

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 466 266 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **91201753.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C25B 9/04, C25B 9/00**

(22) Date de dépôt: **05.07.91**

(30) Priorité: **12.07.90 BE 9000714**

(43) Date de publication de la demande:
15.01.92 Bulletin 92/03

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

(71) Demandeur: **SOLVAY**
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles(BE)

(72) Inventeur: **Muret, Frédéric**
Chaussée de Waterloo, 1000A
B-1180 Bruxelles(BE)

(74) Mandataire: **Anthoine, Paul et al**
SOLVAY Département de la Propriété
Industrielle 310, rue de Ransbeek
B-1120 Bruxelles(BE)

(54) **Electrolyseur comprenant au moins deux cellules d'électrolyse élémentaires couplées en série électrique le long d'une paroi verticale commune.**

(57) Electrolyseur comprenant au moins deux cellules d'électrolyse élémentaires (1), couplées en série électrique le long d'une paroi verticale commune (6) qui comprend deux plaques métalliques verticales (10, 11), disposées de part et d'autre d'un cadre périphérique (12) de manière à délimiter une chambre verticale (16). L'une des plaques (10) porte une

anode (13) d'une des cellules et l'autre plaque (11) porte une cathode (14) de l'autre cellule. La chambre (16) contient une masse métallique dont la température de fusion est inférieure à la température régnant dans ladite chambre pendant le fonctionnement de l'électrolyseur. L'électrolyseur convient pour la production électrolytique de chlorate de sodium.

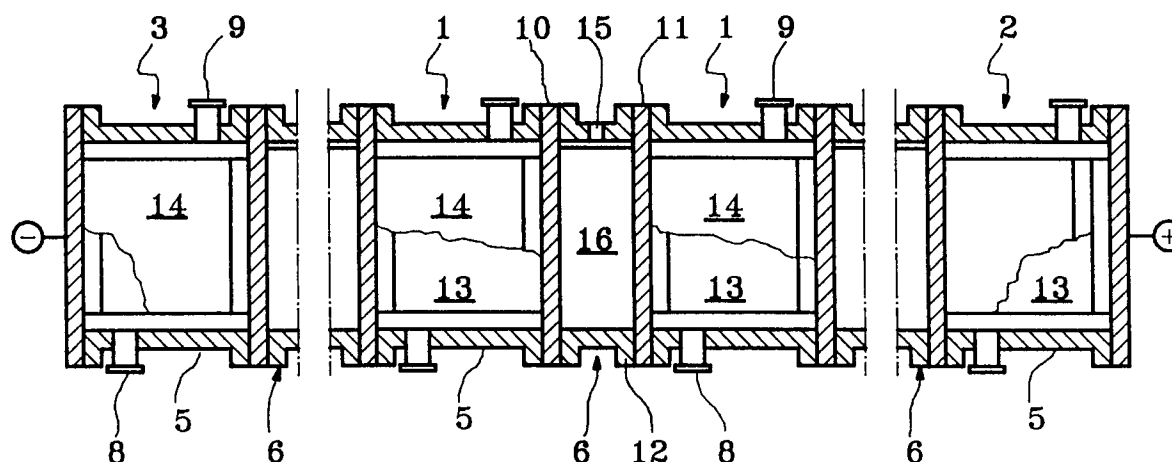


FIG. 1

L'invention concerne les électrolyseurs du type série, comprenant une succession de cellules d'électrolyse élémentaires couplées électriquement en série.

Elle concerne plus particulièrement un électrolyseur dans lequel deux cellules élémentaires successives comprennent une paroi verticale métallique commune qui assure la liaison électrique entre les cellules.

Dans les électrolyseurs connus de ce type, la paroi verticale commune des deux cellules porte généralement, sur une face, une anode d'une des cellules et, sur l'autre face, une cathode de l'autre cellule. A cet effet, la paroi commune est habituellement constituée de deux plaques en métaux différents, solidarisées l'une à l'autre, par exemple par soudage. Dans le cas d'électrolyseurs utilisés pour l'électrolyse de l'eau ou de solutions aqueuses, la plaque portant l'anode est généralement en titane, l'autre plaque étant en fer, en acier, en nickel ou en un alliage de ces métaux. La présence d'une plaque en titane associée à une plaque en métal différent peut conduire à des difficultés dans l'exploitation de l'électrolyseur. Ces difficultés sont liées à la génération d'hydrogène atomique sur la cathode au cours de l'électrolyse; une partie de l'hydrogène atomique migre à travers les plaques de la paroi commune et forme de l'hydrure de titane au sein de la plaque de titane, ce qui a pour résultat de fragiliser celle-ci. Par ailleurs, de l'hydrogène moléculaire risque de se former à la jonction des plaques de la paroi métallique, conduisant à des tensions mécaniques internes susceptibles de fissurer les plaques ou de rompre localement le joint de soudure assurant leur jonction.

Pour remédier à cet inconvénient, on a proposé d'interposer entre la plaque en titane et la plaque en fer, acier ou nickel, une feuille en un matériau barrière ayant la propriété de s'opposer à une migration de l'hydrogène atomique jusqu'à la plaque en titane. Pour le matériau barrière, on propose le tungstène, le zinc, le bore, le silicium, le cadmium, le carbone, le germanium et l'aluminium (brevet BE-A-815411). Bien qu'elle remédie à la formation d'hydrure de titane, cette solution n'évite pas la formation de poches d'hydrogène moléculaire à la jonction de la plaque cathodique et de la feuille en matériau barrière.

On a aussi songé à maintenir un écartement entre les deux plaques de la paroi verticale, de manière à ménager une chambre verticale pour l'évacuation de l'hydrogène après sa migration à travers la plaque portant la cathode (brevet US-A-4088551). Dans cet assemblage connu la liaison électrique entre les deux plaques de la paroi verticale commune aux deux cellules est assurée au moyen de plots métalliques répartis à intervalles sur la superficie des plaques. Dans le brevet GB-A-

2027053, on propose une solution similaire, la chambre délimitée entre les deux plaques étant remplie d'un matériau conducteur poreux, par exemple un matériau cellulaire polymérique chargé de particules métalliques. Dans ces électrolyseurs connus, la connexion électrique entre les deux plaques n'est pas homogène, et elle présente par ailleurs une résistance électrique non négligeable, du fait qu'elle n'est réalisée que sur une partie de la surface des plaques.

L'invention remédie aux inconvénients précités des électrolyseurs connus, en fournissant le moyen de réaliser une paroi métallique commune à deux cellules d'électrolyse consécutives, qui concilie une faible résistance électrique et un échappement efficace d'un gaz migrant à l'intérieur de la paroi.

En conséquence, l'invention concerne un électrolyseur comprenant au moins deux cellules d'électrolyse élémentaires couplées en série électrique le long d'une paroi verticale commune qui comprend deux plaques métalliques verticales, disposées vis-à-vis l'une de l'autre en formant entre elles une chambre verticale, l'une des plaques portant une anode d'une des cellules et l'autre plaque portant une cathode de l'autre cellule; selon l'invention, la chambre contient une masse métallique dont la température de fusion est inférieure à la température régnant dans ladite chambre pendant le fonctionnement de l'électrolyseur.

Dans l'électrolyseur selon l'invention, les deux cellules sont contiguës. L'une des plaques constitue un élément de paroi d'une des deux cellules et porte une anode de cette cellule, et l'autre plaque constitue un élément de paroi de l'autre cellule dont elle porte une cathode. Les plaques peuvent constituer ces électrodes ou servir de supports d'électrodes, comme c'est par exemple le cas des cellules décrites dans le brevet US-A-4088551. Les plaques sont réalisées en un matériau conducteur de l'électricité, susceptible de résister aux conditions mécaniques, thermiques et chimiques régnant normalement dans les cellules pendant l'exploitation de l'électrolyseur. Par exemple, dans le cas d'un électrolyseur destiné à l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium, la plaque portant l'anode peut être réalisée en un métal filmogène sélectionné parmi le titane, le tantale, le niobium, le zirconium et le tungstène et la plaque portant la cathode peut être réalisée en une matière sélectionnée parmi le fer, le nickel, le cobalt et les alliages de ces métaux. Dans le cas où la plaque en métal filmogène constitue une partie au moins de l'anode, cette plaque est recouverte, sur une partie au moins de sa face située dans la cellule, d'un revêtement conducteur de l'électricité, présentant une faible surtension à l'oxydation des ions chlorure. Ce revêtement peut par exemple être sélectionné parmi les métaux du groupe du

platine (platine, ruthénium, rhodium, palladium, iridium, osmium), les alliages de ces métaux et leurs oxydes; il peut avantageusement être formé de cristaux mixtes d'oxyde de métal du groupe du platine et d'oxyde de métal filmogène tel que décrit plus haut. Il est par ailleurs recommandé de revêtir d'une pellicule de nickel la face de la plaque en métal filmogène, qui est située à l'intérieur de la chambre verticale. Cette pellicule de nickel peut être obtenue par toute technique adéquate de nickelage. Elle a pour fonction d'améliorer le mouillage de la plaque par la masse métallique fondue.

Les deux plaques de la paroi commune aux deux cellules sont disposées en regard l'une de l'autre, de part et d'autre d'un cadre périphérique, de manière à délimiter une chambre verticale. L'assemblage du cadre et des plaques doit être hermétique, de manière que la chambre puisse retenir une masse liquide pendant le fonctionnement normal de l'électrolyseur. A cet effet, on peut utiliser un cadre en un matériau élastique, que l'on comprime entre les deux plaques, ou un cadre rigide, par exemple en métal ou en matériau polymérique, que l'on insère entre les deux plaques, avec interposition de joints d'étanchéité ou que l'on soude ou colle hermétiquement aux deux plaques. Il convient par ailleurs de ménager au moins une ouverture dans la zone supérieure de la chambre pour permettre l'échappement d'hydrogène gazeux hors de la chambre. Cette ouverture, peut être ménagée à travers le cadre.

Selon l'invention, la chambre entre les deux plaques contient une masse métallique dont le point de fusion est inférieur à la température qui règne normalement dans ladite chambre pendant le fonctionnement normal de l'électrolyseur. Le choix de la masse métallique va dépendre de la température de fonctionnement normal de l'électrolyseur et, par voie de conséquence, du procédé d'électrolyse mis en oeuvre. Dans le cas d'un électrolyseur destiné à l'électrolyse de l'eau ou de solutions aqueuses, on choisit une masse métallique dont la température de fusion est inférieure à 100 °C, par exemple du mercure.

Pendant le fonctionnement normal de l'électrolyseur, la masse métallique assure le transfert du courant électrique à travers la paroi commune aux deux cellules. Par ailleurs, étant portée à une température supérieure à sa température de fusion, elle se liquéfie; l'hydrogène qui migre à travers la paroi et atteint la chambre peut ainsi s'échapper de celle-ci en traversant la masse métallique liquide.

Dans une forme de réalisation particulière de l'électrolyseur selon l'invention, la masse métallique a une température de fusion qui est supérieure à la température ambiante, par exemple supérieure à 25 °C. Cette forme de réalisation présente ainsi la particularité que la masse métallique est solide à

la température ambiante et liquide à la température de fonctionnement normal de l'électrolyseur. Cette forme de réalisation de l'invention présente l'avantage de faciliter le montage et le démontage de l'électrolyseur. Des exemples de masses métalliques utilisables dans cette forme de réalisation de l'invention sont l'alliage binaire eutectique de rubidium (68,0 % en poids) et de potassium (32,0 % en poids) (température de fusion : 33 °C); l'alliage quaternaire eutectique de bismuth (49,5 % en poids), de plomb (17,6 % en poids), d'étain (11,6 % en poids) et d'indium (21,3 % en poids) (température de fusion : 58,2 °C); l'alliage ternaire eutectique d'indium (51,0 % en poids), de bismuth (32,5 % en poids), et d'étain (16,5 % en poids) (température de fusion : 60,5 °C); l'alliage de Wood [alliage quaternaire de bismuth (50,0 % en poids), de plomb (25,0 % en poids), d'étain (12,5 % en poids) et de cadmium (12,5 % en poids) (température de fusion : 70 °C)]; l'alliage binaire eutectique d'indium (67 % en poids) et de bismuth (33 % en poids) (température de fusion : 70 °C) et l'alliage ternaire de bismuth (51,6 % en poids), de plomb (40,2 % en poids) et de cadmium (8,2 % en poids) (température de fusion : 91,5 °C). On trouve dans la littérature technique d'autres exemples d'alliages métalliques utilisables dans l'électrolyseur selon l'invention (Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Ed., The Chemical Rubber Co., 1971, page F-18, "Low melting point alloys").

L'électrolyseur selon l'invention est spécialement adapté aux procédés d'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium mettant en oeuvre des températures voisines de 100 °C, par exemple comprises entre 80 et 120 °C. L'invention trouve dès lors une application avantageuse dans la construction des électrolyseurs destinés à la production de solutions aqueuses de chlorate de sodium par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. Elle trouve une autre application intéressante dans la construction des électrolyseurs à diaphragmes ou à membranes sélectivement perméables aux cations, utilisés pour la production de chlore et de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

Des particularités et détails de l'invention vont apparaître au cours de la description suivantes des dessins annexés, qui représentent une forme de réalisation particulière de l'électrolyseur selon l'invention.

La figure 1 montre, en section longitudinale verticale avec arrachements partiels, une forme de réalisation particulière de l'électrolyseur selon l'invention.

La figure 2 montre en plan, à plus grande échelle, un détail de l'électrolyseur de la figure 1;

La figure 3 est une coupe selon le plan III-III de

la figure 2.

Dans ces figures, les mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

L'électrolyseur représenté à la figure 1 est conçu pour la fabrication de solutions aqueuses de chlorate de sodium par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. Il comprend des cellules élémentaires 1 juxtaposées entre deux cellules élémentaires d'extrémité 2 et 3. Les cellules 1 comprennent une chambre d'électrolyse délimitée par une paroi latérale horizontale 5 de section rectangulaire et deux parois d'extrémité 6 qui sont communes à deux cellules contiguës. Les deux cellules d'extrémité 2 et 3 comprennent également une paroi latérale horizontale 5, une paroi d'extrémité 6 interposée entre elle et la cellule 1 contiguë et une paroi d'extrémité 7 reliée à une source de courant continu, non représentée. Deux tubulures 8 et 9, en communication avec la chambre d'électrolyse, sont destinées à être raccordées, l'une à un collecteur général d'admission d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, l'autre à un collecteur général d'évacuation des produits de l'électrolyse.

Les figures 2 et 3 montrent à plus grande échelle, la paroi d'extrémité 6 commune à deux cellules contiguës. La paroi 6 comprend deux plaques verticales métalliques 10 et 11 disposées vis-à-vis l'une de l'autre, de part et d'autre d'un cadre périphérique 12. La plaque 10 est en titane et porte une anode constituée d'une série de tôles verticales 13 soudées transversalement à la plaque 10. Les tôles 13 sont en titane et portent un revêtement formé de cristaux mixtes d'oxyde de ruthénium et d'oxyde de titane. La plaque 11 est en acier et porte une cathode constituée d'une série de tôles verticales 14 en acier, soudées à la plaque 11. Le cadre 12 est en acier et il est percé d'une série d'ouvertures 15 dans sa partie supérieure. Les plaques 10 et 11 sont fixées de manière étanche au cadre 12, de manière à former une chambre étanche 16. Les plaques 10 et 11 sont par ailleurs fixées de manière étanche aux parois latérales 5 de deux cellules contiguës. La fixation des plaques 10 et 11 au cadre 12 et aux parois latérales 5 peut être réalisée par soudage. On préfère utiliser un assemblage par boulons et écrous, qui présente l'avantage de faciliter le montage et le démontage de l'électrolyseur.

La paroi d'extrémité 7 de la cellule 2 est une plaque en titane, identique à la plaque 10 de la paroi commune 6 et, comme elle, elle porte une anode constituée d'une série de tôles verticales 13 en titane portant un revêtement d'oxyde de titane et d'oxyde de ruthénium. La paroi d'extrémité 7 de la cellule 3 est une plaque en acier, identique à la plaque 11 de la paroi commune 6 et, comme elle, elle porte une cathode constituée de tôles verticales

en acier 14. La fixation des plaques 7 à la paroi 5 des cellules 2 et 3 est similaire à celle des plaques 10 et 11.

Dans chacune des cellules 1, 2 et 3, les tôles d'anodes 10 alternent avec les tôles de cathodes 11.

Conformément à l'invention, la chambre 16 de la paroi commune 6 contient un alliage métallique de bismuth (50,0 % en poids), de plomb (25,0 % en poids), d'étain (12,5 % en poids) et de cadmium (12,5 % en poids) (alliage de Wood), dont la température de fusion est d'environ 70 °C. L'alliage remplit la quasi totalité de la chambre 16. Un léger interstice 17 doit toutefois être prévu au-dessus de l'alliage, pour permettre la dilatation de celui-ci pendant le fonctionnement de l'électrolyseur.

Pour construire la paroi 6, il suffit d'assembler les plaques 10 et 11 au cadre 12, puis de verser dans la chambre 16, via les ouvertures 15, l'alliage préalablement chauffé à une température supérieure à sa température de fusion. Pendant l'assemblage subséquent de l'électrolyseur, l'alliage se trouve à l'état solide dans la chambre 16.

Pendant le fonctionnement de l'électrolyseur représenté aux figures, on introduit une solution aqueuse de chlorure de sodium dans les cellules d'électrolyse, par les tubulures 8 et on relie les parois extrémités 7 aux bornes d'une source de courant continu, non représentée. La solution de chlorure de sodium subit une électrolyse dans les cellules d'électrolyse et on recueille par les tubulures 9 une solution aqueuse de chlorate de sodium et de l'hydrogène généré sur les tôles 14 des cathodes. Sous l'effet de la chaleur dégagée pendant l'électrolyse, la masse métallique contenue dans les chambres 16 fond. Si de l'hydrogène atomique diffuse à travers la plaque 11 jusque dans la chambre 16, il barbotte à travers la masse métallique liquide qui s'y trouve et s'échappe par les ouvertures 15. La masse métallique liquide des chambres 16 assure par ailleurs la circulation du courant électrique entre les cellules contiguës.

Revendications

1. Electrolyseur comprenant au moins deux cellules d'électrolyse élémentaires (1), couplées en série électrique le long d'une paroi verticale commune (6) qui comprend deux plaques métalliques verticales (10, 11), disposées vis-à-vis l'une de l'autre de part et d'autre d'un cadre périphérique (12) de manière à délimiter une chambre verticale (16), l'une des plaques (10) portant une anode (13) d'une des cellules et l'autre plaque (11) portant une cathode (14) de l'autre cellule, caractérisé en ce que la chambre (16) contient une masse métallique dont la température de fusion est inférieure à la tem-

pérature régnant dans ladite chambre (16) pendant le fonctionnement de l'électrolyseur.

2. Electrolyseur selon la revendication 1, caracté-
risé en ce que des ouvertures (15) sont prati-
quées dans la partie supérieure du cadre (12). 5
3. Electrolyseur selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que le cadre (12) est rigide
et est fixé aux plaques (10, 11) au moyen d'un 10
assemblage par boulons et écrous.
4. Electrolyseur selon l'une quelconque des re-
vendications 1 à 3, caractérisé en ce que la
température de fusion de la masse métallique 15
est comprise entre 25 et 100 ° C.
5. Electrolyseur selon la revendication 4, caracté-
risé en ce que la masse métallique est un
alliage de bismuth (50,0 % en poids), de 20
plomb (25,0 % en poids), d'étain (12,5 % en
poids) et de cadmium (12,5 % en poids).
6. Electrolyseur selon la revendication 4, caracté-
risé en ce que la masse métallique est un 25
alliage binaire eutectique d'indium et de bi-
smuth.
7. Electrolyseur selon l'une quelconque des re-
vendications 1 à 6, caractérisé en ce que la 30
plaque (10) portant l'anode (13) est en titane et
la plaque (11) portant la cathode (14) est en
une matière sélectionnée parmi le fer, le nic-
kel, le cobalt et les alliages de ces métaux. 35
8. Electrolyseur selon l'une quelconque des re-
vendications 1 à 7, caractérisé en ce que
l'anode (13) et la cathode (14) sont constituées
de tôles verticales fixées transversalement aux 40
plaques (10, 11).
9. Electrolyseur selon l'une quelconque des re-
vendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est
destiné à l'électrolyse de solutions aqueuses. 45
10. Electrolyseur selon la revendication 9, caracté-
risé en ce qu'il est destiné à la production de
solutions aqueuses de chlorate de sodium par
électrolyse de solutions aqueuses de chlorure 50
de sodium.

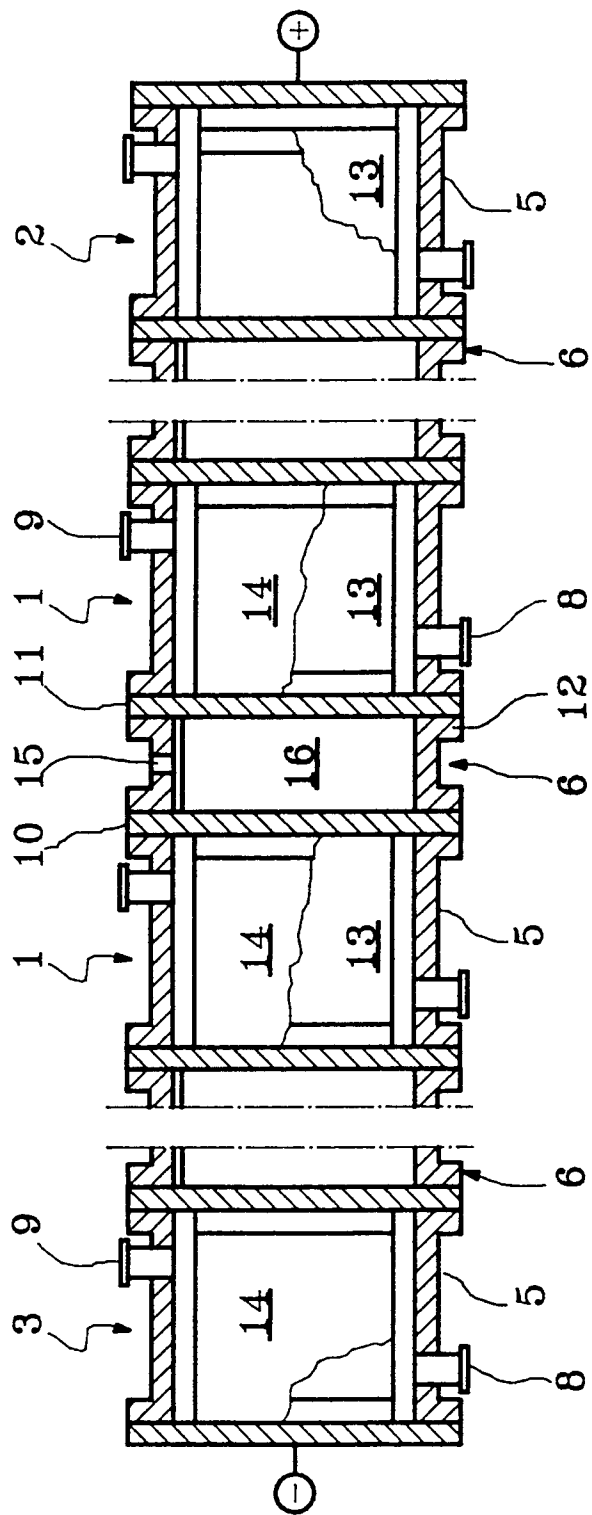


FIG. 1

FIG. 3

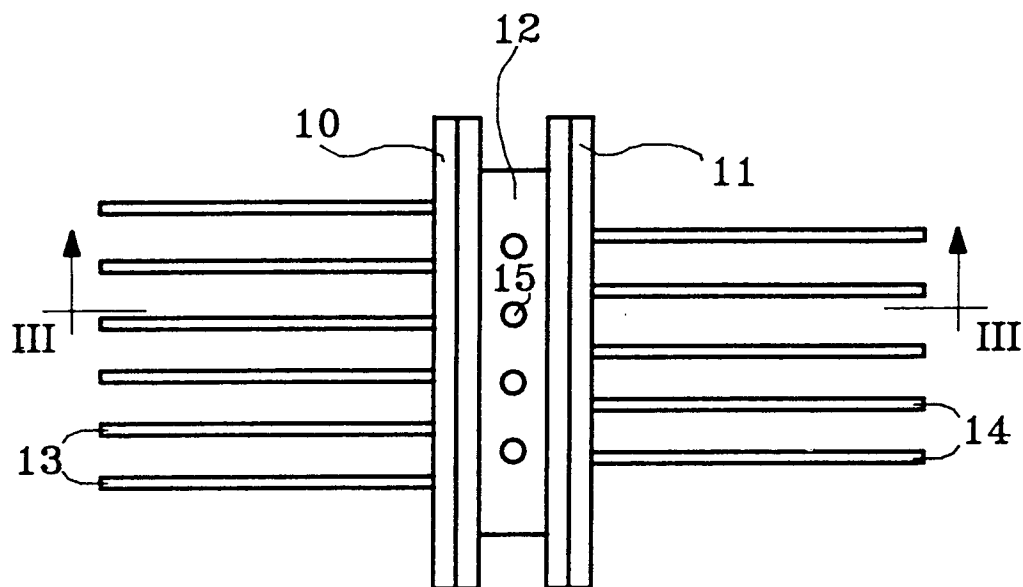
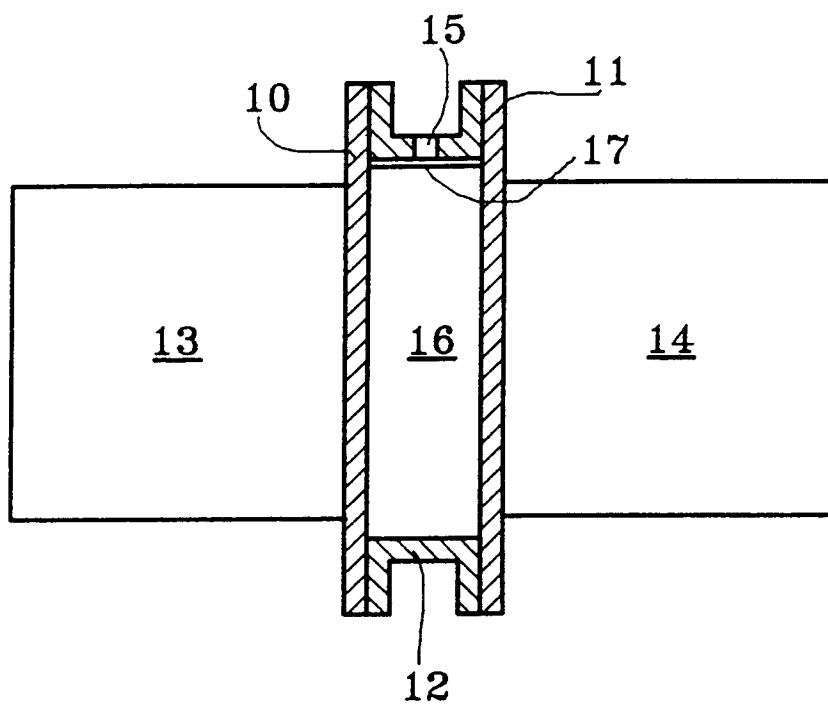


FIG. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 91 20 1753

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	CA-A-1 231 918 (C.I.L. INC.) * Revendication * - - -	1	C 25 B 9/04 C 25 B 9/00
A	FR-A-2 434 215 (ELECTRICITE DE FRANCE) * Page 2, lignes 17-40; page 3, tableau 1 * - - -	1	
D,A	US-A-4 088 551 (C.W. RAETZCH) * Colonne 8; revendications 1,2; figures 5,6 * - - - - -	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 25 B 9
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 25 octobre 91	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			