décrit dans le brevet français n° 2249973 présente l'inconvénient supplémentaire d'exiger que la solution de chlorate produite dans la seconde cellule soit traitée pour en séparer le chlorure avant de pouvoir isoler le chlorate. C'est le même inconvénient que dans le procédé décrit dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3878072 déjà cité, quand, pour assurer une productivité satisfaisante en chlorate, la concentration de l'anolyte en chlorure est augmentée.

Enfin, dans aucun des procédés connus de fabrication de chlorate qui mettent en jeu une cellule compartimentée ladite cellule n'assure seule la production de chlorate.

C'est à quoi parvient par contre le procédé de la présente invention qui n'a pas les inconvénients qui naissent par exemple de l'usage du chrome hexavalent, d'un choix particulier d'électrode, ou de la séparation du chlorure préalablement à celle du chlorate. De plus le procédé selon l'invention ne lie la production de chlorate à aucune autre fabrication.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de chlorate de métal alcalin dont une étape est l'électrolyse en milieu aqueux du chlorure dudit métal dans le compartiment anodique d'une cellule d'électrolyse de type "chlore-soude" compartimentée de part et d'autre d'une membrane unique de type cationique à perméabilité sélective en un compartiment anodique et en un compartiment cathodique qui contient une solution aqueuse d'hydroxyde dudit métal alcalin et dans lequel est produit l'hydrogène, caractérisé en ce que la fabrication du chlorate est assurée en une étape unique par ladite électrolyse en électrolysant à un pH de valeur comprise entre environ 6,2 et environ 6,6, une solution aqueuse du chlorure contenant, par litre, une quantité dudit chlorure comprise entre environ 100 g. et environ 200 g. et une quantité dudit chlorate telle que le chlorate fabriqué soit isolable à partir de la solution aqueuse de chlorure électrolysée, directement par cristallisation.

Dans le procédé de l'invention ainsi défini :

– le pH de la solution aqueuse du chlorure de métal alcalin dans le compartiment anodique, ou pH de l'anolyte, a une valeur comprise de préférence entre environ 6,3 et environ 6,5.

– l'anolyte contient de préférence une quantité dudit chlorure comprise entre environ 120 g./l. et environ 150 g./l.

– la quantité de chlorate présente avec le chlorure de façon à ce que le chlorate fabriqué soit isolable directement par cristallisation à partir de la solution aqueuse de chlorure électrolysée, est aisément déterminable à partir des diagrammes de cristallisation connus des systèmes eau-chlorure-chlorate. Cette quantité est par exemple comprise entre environ 400 g. et environ 600 g. par litre d'anolyte.

– l'hydrogène est produit à l'état pratiquement pur avec un rendement pratiquement égal à 100%.

– la valeur du pH de l'anolyte est aisément réglé par transfert dans le compartiment anodique des ions OH⁻ produits dans le compartiment cathodique. Ce réglage peut être réalisé par exemple à l'aide d'une pompe de débit asservi à la valeur désirée pour ledit pH.

– par cellule d'électrolyse de type "chlore-soude" on désigne comme déjà dit une cellule d'électrolyse compartimentée connue pour convenir à la fabrication de chlore gazeux et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par électrolyse en milieu aqueux du chlorure de sodium.

– de manière connue pour l'électrolyse "chlore-soude" :

- le corps de la cellule est fait d'un matériau classique comme l'acier, le béton, revêtu par exemple d'un caoutchouc ou d'une matière plastique appropriée, ou fait en chlorure de polyvinyle, polypropylène, polytétrafluoréthylène, résine, de préférence chargés, renforcés,

- la cathode est faite le plus souvent d'acier ou d'un métal noble comme le platine qui peut être déposé par exemple sur de l'acier,

- l'anode peut être constituée par exemple d'un métal noble comme le platine ou d'oxyde de ruthénium sur un support conducteur en métal comme le titane,

- la membrane est choisie parmi les nombreuses variétés accessibles et disponibles ordinairement sous forme de plaques minces et plates, constituées par exemple d'un copolymère hydroxylé d'un hydrocarbure perfluoré et de perfluorovinyl-éther sulfoné, comme un copolymère de tétrafluoréthylène ou l'hexafluoropropylène avec le perfluoro (2-(éther de 2-fluorosulfonyl éthoxy)-propyl-vinyle), un polymère d'éthylène-propylène perfluoré qui est styréné et sulfoné,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

• l'anolyte et le catholyte sont uniformes, c'est-à-dire que chacun d'eux respectivement est le même dans l'espace qu'il occupe, pour ce qui est en particulier de son pH, de sa température et de sa composition ; le catholyte est uniforme grâce normalement à l'agitation provoquée dans le compartiment cathodique par le dégagement d'hydrogène ; l'anolyte est uniforme grâce à l'agitation assurée par sa mise en circulation forcée, normalement à l'aide d'une pompe ; le caractère stationnaire de la composition des deux électrolytes uniformes, c'est-à-dire une composition de chacun des deux électrolytes stable, constante dans le temps, peut être assuré en faisant entrer continuellement et simultanément le chlorure en solution aqueuse dans le compartiment anodique et de l'eau dans le compartiment cathodique en quantités telles de chlorure et d'eau qu'elles égalent chacune les quantités de chlorure et d'eau qui, en l'état ou sous forme combinée, sortent continuellement et définitivement de la cellule d'électrolyse.

Le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3878072 et le brevet français n° 2249973, par exemple, donnent des précisions sur la cellule compartimentée et sur les membranes.

- la température de l'anolyte ou du catholyte peut être comprise entre environ 30°C et la température d'ébullition de chacun d'eux.

- seuls sont produits le chlorate et l'hydrogène selon la réaction globale : $\text{MeCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeClO}_3 + 3\text{H}_2$, dans laquelle Me désigne un métal alcalin.

- les seuls sous-produits formés sont de l'oxygène et du chlore dans le compartiment anodique, en faible quantité pour l'oxygène et en plus faible quantité encore pour le chlore. Le débit gazeux cumulé d'oxygène et de chlore représente moins de 5%, généralement moins de 3% du débit gazeux d'hydrogène sortant du compartiment cathodique. S'il en est besoin, le peu de chlore ainsi présent dans l'oxygène peut être facilement recyclé à la cellule après avoir été séparé de l'oxygène par action d'hydroxyde du métal alcalin et on peut utiliser dans ce but de l'hydroxyde de métal alcalin du compartiment cathodique.

Ce qui a été dit du procédé selon l'invention pour la fabrication du chlorate à partir du chlorure est directement transposable à la fabrication du perchlorate à partir de chlorate une fois précisé que dans ce dernier cas seuls sont produits le perchlorate et l'hydrogène selon la réaction globale $\text{MeClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeClO}_4 + \text{H}_2$, dans laquelle Me désigne un métal alcalin, que le pH de l'anolyte est compris entre environ 6 et environ 10 et que la quantité de perchlorate présente avec le chlorate dans l'anolyte pour que le perchlorate fabri-

qué soit isolable directement par cristallisation à partir de la solution aqueuse de chlorate électrolysée, est le plus souvent comprise entre environ 1000 g. et environ 1200 g. par litre d'anolyte.

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

Exemple 1 :

Dans une cellule d'électrolyse en polytétrafluoréthylène qui est compartimentée en un compartiment anodique et en un compartiment cathodique de part et d'autre d'une membrane de type cationique à perméabilité sélective Nafion 117® de la société Du Pont, l'anode est constituée de titane et d'un revêtement de celui-ci à base d'oxyde de ruthénium, et la cathode est en acier.

Chacune des électrodes a une surface égale à 0,5 dm².

Le catholyte est constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la température est égale à 63°C et qui contient en poids 20% d'hydroxyde de sodium.

L'anolyte est constitué d'une solution aqueuse de chlorure de sodium dont la température est égale à 63°C et qui contient, par litre, 150 g. de chlorure de sodium et 500 g. de chlorate de sodium avant électrolyse.

On procède dans le compartiment anodique à l'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium en appliquant aux bornes des électrodes une intensité de courant égale à 10 Ampères.

Du côté cathodique, l'agitation du catholyte par le dégagement d'hydrogène suffit à en assurer l'uniformité.

Du côté anodique, l'uniformité de l'anolyte est assurée par sa mise en circulation forcée au moyen d'une pompe et au débit, dans le cas du présent exemple, de 70 l./h.

Le pH de l'anolyte est réglé à la valeur 6,3-6,4 par apport d'ions OH⁻ assuré par le passage à l'aide d'une pompe de la quantité nécessaire de catholyte du compartiment cathodique au compartiment anodique.

L'électrolyse est poursuivie jusqu'à ce que l'anolyte ne contienne plus que 120 g./l. de chlorure de sodium.

Le chlorate de sodium est ainsi produit avec un rendement anodique égal à 87,3% calculé à partir de la quantité d'oxygène sous-produit à l'anode.

Exemple 2 :

L'exemple 1 est répété avec cette fois une membrane Nafion 902® de la société Du Pont, une température de l'anolyte égale à 71°C et un débit de recirculation dudit anolyte égal à 160 l./h.

Le chlorate de sodium est alors obtenu avec un rendement électrolytique anodique élevé, égal à 93%

calculé à partir de la quantité d'oxygène sous produit à l'anode, et atteint sans avoir nullement recours au chrome hexavalent.

Revendications

1. Procédé de fabrication de chlorate de métal alcalin dont une étape est l'électrolyse en milieu aqueux du chlorure dudit métal dans le compartiment anodique d'une cellule d'électrolyse "chlore-soude" compartimentée de part et d'autre d'une membrane unique de type cationique à perméabilité sélective en un compartiment anodique et en un compartiment cathodique qui contient une solution aqueuse d'hydroxyde dudit métal alcalin et dans lequel est produit l'hydrogène, caractérisé en ce que la fabrication du chlorate est assurée en une étape unique par ladite électrolyse en électrolysant à un pH de valeur comprise entre 6,2 et 6,6, une solution aqueuse du chlorure contenant, par litre, une quantité dudit chlorure comprise entre 100 g. et 200 g. et une quantité dudit chlorate telle que le chlorate fabriqué soit isolable à partir de la solution aqueuse de chlorure électrolysée, directement par cristallisation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse du chlorure de métal alcalin contient, par litre, 120 g. à 150 g. dudit chlorure.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le pH de la solution aqueuse du chlorure de métal alcalin a une valeur comprise entre 6,3 et 6,5.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la valeur du pH de la solution aqueuse du chlorure de métal alcalin est réglé par transfert dans le compartiment anodique des ions OH⁻ produits dans le compartiment cathodique.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 42 0512

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	EXTENDED ABSTRACTS, FALL MEETING, Honolulu, Hawaii, 18-23 octobre 1987, vol. 87-2, pages 1629-1630, abstract no. 1177; A. TASAKA et al.: "Apparent activation energies for electrochemical chlorate-formation reaction on DSA-type electrode" * Page 1629, colonne de gauche, lignes 13-32, colonne de droite, lignes 1-6 *	1,2	C 25 B 1/26 C 25 B 1/28
D,Y	US-A-3 878 072 (HOOKER CHEMICALS) * Colonne 4, lignes 45-53 *	1,2	
A	US-A-4 627 899 (G.R. SMITH)		
			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 12-03-1991	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		I : 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)